

Универзитет у Београду  
Факултет за физичку хемију

Ана С. Доброта

Теоријска анализа функционализације  
графена за примене у конверзији и  
складиштењу енергије

Докторска дисертација

Београд, 2017.

University of Belgrade  
Faculty of Physical Chemistry

Ana S. Dobrota

Theoretical analysis of graphene  
functionalization for energy conversion and  
storage applications

Doctoral dissertation

Belgrade, 2017.

Ментор:

др Игор Пашти, ванредни професор Факултета за физичку хемију  
Универзитета у Београду

Чланови комисије:

- 1) др Славко Ментус, редовни професор у пензији Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду и редовни члан Српске академије наука и уметности;
- 2) др Милена Петковић, ванредни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду;
- 3) др Биљана Шљукић Паунковић, доцент Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду;
- 4) др Владимир Панић, научни саветник Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду.

Датум одбране: \_\_\_\_\_



Овај рад урађен је на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Средства за израду рада обезбеђена су од стране пројеката ИИИИ45014, финансираног од стране Министарства за образовање, науку и технолошки развој Републике Србије, као и *NATO Emerging Security Challenges Division, SPS Programme DURAPEM - Novel materials for durable proton exchange membrane fuel cells*. Коришћени су и компјутациони ресурси обезбеђени од стране *Swedish National Infrastructure for Computing*, кроз пројекат *Catalysis by metal clusters supported by complex oxide substrates*. Стога посебну захвалност дугујем проф. др Славку Ментусу, редовном члану САНУ и проф. др Наталији Скородумовој, руководиоцима ових пројеката.

Највећу захвалност за успешан ток истраживања изнесеног у овом раду дугујем свом ментору, др Игору Паштију, ванредном професору Факултета за физичку хемију.

Завршетак докторских студија и писање овог текста били би незамисливи без мог верног тима: Марије и Станислава, Мартине, Кате, Кети, Сандре, Невене, Павла, као и драгих колегиница и колега из лаб. 361 и 358. *Хвала!*

## Теоријска анализа функционализације графена за примене у конверзији и складиштењу енергије

### Сажетак

Материјали на бази графена препознати су као одлични кандидати за примене у областима конверзије и складиштења енергије. Док је чист графен хемијски инертан и показује релативно слабу интеракцију са врстама од интереса за електрохемијске примене у овој области, увођење структурних дефеката резултује изменом његове електронске структуре и реактивности. Дизајн материјала погодних својстава за циљане примене један је од дугорочних циљева науке о материјалима. Теоријски прорачуни могу пружити увид у електронску структуру и реактивност материјала и на тај начин проценити могућност његове примене у системима за конверзију и складиштење енергије. У овој тези прорачуни на бази теорије функционала густине коришћени су како би се испитао утицај модификације хемијске и електронске структуре графена на његову реактивност и могућност примене у метал-јонским батеријама (са акцентом на натријум-јонске батерије), за складиштење водоника и електрокатализу реакција издвајања водоника и редукције кисеоника. Модификација својстава постигнута је увођењем кисеоничних група, допаната (B, N, P, S) и моноваканције на графенску раван. Посебна пажња посвећена је оксидацији графена и значају присуства кисеоничних функционалних група на њему, како би теоријски модел био што боља репрезентација реалног материјала. Резултати теоријских прорачуна корелисани су са експерименталним подацима доступним у литератури и дате су опште смернице за дизајн материјала погодних за наведене примене. Утицај корекције на дисперзионе интеракције испитан је као додатни фактор који у неким случајевима може утицати на опште закључке од значаја за споменуте примене.

**Кључне речи:** графен, функционализација површине, реактивност површине, конверзија енергије, електрокатализа

**Научна област:** Физичка хемија

**Ужа научна област:** Физичка хемија материјала, Физичка хемија - квантна хемија, Физичка хемија - Електрохемија

**УДК број:** [531-2-023+544.6](544.4)

# Theoretical analysis of graphene functionalization for energy conversion and storage applications

## Abstract

Graphene-based materials are considered to be very good candidates for energy conversion and storage applications. While pristine graphene is chemically inert and interacts weakly with species of interest for electrochemical applications in this field, introduction of structural defects in graphene alters its electronic structure and reactivity. Design of materials with specific properties for targeted applications is one of the long-term goals of Materials science. Theoretical calculations can provide insights into the electronic structure and reactivity of the materials and help assess the possibility of their application for energy conversion and storage. In this work, density functional theory-based calculations were used to investigate the effect of modification of the chemical and electronic structure of graphene on its reactivity and applicability in metal-ion batteries (emphasis on sodium-ion batteries), hydrogen storage, and electrocatalysis of hydrogen evolution and oxygen reduction reactions. Electronic structure modifications were achieved by introduction of oxygen functional groups, dopants (B, N, P, S) and monovacancies onto the graphene basal plane. Special attention was dedicated to the oxidation of graphene and the importance of the inclusion of the oxygen functional groups in the theoretical model, so that the model would represent the real material in the best way possible. The results of the calculations were linked to the available experimental reports. General guidelines for designing materials suitable for mentioned applications are provided. The influence of dispersion correction on the results and conclusions was additionally investigated, as in some cases it can alter the overall conclusions.

**Keywords:** graphene, surface functionalization, surface reactivity, energy conversion, electrocatalysis

**Scientific field:** Physical chemistry



**Scientific discipline:** Physical chemistry of materials, Physical Chemistry - Quantum chemistry, Physical chemistry - Electrochemistry

**UDC number:** [531-2-023+544.6](544.4)

## САДРЖАЈ



<b>1. УВОД.....</b>	<b>1</b>
1.1. Предмет и циљеви истраживања .....	2
1.2. Материјали и методе истраживања.....	3
1.3. Објављени научни радови .....	3
<b>2. ОПШТИ ДЕО .....</b>	<b>5</b>
2.1. Графен и материјали на бази графена .....	5
2.2. Општи трендови реактивности површина .....	8
2.3. Метал-јонске батерије .....	8
2.4. Електрокатализа .....	10
2.5. Теорија функционала густине.....	13
2.6. Репрезентација физичког система у теоријским прорачунима .....	18
<b>3. ДЕТАЉИ ПРОРАЧУНА НА БАЗИ ТЕОРИЈЕ ФУНКЦИОНАЛА ГУСТИНЕ.....</b>	<b>21</b>
<b>4. ОПШТИ ТРЕНДОВИ РЕАКТИВНОСТИ ГРАФЕНСКЕ РАВНИ.....</b>	<b>27</b>
4.1. Преглед литературе.....	27
4.2. Резултати и дискусија .....	28
4.2.1. Оксидовани графен.....	28
4.2.2. Супституционо допирани графен .....	38
<b>5. ГРАФЕН СА СТРУКТУРНИМ ДЕФЕКТИМА КАО ЕЛЕКТРОДНИ МАТЕРИЈАЛ ЗА МЕТАЛ-ЈОНСКЕ БАТЕРИЈЕ – ТЕОРИЈСКА РАЗМАТРАЊА .....</b>	<b>50</b>
5.1. Преглед литературе.....	50
5.2. Резултати и дискусија .....	53

5.2.1. Интеракција металних јона са идеалним графеном.....	53
5.2.2. Редуковани графен-оксид као електродни материјал за метал-јонске батерије.....	55
5.2.3. Супституционо допирани графен као електродни материјал за метал-јонске батерије .....	61
<b>6. МАТЕРИЈАЛИ НА БАЗИ ГРАФЕНА У ЕЛЕКТРОКАТАЛИЗИ – ТЕОРИЈСКА РАЗМАТРАЊА .....</b>	<b>80</b>
6.1. Преглед литературе.....	80
6.2. Резултати и дискусија .....	86
6.2.1. Производња и складиштење водоника .....	86
6.2.2. Реакција редукције кисеоника.....	89
<b>7. ЗАКЉУЧАК.....</b>	<b>96</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>98</b>
<b>БИОГРАФИЈА .....</b>	<b>107</b>
<b>ПРИЛОЗИ.....</b>	<b>108</b>
<b>Прилог 1 – Пример улазног фајла за програмски пакет Quantum ESPRESSO, за оптимизацију (<math>2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}</math>)R300 ћелије чистог графена, без спинске поларизације и корекције за дисперзионе интеракције.....</b>	<b>108</b>
<b>Прилог 2 – Пример улазног фајла за програмски пакет Quantum ESPRESSO, за оптимизацију ћелије графена допираног фосфором, узимајући у обзир спинску поларизацију и корекцију за дисперзионе интеракције.....</b>	<b>110</b>
<b>Прилог 3 – Пример улазног фајла за програмски пакет VASP, за адсорпцију врсте X на месту типа „шупљина“ на 4x4 ћелији чистог графена, узимајући у обзир спинску поларизацију и D2 корекцију за дисперзионе интеракције .....</b>	<b>112</b>
<b>Прилог 4 – Изјава о ауторству.....</b>	<b>115</b>
<b>Прилог 5 – Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада .....</b>	<b>116</b>
<b>Прилог 6 – Изјава о коришћењу .....</b>	<b>117</b>

## Листа скраћеница

DFT	- теорија функционала густине
DOS	- густина електронских стања
ILDOS	- интегрисана локална густина електронских стања
ORR	- реакција редукције кисеоника
GO	- графен-оксид
rGO	- редуковани графен-оксид
LDA	- апроксимација локалне густине
GGA	- генерализована градијентна апроксимација
PBE	- <i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
MJB	- метал-јонске батерије
LJB	- литијум-јонске батерије
NJB	- натријум-јонске батерије

# 1. УВОД

Пораст светске популације и потражње за енергијом поставио је конверзију и складиштење енергије на место једног од кључних проблема данашњице. У складу са тим, у порасту је и број научних радова који се баве развојем нових материјала за наведене примене. Фосилна горива, која данас задовољавају највећи део светских енергетских потреба, повезују се са загађењем атмосфере и последичним климатским променама. Уз то, њихове резерве су ограничене и већим делом већ потрошене. Као перспективна алтернатива јављају се електрохемијски системи за конверзију и складиштење енергије.

Угљенични материјали наметнули су се као веома повољна опција за примену у електрохемијским изворима енергије услед своје доступности, економске приступачности и еколошке повољности. Неки од њих већ су добро окарактерисани и комерцијализовани у литијум-јонским батеријама и електрохемијским кондензаторима. Ипак, за већину материјала који се тренутно испитују неопходно је додатно побољшање перформанси како би ушли у масовну употребу. Графен се услед својих јединствених особина истиче као посебно добар кандидат за многе примене. Ипак, чист графен је хемијски веома инертан и слабо интерагује са многим врстама од значаја за електрохемијске примене. Наиме, споменути електрохемијски системи базирају се на различитим процесима, од електрокаталитичких реакција и псеудофарадејских процеса, до чисто адсорпционих процеса. Стога је интеракција посматраног материјала са врстама попут металних јона, или интермедијера електрокаталитичких реакција од кључне важности. Међутим, графен у реалним системима садржи различите дефекте, што утиче на електронску структуру и реактивност материјала према врстама од интереса, а тиме и на његова електрохемијска својства. Испитивањем фундаменталних физичко-хемијских процеса одговорних за дате електрохемијске ефекте отвара се могућност дизајнирања материјала жељених својстава за циљане примене. Компјутационе методе показале су се као веома погодан алат за испитивање елементарних корака каталитичких процеса и

кључних особина катализатора и других материјала за примене у конверзији енергије.

### 1.1. Предмет и циљеви истраживања

Предмет овог истраживања је систематско испитивање утицаја присуства дефеката и функционалних група на базалној равни графена на њену реактивност и потенцијалне примене у областима конверзије и складиштења енергије. У складу са претходно изложеном проблематиком, постављени су следећи специфични циљеви:

- формирање структурних модела који најбоље описују реалне материјале на бази графена;
- систематско испитивање електронске структуре чистог графена и графена са структурним дефектима, уз одређивање кључних својстава која одређују њихову реактивност;
- успостављање везе између електронске структуре одабраних модел-површина и адсорпционих трендова одабраних адсорбата на њима;
- теоријско испитивање могућности складиштења металних јона у материјалима на бази графена;
- теоријско испитивање могућности коришћења материјала на бази графена за електрокаталитичке примене - производњу водоника и реакцију редукције кисеоника;
- корелисање резултата теоријских прорачуна са експерименталним запажањима доступним у литератури;
- одређивање смерница за дизајн материјала жељених својстава за циљане примене;
- испитивање утицаја корекције за дисперзионе интеракције на добијене резултате.

## 1.2. Материјали и методе истраживања

У овом раду испитивани су модели материјала на бази графена, који обухватају: (i) чист (идеални) графен, (ii) графен са кисеоничним дефектима у виду епокси и хидроксилне групе, (iii) графен супституционо допиран бором, азотом, фосфором, или сумпором, (iv) оксидовани графен супституционо допиран бором, азотом, фосфором, или сумпором и (v) графенске нанотраке засићене водоником, са азотним функционалним групама.

Испитивање особина материјала на бази графена од значаја за електрохемијске примене у овом раду засновано је на прорачунима на бази теорије функционала густине (енг. *Density Functional Theory*, DFT), у оквиру генерализоване градијентне апроксимације уз коришћење PBE (*Perdew-Burke-Ernzerhof*) [1] потенцијала корелације и измене. Коришћен је PWscf код, део *Quantum ESPRESSO* [2] програмског пакета, који за развој Кон-Шамових (*Kohn, Sham*) орбитала користи равне таласе, а за третирање електрона унутрашњих љуски ултрамеке псеудопотенцијале. Утицај дисперзионих интеракција за одабране системе биће одређен Гримовом (*Grimme*) DFT-D2 корекцијом [3]. Детаљнији увид у употребу ове методе у науци о материјалима дат је у [одељку 2.6](#).

## 1.3. Објављени научни радови

На основу резултата добијених током израде дисертације, до тренутка писања овог текста објављено је пет научних радова:

1. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, N.V. Skorodumova, *Oxidized graphene as an electrode material for rechargeable metal-ion batteries – a DFT point of view*, *Electrochim. Acta* 176 (2015): 1092-1099.
2. D. Chanda, J. Hnát, **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, M.Paidar, K.Bouzek, *The effect of surface modification by reduced graphene oxide on the electrocatalytic activity of nickel towards the hydrogen evolution reaction*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17(40) (2015): 26864-26874.

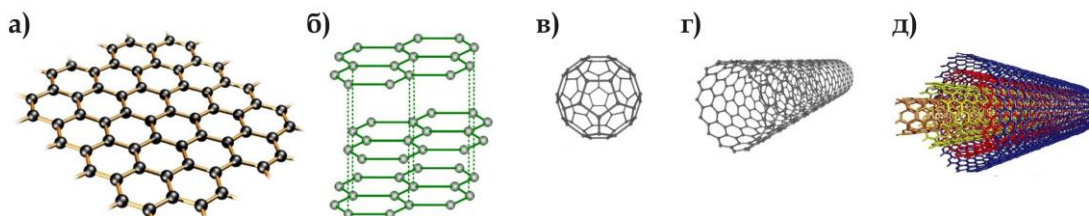
3. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, S.V. Mentus, N.V. Skorodumova, *A general view on the reactivity of the oxygen-functionalized graphene basal plane*, Phys. Chem. Chem. Phys. 18(9) (2016): 6580-6586.
4. **A.S. Dobrota**, I.A. Pašti, S.V. Mentus, N.V. Skorodumova, *A DFT study of the interplay between dopants and oxygen functional groups over the graphene basal plane – implications in energy-related applications*, Phys. Chem. Chem. Phys. 19(12) (2017): 8530-8540.
5. **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.



## 2. ОПШТИ ДЕО

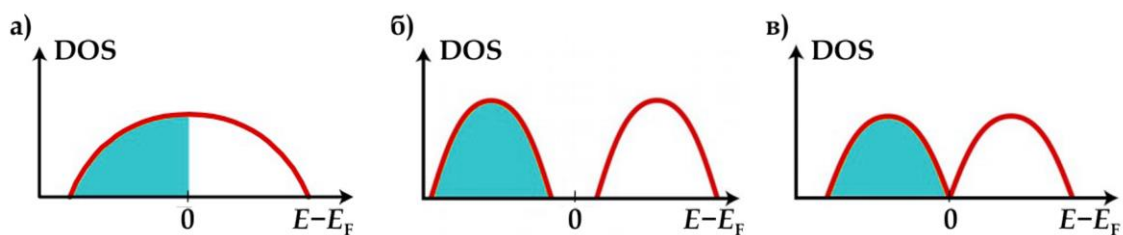
### 2.1. Графен и материјали на бази графена

Познато је да температура топљења танких филмова брзо опада са смањењем дебљине филма, као и да филмови постају нестабилни при дебљини од десетак атомских слојева. Стога је све до 2004. године сматрано да дводимензионални кристали не могу постојати услед своје термодинамичке нестабилности, односно да атомски монослојеви могу егзистирати само у оквиру већих, тродимензионалних структура, у које се могу уградити, на пример, епитаксијалним растом на монокристалу одговарајуће решетке. Монослој угљеникових атома (C), односно раслојени графит, сматран је само „играчка-моделом“ за теоријске прорачуне. Међутим, 2004. године експериментално је добијен графен – монослој угљеникових атома организованих у дводимензионалну хексагоналну кристалну решетку [4]. Угљеникови атоми у графену су  $sp^2$  хибридизовани, што условљава његову планарну структуру, док је трећа  $p$  орбитала нормална на ову раван.  $sp^2$  орбитале суседних C атома формирају  $\sigma$  везе, док преостале орбитале формирају делокализовани  $\pi$  електронски облак графена [5]. Графен је основна градивна јединица осталих угљеничних материјала различитих димензија – фулерена, нанотуба и графита (слика 1), те се може користити као најједноставнији модел за разматрање њихових својстава.



**Слика 1.** Графен (а) и формирање различитих угљеничних (нано)структура из графена: графита (б), фулерена (в), једнослојних (г) и вишеслојних (д) угљеничних нанотуба. Прилагођено из реф. [6].

Графен се услед својих јединствених особина истиче као посебно добар кандидат за многе примене. Графен је полуметал са нултим енергетским процепом, што се одражава специфичним обликом расподеле густина електронских стања (енг. *Density of States, DOS*), **слика 2**, која представља број електронских стања по јединици запремине и јединици енергије. Стога графен показује одличну електричну проводљивост. Његови носиоци наелектрисања понашају се као релативистичке честице, те се боље описују Дираковом (*Dirac*) него Шредингеровом (*Schrödinger*) једначином. Иако електрони у графену нису релативистички, њихово кретање у периодичном потенцијалу графенске решетке доводи до појаве квазичестица (Диракових фермиона без масе) које се описују Дираковом једначином. Оне представљају електроне без масе мировања, односно неутрине са наелектрисањем електрона. Графен се издваја и по аномалном квантном Холовом (*Hall*) ефекту, који представља квантовање Холове кондуктансе дводимензионалних система у јаком магнетном пољу при ниским температурама, а код графена се јавља чак и на собној температури услед слабог расејавања споменутих квазичестица [4,5]. Уз то, графен поседује и високу теоријску специфичну површину од приближно  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [7].



**Слика 2.** Схематски приказ густина електронских стања по енергијама ( $E$ ) у односу на Фермијев (*Fermi*) ниво ( $E_F$ ) у: а) металима, б) полупроводницима и в) графену. Плавом бојом означена је валентна зона, односно попуњена електронска стања.

Графен се може добити микромеханичком ексфолијацијом високо оријентисаног пиролизитичког графита [8], епитаксијалним растом на одговарајућим супстратима [9,10], хемијском депозицијом из парне фазе [11] и

редукцијом графен-оксида (енг. *graphene oxide*, GO) [12]. Помоћу прве три методе добија се графен готово идеалне структуре, док се редукцијом GO добија графен који садржи различите дефекте. Последња метода је финансијски веома повољна јер се GO добија из широко доступног графита [12]. GO је материјал у коме су за графенску раван везане кисеоничне функционалне групе и обично садржи око 30, или више атомских % кисеоника. Услед високог садржаја кисеоника  $\pi$  електронски облак у GO је знатно нарушен, C атоми за које су везане O-групе постају тетраедарски, те се графенска раван набире, док је електрична проводљивост материјала снижена [13]. Редукцијом GO уклања се део кисеоничних група, настаје редуковани GO (енг. *reduced graphene oxide*, rGO) и састав кисеоника пада на 5-8 атомских % [14], услед чега је проводљивост материјала много ближа проводљивости чистог графена. Електронска микроскопија показала је да степен оксидације GO локално варира јер се стварају  $sp^2$  и  $sp^3$  C кластери димензија неколико нанометара [12]. Прецизна структура GO тема је дугогодишњих истраживања и до данас не постоји јединствен модел његове структуре услед комплексности и аморфности материјала, нестехиометријског атомског састава, као и непостојања прецизне аналитичке технике за карактерисање овакве врсте узорака.

Чист графен је хемијски веома инертан услед постојања делокализованог  $\pi$  електронског облака и слабо интерагује са врстама од значаја за електрохемијске примене. Како рад електрохемијских система за конверзију и складиштење енергије почива на електрокаталитичким, псеудофарадејским и адсорпционим процесима, интеракција посматраног материјала са врстама од значаја за ове процесе од кључне је важности. Графен се најчешће производи трећом поменутом методом, па се ретко налази у потпуно чистом стању, већ садржи различите дефекте у виду ваканција, супституционо уведених хетероатома и ковалентно везаних функционалних група – најчешће кисеоничних, или азотних. Кисеоничне и азотне групе зависно од врсте могу преферирати да буду лоциране на графенској равни, или на њеним ивицама [15]. У пракси је показано да је готово немогуће избећи постојање ових група на графену [16], при чему је најтеже уклонити фенолне OH групе [17]. Постојање дефеката утиче на електронску структуру, а тиме и на реактивност материјала према врстама од

интереса, те и на његова електрохемијска својства. Циљано допирање графена може се постићи различитим методама, на пример лучним пражњењем, или хемијском депозицијом из парне фазе [18,19]. Ваканције се обично уводе у графен његовим озрачивањем јонима, или електронима [20]. Модификација графена увођењем различитих структурних дефеката представља стратегију за добијање материјала жељених хемијских, електронских, термичких, или механичких својстава.

## **2.2. Општи трендови реактивности површина**

Интеракције електродног материјала са различитим атомским, јонским и молекулским врстама присутним у електрохемијском окружењу од кључног су значаја за перформансе датог електрохемијског система. Јачина ове интеракције одређена је управо електронском структуром површине [21,22]. Проналажење универзалне везе између електронске структуре површине и њене реактивности један је од главних циљева науке о материјалима. У том смислу, важно је знати како се енергија адсорпције врста од интереса мења са променом електронске структуре површине. Адекватан формализам за испитивање електронске структуре материјала пружа теорија функционала густине.

## **2.3. Метал-јонске батерије**

Сваки галвански елемент представља хемијски извор струје у ком долази до ослобађања електричне енергије на рачун промене хемијске енергије спонтаних процеса који се одигравају у посматраном систему. У класу хемијских извора струје који се у пракси користе као преносиви извори електричне енергије спадају батерије и горивне ћелије [23]. Разлика између ова два типа извора енергије своди се на просторни распоред реактаната и складиштења енергије. Батерије су затворене ћелије, у којима се конверзија и складиштење енергије одвијају на истом месту. Код горивних ћелија с друге стране, реагенти пристижу из околне средине (нпр. резервоара водоника) [24].

Батерије можемо поделити на примарне и секундарне. Код примарних батерија током процеса пражњења долази до иреверзибилних промена, услед чега се оне не могу поново напунити, те су погодне само за једнократну употребу. Такви су на пример суви елементи и минијатурне батерије [23]. С друге стране, приликом рада секундарних батерија процеси који се одигравају на електродама су реверзибилни, тако да је батерију могуће поново напунити електролизом. Овакве батерије погодне су за вишеструку употребу [23]. У ову класу спадају и метал-јонске батерије (МЈБ). Данас су у широкој примени литијум-јонске батерије (ЛЈБ), док је тежња за преласком на натријум-јонске батерије (НЈБ) све већа, услед већих залиха натријума, његове економске приступачности и еколошке повољности [25].

Једна од основних карактеристика електрохемијске ћелије јесте напон отвореног кола, односно електромоторна сила ћелије ( $\epsilon$ ). Она представља највећи могући напон дате ћелије, а остварује се при условима отвореног кола, када нема протока струје кроз ћелију. Када се коло затвори, долази до протока струје јачине  $I$  и напон отвореног кола смањује се за износ  $Ir$ , где је  $r$  унутрашњи отпор ћелије (отпор електролита и електрода). Тако се постиже радни напон електрохемијске ћелије ( $U$ ),  $U = \epsilon - Ir$ . У општем случају при радном напону  $U$  ослобађа се електрична енергија  $Q$ :

$$Q = zFU \quad (2.1)$$

где је  $z$  број размењених електрона по молу реактанта, а  $F$  Фарадејева (*Faraday*) константа. Највећи могући рад који се може добити у датој ћелији по молу реактанта или производа дат је променом Гибсове (*Gibbs*) слободне енергије ( $\Delta G$ ) реакције која се одвија у ћелији, у условима изотермског и изобарског тока реакције :

$$\Delta G = -zF\epsilon \quad (2.2)$$

Користећи Гибс-Хелмхолцову (*Helmholtz*) једначину и израз за промену енталпије при наведеним условима, долази се до следећег израза:

$$\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S \quad (2.3)$$

где је  $E$  унутрашња енергија датог система,  $P$  притисак,  $V$  запремина,  $T$  апсолутна температура, а  $S$  ентропија. Претпостављајући да су промене запремине и ентропије приликом адсорпције атома метала на одговарајућем електродном материјалу занемарљиво мале, промена Гибсове слободне енергије може се апроксимирати променом унутрашње енергије система. У случају метал-јонских батерија, она представља промену енергије приликом преласка атома метала са металне аноде на одговарајућу катоду.

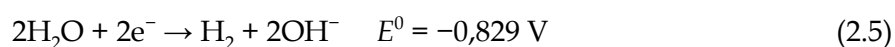
Критеријуми за избор погодног електродног материјала у хемијским изворима струје укључују да материјал није штетан по животну средину, да је одговарајућа електродна реакција брза, као и да је материјал економски приступачан. Поред тога, подразумева се да дати материјал мора бити електрични проводник који је стабилан при радним условима батерије. У случају материјала који се користе за секундарне батерије намеће се и додатни услов да су процеси на електроди реверзибилни, што се у случају метал-јонских батерија огледа у захтеву да не долази до одвајања нове фазе, или преципитације метала приликом процеса пражњења. Одвајање фазе (нпр. металног оксида, или хидроксида) довело би до иреверзибилног пада капацитета материјала, јер је из новонастале врсте тешко поново добити метални јон простим циклирањем. Други услов подразумева да енергија интеракције метала са материјалом електроде по апсолутној вредности мора бити већа од кохезионе енергије датог метала [25]. У случају ЛЈБ споменута преципитација резултује формирањем Li-дендрита који могу довести до кратког споја у ћелији [25].

## 2.4. Електрокатализа

Катализа представља способност одређеног материјала да утиче на брзину неке хемијске трансформације контролом брзине раскидања и формирања веза при чему сам не трпи никакве хемијске промене. Катализатори делују смањењем енергије активације посматраног процеса, при чему промена Гибсове слободне енергије остаје непромењена. У случају хетерогене катализе у хемијским процесима јавља се чврста површина као посредник. Катализа је од кључног значаја у модерном свету. Само хетерогена катализа је у основи приближно 20%

укупне светске индустријске производње [26]. Очекује се да ће у будућности важност катализе додатно расти услед убрзаног развоја одрживих извора енергије. Као посебан вид хетерогене катализе може се издвојити електрокатализа, код које се као додатни кинетички параметар јавља електродни потенцијал. О електрокатализи се може говорити када год брзина електродне реакције зависи од природе електродног материјала. Стога се може рећи да је готово сваки електрохемијски процес електрокаталитички. Један од основних принципа катализе је Сабатијеов (*Sabatier*) принцип, према коме је потребно да јачина интеракције катализатора са врстама које учествују у реакцији буде оптимална - довољно јака да доводи до везивања реактаната и интермеђијера како би се реакција могла одигравати, али истовремено и довољно слаба, тако да интермеђијери и продукти могу напуштати површину, да не би дошло до блокирања активних места и ефекта каталитичког отрова. Стога је за сваку каталитичку реакцију од интереса потребно одредити која је то оптимална јачина споменутих интеракција.

Водоник се сматра горивом будућности, те су његова производња и складиштење од посебног значаја за развој нових извора енергије. Производња водоника електролизом водених раствора један је од најзаступљенијих индустријских електрокаталитичких процеса. Водоник се из киселих раствора издваја редукцијом протона (2.4), а из неутралних и алкалних раствора директном редукцијом воде (2.5):



где су  $E^0$  стандардни електродни потенцијали. У оба случаја механизам је сложен. Као полазни ступањ добијања  $\text{H}_2$  у киселим растворима јавља се разелектрисавање водоничног јона адсорпцијом атомског водоника на електродној површини, познато као Фолмерова (*Volmer*) реакција (2.6). Након тога долази или до рекомбинације адсорбованих атома водоника (реакција Тафела (*Tafel*), 2.7а), или до електрохемијске десорпције (реакција Хејровског (*Heyrovsky*), 2.7б):



Како је кључни корак сваког хетерокаталитичког процеса формирање везе између катализатора и реактанта/интермедијера, за процену активности неког катализатора за производњу водоника може се користити вредност енергије адсорпције атомског водоника на њему. Као катализатори за реакцију еволуције водоника у алкалној средини најчешће се користе прелазни метали.

Још једна електрокаталитичка реакција од великог практичног значаја јесте реакција редукције кисеоника (енг. *Oxygen Reduction Reaction, ORR*), посебно битна за горивне ћелије. Густина измене ове реакције је веома ниска, те су наднапони веома високи и при минималним густинама струје. Могућа су два паралелна пута одигравања ове реакције: (i) директна редукција  $\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}$ , или (ii) индиректна редукција преко  $\text{H}_2\text{O}_2$ , или  $\text{OH}^-$  као интермедијера. Директне редукције фаворизоване су на површинама које омогућују дисоцијацију молекула кисеоника, односно онима на којима оба атома кисеоника из  $\text{O}_2$  подједнако јако интерагују са површином. Директне, четвороелектронске редукције пожељније су у пракси јер не долази до формирања пероксида и фарадејска ефикасност је већа. Како је ORR веома спора на готово свим материјалима, за поспешивање  $4\text{e}^-$  тока реакције користе се катализатори. Најчешће су то Pt, легуре Pt и наночестице Pt [29,32]. Услед високе цене платине, њених ограничених резерви и тровања угљен-моноксидом интензивно се истражују нови материјали који би је могли заменити у горивним ћелијама. Материјали на бази графена разматрају се за примену у горивним ћелијама као катализатори ORR, или као носачи катализатора. У случају улоге носача, од кључног значаја су висока специфична површина и електрична проводљивост материјала, као и јако везивање наночестица катализатора за површину материјала.



## 2.5. Теорија функционала густине

Решавањем Шредингерове једначине датог система добија се његова таласна функција  $\Psi$  у којој су садржане све информације о систему. Према Борн-Опенхајмеровој (*Born, Oppenheimer*) апроксимацији кретања електрона и језгара могу се разматрати независно услед велике разлике у њиховим масама. Стога се Шредингерова једначина може раздвојити на електронску и нуклеарну, што поједностављује њено решавање. У случају система са  $N$  електрона који се крећу довољно малим брзинама да се релативистички ефекти могу занемарити, једначина гласи:

$$\left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + v(r_i) \right) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.8)$$

где је  $\hbar$  редукована Планкова (*Planck*) константа,  $m$  маса електрона,  $\Delta$  Лапласов (*Laplace*) оператор,  $v(r)$  потенцијална енергија интеракције језгро-електрон,  $\vec{r}$  вектор положаја електрона,  $\epsilon_0$  диелектрична пропустљивост вакуума,  $e$  наелектрисање електрона, а  $E$  укупна енергија система. Једначина се решава уношењем одговарајућих оператора и одређивањем  $\Psi$ . Средње вредности свих опсервабли од интереса могу се затим израчунати као:

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \Psi | A | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.9)$$

где је  $A$  оператор који одговара датој опсервабли. Шредингерова једначина егзактно се може решити само за једноелектронске системе. За описивање система састављених од две, или више међусобно интерагујућих честица неопходно је користити апроксимативне методе услед спрезања њихових координата.

Теорија функционала густине заснива се на идеји да се нерелативистички кулоновски системи разликују само по потенцијалу  $v(r)$  и омогућава свођење вишеелектронског проблема на једноелектронски увођењем електронске густине  $n(r)$  као главне опсервабле из које се затим рачунају све остале опсервабле. DFT почива на две теореме постављене од стране Хоенберга и Кона (*Hohenberg, Kohn*) [33,34]: (i) хамилтонијан система, као и његово основно стање једнозначно су

одређени електронском густином система ( $n(r)$ ) и (ii) постоји универзални функционал ( $F[n(r)]$ ) којим је одређено основно стање система. Функционал је правило по коме се функцији (вектору) придружује број (скалар). Дакле, таласна функција основног стања,  $\Psi_0$ , функција је вектора положаја  $N$  електрона (сваки од којих зависи од три просторне координате, те  $\Psi_0$  зависи од  $3N$  просторних координата) и функционал електронске густине основног стања ( $n_0(r)$ , која зависи од три просторне координате), што се записује као:

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \Psi[n_0(r)] \quad (2.10)$$

$\Psi_0$  се добија као она таласна функција која одговара датој  $n_0(r)$  и минималној укупној енергији система. Не могу постојати два различита локална потенцијала са истом  $\Psi_0$ , јер дата  $n_0(r)$  једнозначно одређује потенцијал, а тиме и  $\Psi_0$  [33]. Из ових теорема следи да су и све опсервабле основног стања такође функционали од  $n_0(r)$ . Тако је енергија система одређена као  $E[n(r)] = \int v(r)n(r)dr + F[n(r)]$ . Када би егзактна форма функционала била позната проблем би се свео на варирање електронске густине док се добије минимална енергија одређена функционалом. Међутим, то није случај. Споменути вишеелектронски проблем може се описати и скупом неинтерагујућих електрона у ефективном спољашњем потенцијалу када се електронска густина изражава као сума квадрата модула једночестичних, самоусаглашених стања (Кон-Шамових орбитала) која се добијају решавањем ефективних, једночестичних Кон-Шамових једначина:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) + \int \frac{e^2 n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\partial E_{xc}(n)}{\partial n(r)} \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.11)$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (2.12)$$

где је  $E_{xc}$  енергија корелације и измене, чији извод по електронској густини представља потенцијал корелације и измене. На овај начин несигурност добијене енергије своди се на  $E_{xc}$ , која је обично веома мала, али ипак чини DFT донекле приближном методом. Кон-Шамове једначине карактерише проблем циркуларности. За њихово решавање потребно је познавати све  $\phi_i$ , које се добијају као решења једначина. Стога се примењује итеративни поступак у коме

се дефинише пробна електронска густина помоћу које се решавају једначине и израчунава се нова електронска густина која се пореди са почетном. Поступак се понавља до самоусаглашења, односно до изједначавања пробне и израчунате електронске густине.

Најзаступљеније врсте функционала измене и корелације које се користе су апроксимација локалне густине (енг. *Local Density Approximation*, LDA) и генерализована градијентна апроксимација (енг. *Generalized Gradient Approximation*, GGA). LDA користи функционал корелације и измене хомогеног електронског гаса, па би се могло очекивати да показује добре резултате само за системе са малим локалним променама електронске густине. Упркос томе, LDA се показала као успешна за различите системе, али има проблем прејаког везивања у молекулским и чврстим системима и представљања полупроводника као метала. GGA у енергију корелације и измене укључује  $n(r)$  и њен градијент, па је примењивост овог приступа шира, а често се користи и као корективна функција за LDA. Облик корективне функције одређен је врстом функционала. Најчешће се користи PBE функционал [34]. GGA достиже тачност од 0,1 eV за многе хемијске реакције, а коректно описује главне типове интеракција у хемијским системима, укључујући ковалентну, јонску и металну, а обично и водоничну везу [35]. Међутим, GGA-PBE занемарује дисперзионе интеракције, те уколико су оне од значаја у посматраном систему потребно је користити одговарајуће корекције функционала. Развијени су и мета-GGA функционали који укључују и други извод електронске густине, као и хибридни функционали [36]. Избор одговарајућег функционала од великог је значаја за описивање енергетике ковалентне функционализације.

Као базисни сет за развој Кон-Шамових орбитала најчешће се користе локализоване функције (гаусијани, атомске орбитале и др.), или равни таласи. Употреба равних таласа природан је избор за периодичне системе, а проистиче из Блохове (*Bloch*) теореме према којој се таласна функција електрона у периодичном чврстом систему може представити као производ равног таласа и функције исте периодичности као и кристална решетка тог тела:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.13)$$

где је  $\vec{k}$  таласни вектор чији је интензитет одређен димензијама јединичне ћелије кристала. Уколико се периодична функција  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  развије помоћу равних таласа које одређују вектори реципрочне решетке ( $\vec{G}$ ), таласна функција се у потпуности своди на равне таласе:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i, \vec{k} + \vec{G}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (2.14)$$

где су  $c_{i, \vec{k} + \vec{G}}$  коефицијенти чијим се варирањем добија стање најниже енергије. За идеалан развој било би потребно користити бесконачно много равних таласа, али пошто коефицијенти развоја уз високоенергетске таласе теже нули, узимају се само таласи до одређене вредности кинетичке енергије (енг. *cutoff energy*). Уколико постоји макар један дефект систем ће бити апериодичан, па се у том случају уместо елементарне ћелије кристала конструише суперћелија са одговарајућим периодичним граничним условима.

Интеракције између атома највећим делом се одигравају посредством њихових валентних електрона. Улога електрона унутрашњих љуски у хемијским реакцијама је незнатна, а њихово експлицитно третирање захтевно јер су јако локализовани. Пожељно је и могуће уместо директног третмана језгра и унутрашњих електрона користити потенцијал који ће имати исти ефекат на валентне електроне као и они. Такав потенцијал назива се псеудопотенцијал и представља функцију генерисану на основу прорачуна са свим електронима над атом у неком референтном стању. Према класификацији датој у реф. [35] постоје две врсте псеудопотенцијала: меки псеудопотенцијали са очуваном нормом и Вандербилтови (*Vanderbilt*) ултрамеки псеудопотенцијали. Код првих наелектрисање које је обухваћено облашћу псеудопотенцијала једнако је ономе из прорачуна у коме су експлицитно третирани сви електрони датог атома, док је код других овај услов ослабљен. Код ултрамеких псеудопотенцијала потребно је мање равних таласа за развој, па су рачунски мање захтевни од псеудопотенцијала са очуваном нормом. Псеудопотенцијали за одређени атом нису јединствени и величине које се рачунају зависе од њих. Такође, приликом израчунавања одређене физичке величине мора се водити рачуна о томе које електроне треба третирати експлицитно, а који се могу укључити у

псеудопотенцијал. Максимална енергија равних таласа потребна за одређену конвергенциону прецизност зависи од врсте хемијских елемената и мекоће коришћених псеудопотенцијала.

Код система са укупном магнетизацијом различитом од нуле важно је увести спинску поларизацију у DFT прорачуне. Она се мора узети у обзир код врста са неспареним електронима. У већини кодова за DFT прорачуне поларизација се укључује у прорачуне задавањем почетне вредности магнетизације система. Спински поларизовани рачуни обично конвергирају решењу најближем задатој почетној вредности магнетизације, те ју је потребно пажљиво проценити [35]. Обично је то број неспарених електрона помножен Боровим (*Bohr*) магнетоном,  $\mu_B \approx 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ . Просторни распоред негативног наелектрисања унутар атома, или молекула описује се расподелом електронске густине наелектрисања. Бадер (*Bader*) [37] је у склопу квантне теорије о атомима унутар молекула развио приступ дељења молекула на атоме на основу густине електронског облака међу атомима, помоћу тзв. површи нултог флукса. Површи нултог флукса су дводимензионалне површи на којима је густина наелектрисања најмања. Овај приступ често се користи за анализу наелектрисања атома унутар неког модел-система у DFT прорачунима. Наелектрисање унутар Бадерове запремине неког атома показало се као добра процена укупног наелектрисања атома. На основу резултата Бадерове анализе неког система могуће је сазнати о типу хемијске везе између одређених атома.

DFT прорачуни пружају широк спектар могућности: рачунање величина које се експериментално тешко мере, или се уопште не могу мерити (нпр. површинска енергија), испитивање утицаја одређених услова која би у пракси била тешко изводљива (нпр. напрезање површине), селекција материјала који ће бити погодни за одређену примену, што значајно смањује трошкове истраживања. DFT такође представља и методу за фундаментална истраживања. На пример, може се испитати који су то параметри који утичу на способност површине да адсорбује одређене атомске и молекулске врсте, а да са другим врстама реагује, како промене састава и структуре површине утичу на њену реактивност и друго [26].

## 2.6. Репрезентација физичког система у теоријским прорачунима

Најмоћнији рачунари на свету могу да спроводе DFT прорачуне са око  $10^4$  атома, што је у односу на реалне системе веома мало. Стога је јако битно разумети како се информација која се добија на релативно малом броју честица може повезати са реалним физичким системима макроскопских размера доступним експерименталном испитивању.

Прву могућност представљају кластери. Кластер је скуп коначног броја атома изолованих из посматране површине у одговарајућем просторном распореду који су заузимали и у тој површини. Рад са кластерима води порекло из квантне хемије и суштински се не разликују од израчунавања над изолованим молекулима. Ипак, електронска структура кластера често се знатно разликује од електронске структуре реалне површине. Као што је споменуто у [одељку 2.2](#), реактивност површине одређена је њеном електронском структуром, те овај тип модела може бити неподесан за изучавање реактивности материјала. На пример, приликом изучавања адсорпције CO на површини Pt(111) израчуната енергија адсорпције CO може варирати до приближно 1,5 eV у зависности од броја атома Pt којима се дата површина репрезентује [38]. Друга могућност јесте модел плоче (енг. *slab*). У овом приступу површина се моделује периодичним понављањем јединичне ћелије, или суперћелије дуж све три димензије. На тај начин постиже се „бесконачност“ површине у  $xy$  равни, док се дуж  $z$ -осе наизменично понављају слојеви атома и вакуума, што дефинише слојеве (плоче) материјала, по чему је овај модел и добио име. Суперћелија је састављена од одређеног броја атомских слојева у одговарајућем просторном распореду, а изнад које је вакуум. Број слојева мора бити довољно велик како би се електронска структура материјала реално репродуковала, а слој вакуума довољне дебљине како не би долазило до интеракција између суперћелија суседних по  $z$ -оси. Уколико се анализира адсорпција неке врсте на испитиваном модел-систему адсорбат се поставља у суперћелију и понавља периодично као и сама суперћелија. Од броја атомских слојева зависиће тачност рачуна, али и потребни рачунарски ресурси, на које утиче и дебљина вакуумског слоја. Одређивањем довољне дебљине вакуума и броја слојева атома могуће је оптимизовати однос времена потребног за извршење прорачуна и њихове тачности. У случају графена услед

двоструминална структура нема потребе за формирањем више слојева. Као што је Буквалов (*Boukhalov*) истакао [39], за теоријски опис хемијских особина материјала на бази графена могу се користити две главне врсте модела: (i) бесконачна графенска равна добијена периодичним понављањем конструисане суперћелије и (ii) наномолекул графена који садржи коначан број C атома, обично више од 24. Величина суперћелије, или наномолекула графена који се користе за моделовање функционализованог графена може утицати на добијене резултате на три главна начина: (i) променом вредности енергије адсорпције услед интеракције између суседних функционалних група, или адсорбата, (ii) адсорпцијом адатомских парова у различитим конфигурацијама и (iii) значајном променом вредности миграционе енергије адсорбата [39].

Постављање доброг модела неког система неопходан је услов за његово даље теоријско испитивање. DFT омогућава третирање система који су довољно комплексни да се тако добијени теоријски резултати могу повезати са одговарајућим експерименталним запажањима. DFT се данас користи за испитивање система састављених од највише  $10^2$ - $10^4$  атома, зависно од расположивих компјутерских ресурса. Њена тачност се показала као довољна за објашњавање и предвиђање општих трендова реактивности различитих чврстих површина.

Електрохемијски системи на први поглед могу деловати веома проблематично за теоријско моделовање услед своје комплексности, како се ради о границама фаза електродни материјал – растварач. Велики број фактора утиче на кинетику и термодинамику електродних процеса, укључујући електродни потенцијал, покривеност електродне површине присутним врстама, природу растварача, рН вредност електролитичког раствора и друго. Укључивање свих ових параметара у теоријски третман система било би веома захтевно, а неких и немогуће. Према Сантосу (*Santos*) и сарадницима [40] као највећи проблем јавља се чињеница да не постоји одговарајући начин инкорпорирања електродног потенцијала у прорачуне, онемогућавајући правилан теоријски опис ових система. Ипак, испоставља се да се у случају електрокаталитичких процеса третираних без урачунавања електродног потенцијала добијају исправни реакциони трендови [41,42]. Такође је показано да занемаривање присуства

растварача не доводи до промене општих закључака, а може се накнадно урачунати кориговањем енергетике интеракција одређених врста са електродним материјалом [41,42]. Када се електродни потенцијал и присуство растварача занемаре, електрохемијски процеси теоријски се могу третирати као процеси на граници гасне фазе и вакуума.



### 3. ДЕТАЉИ ПРОРАЧУНА НА БАЗИ ТЕОРИЈЕ ФУНКЦИОНАЛА ГУСТИНЕ

DFT прорачуни вршени су помоћу програмских пакета *Quantum ESPRESSO* [2] и *Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)* [43,46] за *ab initio* прорачуне. У оквиру *Quantum ESPRESSO* дистрибуције коришћен је *PWscf* код у који су инкорпорирани ултрамеки псеудопотенцијали генерисани на нивоу GGA-PBE апроксимације [34]. У овом раду коришћено је неколико типова модела графена, те ће у наставку рачунски детаљи бити дати за сваки од њих појединачно.

#### а) Модели редукованог графен-оксида

Чист графен моделован је као слој од 32 С атома у оквиру орторомбичне суперћелије димензија  $9,88 \text{ \AA} \times 8,65 \text{ \AA} \times 14,0 \text{ \AA}$ , која одговара  $p(4 \times 4)$  структури у  $xy$  равни (слика 3). Прва дводимензионална Брилуенова (*Brillouin*) зона интегрална је помоћу  $3 \times 3 \times 1$  сета  $k$ -тачака генерисаних помоћу Монкорст-Пак (*Monckhorst, Pack*) схеме [47]. Базисни сет апроксимиран је равним таласима максималне кинетичке енергије 30 Ry. Приликом моделовања оксидованог графена на графенску раван увођени су кисеонични дефекти у виду епокси (-O-) и хидрокси (-OH) група, са обе стране површине. Битно је нагласити да приликом постављања ових модела није тражен распоред кисеоничних група који одговара минимуму енергије, већ су оне коришћене за модификацију електронске структуре површине, како би се испитао утицај ових промена на реактивност равни. У свим моделима оксидованог графена однос O:C износи 1:8 и омогућена је релаксација ћелије у  $xy$  равни, као и релаксација свих атома у суперћелији све док силе које делују на њих нису биле мање од  $0,005 \text{ eV \AA}^{-1}$ . Потврђена је конвергенција у односу на одабрану густину  $k$ -тачака и дебљину вакуумског слоја. Приликом испитивања адсорпције одабраних адсорбата на овим моделима адсорпциона места су бирана на основу локалне геометрије (растојања од кисеоничних група) и симетрије суперћелије. Посматран је случај ниске покривености површине адсорбатом од  $1/32$  монослојева, када нема

интеракција између суседних адсорбата. За анализу густина електронских стања коришћен је гушћи,  $9 \times 11 \times 1$  сет  $k$ -тачака. Реактивност површина је испитивана у серији спински неполаризованих прорачуна, а затим су за случајеве најјачег везивања адсорбата рачуни поновљени уз спинску поларизацију.

Реактивност површина описивана је бројем електронских стања у одређеном опсегу енергија ( $E$ , од изабране вредности  $E_1$ , до Фермијевог нивоа ( $E_F$ )),  $n$ , рачунатим као:

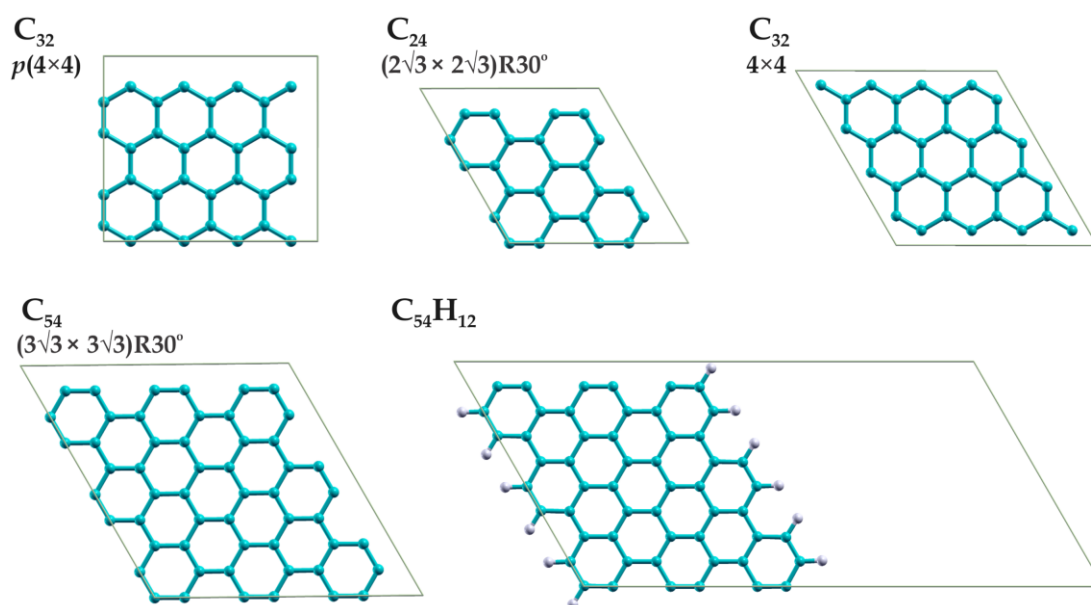
$$n = \frac{\int_{E_1}^{E_F} E \cdot DOS(E) dE}{\int_{E_1}^{E_F} DOS(E) dE} \quad (3.1)$$

#### б) Модели вакантног и допираног графена

Чист графен моделован је као слој од 24 C атома ( $C_{24}$ ) у оквиру хексагоналне суперћелије која одговара  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  структури у  $xy$  равни (**слика 3**). Графен са моноваканцијом ( $C_{23}$ ) добијен је уклањањем једног угљениковог атома из графенске равни. Допирани графени ( $C_{23}X$ ) моделовани су заменом једног угљениковог атома чистог графена атомом допанта X (B, N, P, или S), што одговара концентрацији допанта од приближно 4,17 атомских %, при чему је била могућа релаксација ћелије у  $xy$  равни. Прва дводимензионална Брилуенова зона интегрална је помоћу  $\Gamma$ -центрираног  $4 \times 4 \times 1$  сета  $k$ -тачака генерисаних помоћу Монкорст-Пак схеме [47]. Базисни сет апроксимиран је равним таласима максималне кинетичке енергије 36 Ry. Потврђена је конвергенција у односу на одабрану густину  $k$ -тачака и дебљину вакуумског слоја. За анализу густина електронских стања коришћен је гушћи,  $22 \times 22 \times 1$  сет  $k$ -тачака. Атоми су релаксирани све док силе које делују на њих нису биле мање од  $0,002 \text{ eV \AA}^{-1}$ . У циљу испитивања утицаја концентрације допанта конструисана је и већа хексагонална ћелија, која у случају чистог графена садржи 54 C атома ( $C_{54}$ ). Оваква суперћелија одговара  $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$  структури у  $xy$  равни (**слика 3**). Одговарајући модели вакантног и допираних графена описани су формулама  $C_{53}$ ,  $C_{53}B$ ,  $C_{53}N$ ,  $C_{53}P$  и  $C_{53}S$ . Концентрација дефеката у овим моделима износи приближно 1,85 атомских %. Стабилност допираних графена квантификована је енергијом везивања допанта на ваканцији, која је рачуната као:

$$E_b(X) = E_{C_{m-1}X} - (E_{C_{m-1}} + E_X) \quad (3.2)$$

где  $E_{C_{m-1}X}$  представља укупну енергију допираног система,  $E_{C_{m-1}}$  укупну енергију система са моноваканцијом, а  $E_X$  енергију изолованог допанта  $X$ . Вредност индекса  $m$  зависи од посматране ћелије и може износити 24, или 54. Сви прорачуни били су спински поларизовани.



**Слика 3.** Суперћелије графена коришћене у прорачунима: ортогонална  $p(4 \times 4)$  ћелија ( $C_{32}$ ), хексагонална  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  ћелија ( $C_{24}$ ), хексагонална  $4 \times 4$  ћелија ( $C_{32}$ ), хексагонална  $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$  ћелија ( $C_{54}$ ) и суперћелија графенских нанотрака засићених водоником ( $C_{54}H_{12}$ ). Графичка презентација припремљена је помоћу софтвера XCrySDen [48].

#### в) Адсорпција алкалних метала на чистом графену

За потребе детаљног испитивања адсорпције литијума, натријума и калијума на чистом графену коришћен је хексагонални  $4 \times 4$  модел ( $C_{32}$ , [слика 3](#)) са  $20 \text{ \AA}$  вакуума између суседних слојева графена. Ови прорачуни вршени су помоћу VASP кода. Прва дводимензионална Брилуенова зона интегрална је помоћу  $\Gamma$ -центрираног  $10 \times 10 \times 1$  сета  $k$ -тачака генерисаних помоћу Монкорст-Пак схеме [47]. Атоми су релаксирани све док силе које делују на њих нису биле мање од  $0,01 \text{ eV \AA}^{-1}$ . Притом је C атомима релаксација била дозвољена по све три

осе, а атому метала само дуж z-правца. Спинска поларизација била је укључена и у ове прорачуне. У циљу урачунавања дисперзионих интеракција у резултате прорачуна, коришћена су три функционала са корекцијама за дисперзионе интеракције: PBE-D2 [3], PBE-D3 [49] и нелокални vdW-D2 [50].

#### г) Моделу графенских нанотрака

Приликом моделовања графенских нанотрака коришћена је ћелија слична споменутој  $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$  структури, с тим да су C атоми на ивицама засићени атомима водоника, а димензије суперћелије повећане тако да не буде интеракција између суседних нанотрака приликом њиховог периодичног понављања у простору ([слика 3](#)). То је обезбеђено и коришћењем  $\Gamma$ -центрираног  $1 \times 4 \times 1$  сета  $k$ -тачака генерисаних помоћу Монкорст-Пак схеме [47] за представљање прве дводимензионалне Брилуенове зоне. Базисни сет апроксимиран је равним таласима максималне кинетичке енергије 36 Ry. Нанотраке допиране азотом моделоване су увођењем једне азотне групе у дату суперћелију. Испитивани су графитни, пиридински, пиролни, аминокислотни и азот-оксид.

Осим самих материјала на бази графена, у [одељку 6.2.1](#) DFT прорачуни биће коришћени и за објашњење експериментално уоченог понашања материјала на бази никла модификованог редукованим графен оксидом. Експериментално је показано да коришћена Ni-пена поседује велики број структурних дефеката [51], те је она уместо густо пакованом Ni(111) симулирана Ni(001) површином. Површина Ni(001) моделована је као  $2 \times 2$  суперћелија састављена од 4 слоја метала и 14 Å вакуума. Прва дводимензионална Брилуенова зона интегрална је помоћу  $\Gamma$ -центрираног  $4 \times 4 \times 1$  сета  $k$ -тачака. Интеракција овог система са атомским водоником испитивана је при покривености поршине од 0,25 монослојева. Приликом геометријске оптимизације адсорбата и атомима Ni у горња два слоја омогућена је релаксација по свим правцима, док су нижа два слоја Ni била фиксирана. Приликом испитивања сорпције водоника у Ni, само најнижи, четврти слој метала био је фиксиран. Примери улазних фајлова за коришћене кодове дати су у [прилогу](#).

Јачина интеракције између постављених модел-система и адсорбата описивана је помоћу енергије адсорпције. Уколико долази до адсорпције  $n$  атома адсорбата  $A$ , разликују се интегрална (средња,  $E_{\text{ads,int}}$ ) и диференцијална ( $E_{\text{ads,diff}}$ ) енергија адсорпције, дефинисане као:

$$E_{\text{ads,int}}(A) = \frac{E_{s+nA} - (E_s + nE_A)}{n} \quad (3.3)$$

$$E_{\text{ads,diff}}(A) = E_{s+nA} - (E_{s+(n-1)A} + E_A) \quad (3.4)$$

где  $E_{s+nA}$  представља укупну енергију система на који је адсорбовано  $n$  адсорбата  $A$ ,  $E_{s+(n-1)A}$  укупну енергију супстрата са једним адсорбатом мање,  $E_s$  укупну енергију самог супстрата, а  $E_A$  енергију изолованог адсорбата. Испитивани адсорбати обухватају  $H$ ,  $OH$ ,  $Cl$ ,  $Pt$ ,  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $O_2$ ,  $O$ ,  $HO_2$  и  $H_2O_2$ . У случају адсорпције само једног атома/групе/молекула адсорбата ( $n = 1$ ) интегрална и диференцијална енергија адсорпције међусобно су једнаке. Приликом адсорпције  $H$ ,  $Cl$  и  $O$  енергија адсорпције могла би се реферисати у односу на њихове стабилне форме двоатомских молекула додавањем половине енергије формирања везе у молекулу  $H_2$ ,  $Cl_2$ , или  $O_2$  на енергију адсорпције израчунату према горњим једначинама. На пример, у случају адсорпције  $H$  то значи да би од вредности израчунате помоћу једначине 3.3 требало одузети 2,26 eV како би она била реферисана у односу на  $H$  из  $H_2$ , уместо изоловани  $H$ .

Приликом интеракције неких од наведених адсорбата са испитиваним графенским системима дисперзионе интеракције дају значајан допринос укупној интеракцији. Утицај дисперзионих интеракција испитиван је поређењем резултата прорачуна добијених са и без корекције на дисперзионе интеракције. Дисперзионе интеракције третиране су помоћу Гримове DFT-D2 схеме [3] имплементиране у *Quantum ESPRESSO* [2]. Дисперзионе интеракције су парне, односно рачуна се њихов допринос за сваки пар атома у систему и додаје укупној енергији.

За анализу прерасподеле наелектрисања приликом испитиване интеракције коришћени су тродимензионални прикази разлике наелектрисања ( $\Delta\rho$ ), дефинисане као:

$$\Delta\rho = \rho_{s+A} - (\rho_s + \rho_A) \quad (3.5)$$

где  $\rho_{s+A}$  представља густину наелектрисања супстрата за који је везан адсорбат,  $\rho_s$  густину наелектрисања самог супстрата, али у геометрији коју заузима у присуству адсорбата и  $\rho_A$  густину наелектрисања самог адсорбата у конфигурацији која одговара адсорбованом А.

## 4. ОПШТИ ТРЕНДОВИ РЕАКТИВНОСТИ ГРАФЕНСКЕ РАВНИ

Упркос великом броју публикација које се баве материјалима на бази графена, још увек није разрађен општи модел којим би се могла предвидети реактивност базалне равни модификованог графена на основу њене електронске структуре. У наставку ће бити размотрени модели чистог графена, као и графена са различитим структурним дефектима и њихова реактивност према одређеним адсорбатима. Испитивани дефекти обухватају кисеоничне групе (епокси и хидроксилну), као и моноваканцију и супституционо уграђене допанте (B, N, P, S) у графенску решетку. Присуство ових дефеката води измени електронске структуре површине, а стога и њене реактивности. Проучавањем интеракција ових површина са различитим адсорбатима биће испитиван узрок измењене реактивности графена са структурним дефектима кроз његову електронску структуру.

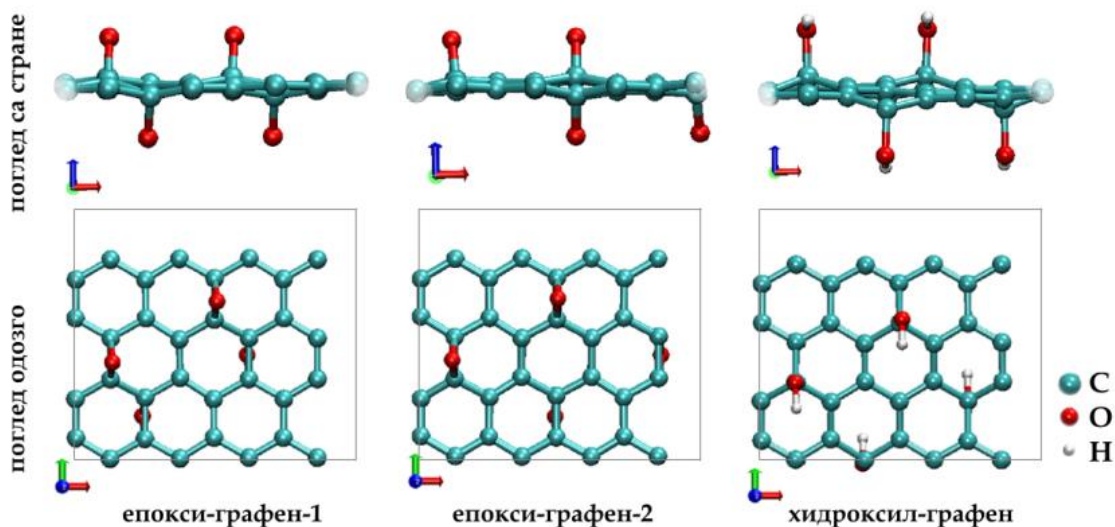
### 4.1. Преглед литературе

Норсков (*Nørskov*) и сарадници [23,24] детаљно су се бавили везом електронске структуре и реактивности површина прелазних метала, развивши модел *d*-траке. Према овим ауторима, енергија адсорпције атомског адсорбата на прелазном металу састоји се од два доприноса - једног који потиче од интеракције орбитала адсорбата са *sp* тракама метала и другог који потиче од хибридизације орбитала адсорбата са *d* тракама метала. Први допринос је главни и сматра се једнаким за све прелазне метале. Интеракција стања адсорбата са *d* стањима метала посматра се као пертурбација нивоа насталих ренормализацијом стања адсорбата према *sp* стањима метала. Укупна интеракција адсорбата са површином описана је карактеристикама самог материјала (без присуства адсорбата): матричним елементима за интеракцију са адсорбатом, попуњеношћу *d* орбитала и центром *d* траке материјала [23,24]. Центар траке једноставно се може израчунати из пројектованих густина стања.

## 4.2. Резултати и дискусија

### 4.2.1. Оксидовани графен

У циљу испитивања ефекта врсте и распореда кисеоничних група на графену на његову електронску структуру и реактивност постављена су два модела епокси-графена (епокси-графен-1 и епокси-графен-2) и један модел хидроксил-графена (слика 4). Код сва три модела уочено је набирање графенске равни проузроковано конверзијом  $sp^2$  орбитала С атома чистог графена у  $sp^3$  орбитале приликом везивања О-група, односно  $sp^2 \rightarrow sp^3$  рехибридизацијом С атома. Набраност слоја већа је у случају хидроксил-графена (слика 4), што указује на виши степен нарушавања  $\pi$  електронског облака графена и  $sp^2 \rightarrow sp^3$  рехибридизације угљеника приликом везивања хидроксилне, него епокси групе за графен.



**Слика 4.** Модели редукованог графен-оксида. Горе: поглед са стране, доле: поглед одозго, уз означене ивице коришћене суперћелије. Графички приказ припремљен је коришћењем софтвера XCrySDen [48]. Прилагођено из реф. [54], © Elsevier (2015).

Два модела епокси-графена разликују се само по просторном распореду епокси група (слика 4). Епокси-графен-1 има нижу укупну енергију система од епокси-графена-2, за приближно 1,1 eV. Овај резултат је у складу са очекивањима.



Познато је да је за кисеоничне групе на графену енергетски повољније да се везују што ближе једне другима (формирају агрегате), него да буду униформно распоређене по површини [46,47]. Чен (*Chen*) и сарадници показали су да су уређене структуре кисеоничних група на графену термодинамички стабилније од неуређених, али их је тешко експериментално припремити [57]. Агрегацијом О-група нарушавање  $\pi$  електронског облака графена своди се на минимум.

Испитивањем пројектованих густина стања посматраних модела уочено је да епокси-графен-1 задржава нулти енергетски процеп, као и идеални графен, док се у случају епокси-графена-2 отвара мали енергетски процеп од приближно 0,1 eV између валентне и проводне зоне. Ово запажање је у складу са теоријским резултатима из реф. [58], где је уочен енергетски процеп од око 0,02 eV за епокси-графен са око 12,5 атомских % кисеоника, при чему су све кисеоничне групе симулиране са исте стране графенске равни. Локално нарушавање  $\pi$  електронског система графена индуковано везивањем једне кисеоничне групе води формирању незасићених веза околних угљеникових атома чинећи их реактивнијим за везивање наредне групе. Овакав процес стимулише формирање домена кисеоничних група на графенској површини, те се може очекивати постојање високо оксидованих домена на графенском материјалу и потпуно редукованих домена, који се смеђују по површини материјала. Формирање споменутих домена експериментално је уочено приликом загревања униформно оксидованог графен-оксида на умереним температурама [13]. У случају хидроксил-графена није уочен енергетски процеп, у складу са реф. [55]. Кисеоничне групе својим  $p$ -стањима значајно утичу на стања система у околини Фермијевог нивоа ( $E_F$ ). Услед високе електронегативности кисеоника О-групе приликом везивања за графен повлаче наелектрисање из графенског слоја. Количина пренесеног наелектрисања јако зависи од врсте и распореда О-група. Бадеровом анализом установљено је да у случају епокси-графена-1 долази до трансфера 0,965 е са графена на један О, у случају епокси-графена-2 0,960 е, а у случају хидроксил-графена само 0,482 е. Мањи пренос наелектрисања у случају хидроксил-графена последица је делимичне засићености атома кисеоника водоником из ОН групе. Утврђено је да испитивани модели нису магнетни.

На описаним моделима испитана је адсорпција четири врсте од значаја за индустријске електрохемијске процесе: H, OH, Cl и Pt ( $H_{\text{ads}}$  значајан је као интермедијер реакције издвајања водоника, као и за процену могућности складиштења водоника у неком материјалу;  $OH_{\text{ads}}$  као један од интермедијера реакције редукције кисеоника;  $Cl_{\text{ads}}$  за примене у сензорима и  $Pt_{\text{ads}}$  за развој катализатора са ниским садржајем платине). Од испитиваних адсорбата на чист графен најјаче се везује Pt, са енергијом адсорпције од  $-1,57$  eV и то на адсорпционо место „мост“, изнад средине једне C–C везе у графену. С друге стране, H, OH и Cl везују се на место типа „врх“, дакле тачно изнад једног од угљеникових атома графенске равни. Енергије адсорпције и међуатомска растојања сумирани су у **табели 1**. Енергије адсорпције рачунате су са и без спинске поларизације ради испитивања њеног утицаја на добијене вредности. Показало се да спинска поларизација има веома мали ефекат (до  $0,05$  eV) на израчунате енергије адсорпције (**табела 1**).

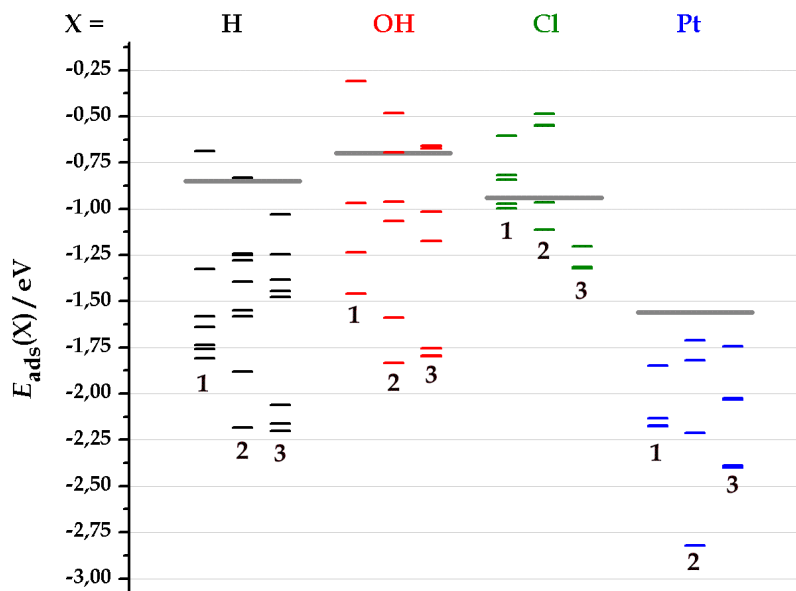
**Табела 1.** Преференцијална адсорпциона места, растојања између адсорбата и C-атома који чине то адсорпционо место и енергије адсорпције израчунате без ( $E_{\text{ads}}^{\text{ns}}(X)$ ) и са ( $E_{\text{ads}}(X)$ ) спинском поларизацијом приликом адсорпције H, OH, Cl и Pt на чистом графену. Ради поређења, у последњој колони наведене су одговарајуће енергије адсорпције доступне у литератури. Подаци репродуковани из реф. [71], уз дозволу *RCCP Owner Societies*.

$X$	Адсорпционо место	$d(X-C)$ / Å	$E_{\text{ads}}^{\text{ns}}(X)$ / eV	$E_{\text{ads}}(X)$ / eV	$E_{\text{ads}}^{\text{lit}}(X)$ / eV	
H	C-врх	1,13	-0,84	-0,89	-0,79	[59]
					-0,89	[60]
OH	C-врх	1,51	-0,69	-0,70	-0,21	[61]
					-0,54	[62]
					-0,70	[63]
Cl	C-врх	3,23	-0,94	-0,98	-0,80	[64]
					-1,13	[65]
Pt	C–C мост	2,11	-1,56	-1,57	-1,55	[66]
					-1,57	[67]
					-2,04	[68]

Приликом анализе адсорпције H, OH, Cl и Pt на моделима оксидованог графена испитивана су различита иницијална адсорпциона места - како места

различитог типа („врх“, „мост“, „шупљина“), тако и места истог типа, али различитог положаја у односу на кисеоничне функционалне групе (на основу њиховог распореда и симетрије суперћелије).

У случају адсорпције водоника најјаче везивање уочено је на хидроксил-графену, са енергијом адсорпције од  $-2,20$  eV, док је на епокси-графену-1 најнижа енергија адсорпције водоника  $-1,81$  eV, а на епокси-графену-2  $-2,18$  eV. Добијене енергије адсорпције водоника на оксидованом графену негативније су од одговарајућих енергија адсорпције на чистом графену за  $\sim 1$  eV (слика 5). Овај податак јасно говори да присуство кисеоничних група на графенској равни појачава адсорпцију водоника и омогућава везивање водоника за графен јачином којом се везује за површине прелазних метала [69]. Побољшана адсорпција водоника такође указује на могућност коришћења графена са кисеоничним дефектима за потребе складиштења водоника. Материјали на бази графена заиста су у фокусу новијих истраживања на ту тему [70].



**Слика 5.** Енергије адсорпције H, OH, Cl и Pt на различитим адсорпционим местима епокси-графена-1 (вертикале означене бројем 1), епокси-графена-2 (вертикале означене бројем 2) и хидроксил-графена (вертикале означене бројем 3). Сиве линије означавају енергије адсорпције одговарајућих врста на чистом графену. Прилагођено из реф. [71], уз дозволу PCCP Owner Societies.

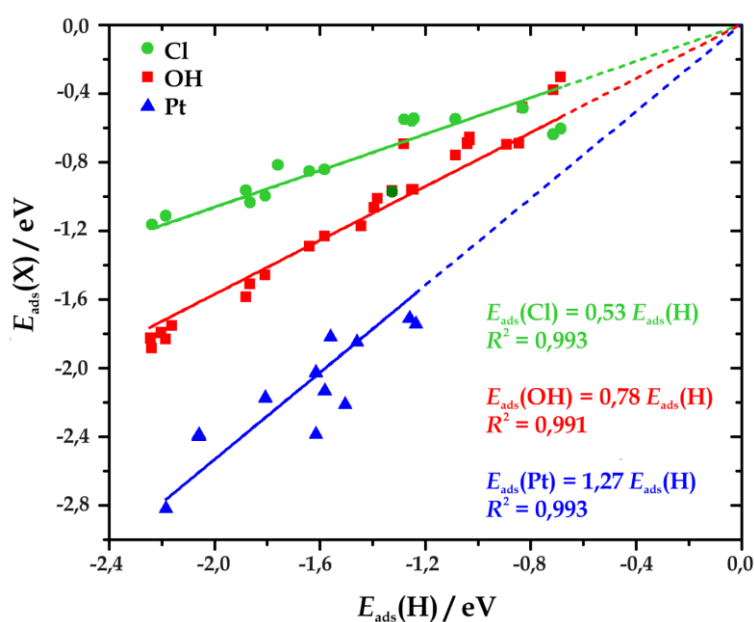
Хидроксилна група такође се знатно јаче везује на оксидованом него на чистом графену, и то са енергијама адсорпције од  $-1,46$  eV,  $-1,83$  eV и  $-1,80$  eV на моделима епокси-графен-1, епокси-графен-2 и хидроксил-графен, редом ([слика 5](#)). За сва три модела оксидованог графена случај најјаче адсорпције водоника, као и хидроксилне групе одговара структури у којој се водоник везује за C-атом који је први сусед O-функционализованог C-атома, и то са супротне стране равни у односу на ту кисеоничну групу, другим речима адсорбат и кисеонична група су у *орто*-положају. Овакав резултат интуитивно је јасан, како присуство кисеоничних група на графену доводи до набирања равни и  $sp^2 \rightarrow sp^3$  рехибридизације C атома за које су групе везане, тако да њима суседни C-атоми постају реактивни услед постојања незасићене везе. Добијене преференцијалне структуре за адсорпцију OH у складу су са извештајима из литературе према којима је енергетски повољније да кисеоничне групе буду на суседним C-атомима графена, али са супротних страна равни [50,56].

Док се H и OH много јаче везују за оксидовани него чисти графен, Cl показује само благо појачану интеракцију са епокси-графеном у односу на ону са чистим графеном, са свега  $0,13$  eV негативнијом енергијом адсорпције у случају епокси-графена-2. Заправо, на већини испитиваних адсорпционих места интеракција Cl је слабија са оксидованим него са чистим графеном. Овакво понашање може се приписати великој електронегативности Cl и електрондефицирности графенске равни оксидованог графена. Приликом интеракције Cl са чистим графеном долази до преноса  $0,47$  e на атом Cl. С друге стране, као што је дискутовано изнад, кисеоничне групе приликом везивања повлаче наелектрисање из графенске равни услед веће електронегативности атома O у односу на C. Стога је природно очекивати слабију интеракцију веома електронегативног Cl са графенском равни осиромашеном електронима. Приликом везивања на слабије везујућа адсорпциона места Cl преузима само  $0,03$  e мање него када интерагује са чистим графеном, док на јаче везујућим местима прима до  $0,27$  e мање. Овакво понашање јасно указује на ковалентну природу интеракције Cl са незасићеним везама оксидованог графена. Приликом интеракције Cl са хидроксил-графеном појачање интеракције је нешто веће, али као што се уочава на [слици 5](#) вредности енергија адсорпције готово су једнаке за сва адсорпциона места. Овакав резултат такође се може разумети са аспекта

електронегативности. У хидроксил-графену осим графенске равни осиромашене електронима и електронегативних О-атома присутни су и Н атоми ОН групе, те је интеракција Cl са овим моделом додатно стабилизована електростатичким привлачењем парцијално негативног Cl и парцијално позитивног Н, што резултује нижим енергијама адсорпције у односу на оне на епокси-графену. Велики број различитих почетних структура (адсорпционих места) приликом оптимизације релаксирао се у исту крајњу структуру управо због споменуте интеракције (слика 5). Овакав резултат имплицира да присуство кисеоничних група на графенској равни може бити проблематично уколико је потребно функционализовати материјал хлором. Контролисање нивоа оксидације графена може бити корисно за подешавање његовог афинитета према Cl, па би се на тај начин могла постизати контролисана депозиција Cl на графен.

Везивање платине за графенску раван појачано је у присуству кисеоничних група. Све израчунате енергије адсорпције Pt (на свим испитиваним адсорпционим местима сва три модела оксидованог графена) негативније су од енергије адсорпције Pt на чистом графену, као што је приказано на слици 5. Међутим, док се на чистом графену Pt везује на C-C мост, у неким случајевима оксидованог графена долази до промене типа преференцијалног места и то постаје место „врх“, што указује на интеракцију Pt са незасићеним везама C-атома, слично као у случају адсорпције H и OH. Баш као и код H и OH, најјаче везујућа су места у непосредној близини кисеоничних група. Побољшано везивање Pt на оксидованом графену у односу на чист графен од кључног је значаја за потенцијалне катализаторе код којих су материјали на бази графена носачи Pt. Управо места у околини кисеоничних група, која су најреактивнија, представљала би места иницијалне нуклеације Pt наночестица приликом депозиције Pt на графен. Појачано везивање Pt уочено је и у случају графена са ваканцијом засићеном кисеоником [66]. Оно махом потиче од интеракције Pt са незасићеним везама графенске равни, али може бити потпомогнуто и присуством саме кисеоничне групе, као што је описано у реф. [72]. Као и у случају хлора, нека адсорпциона места показала су се као нестабилна за адсорпцију платине. По правилу, нестабилна су била управо она места која слабо везују и друге испитиване адсорбате.

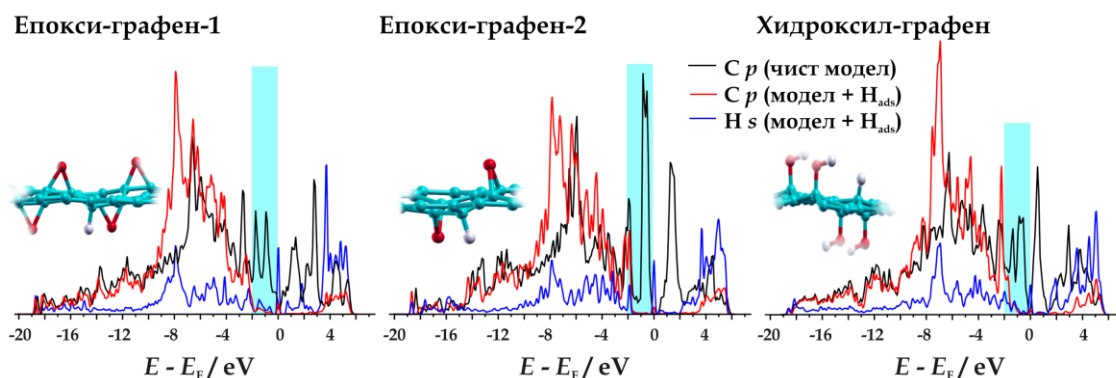
У циљу испитивања универзалне везе између енергија адсорпције различитих адсорбата на оксидованом графену корелисане су енергије адсорпције OH, Cl и Pt са енергијом адсорпције водоника, као најједноставнијег адсорбата. Како се Pt у неким случајевима адсорбује на место „мост“, за корелацију смо користили средњу вредност енергија адсорпције водоника на два угљеникова атома који сачињавају тај мост. Уочена је одлична корелација између енергија адсорпције различитих адсорбата, са вредностима коефицијената детерминације већим од 0,99 и релативним грешкама нагиба мањим од 4% у сва три случаја (слика 6). Одсечци добијених линеарних функција једнаки су нули. Овако добра корелација указује да се приликом разматрања различитих једноставних адсорбата на оксидованом графену може применити следећи принцип: што је јаче везивање водоника на датом адсорпционом месту, биће јаче везивање и других адсорбата на истом том месту. Према томе, уколико не долази до везивања водоника на датом месту, неће се везивати ни други адсорбати, што произилази и из вредности одсецака једнаких нули.



**Слика 6.** Зависност енергије адсорпције Cl, OH и Pt од енергије адсорпције H на одговарајућим адсорпционим местима сва три модела оксидованог графена. Прилагођено из реф. [71], уз дозволу PCCP Owner Societies.

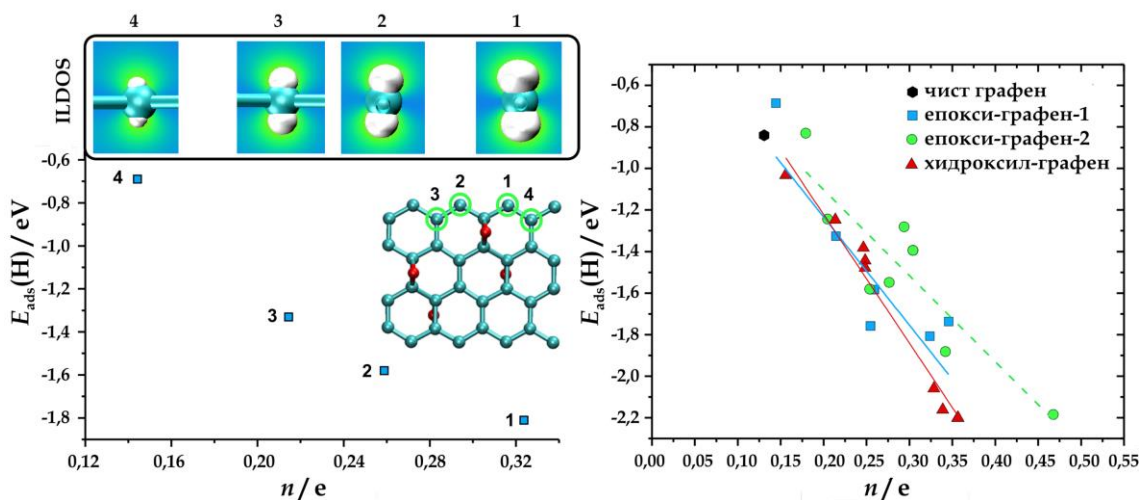
Наравно, одређено расејавање тачака око добијених правих ипак постоји. Оно се може приписати ефектима локалне геометрије (набирање равни услед присуства О-група) и интеракцијама адсорбата са кисеоничним групама уместо са базалном равни графена. Други утицај најизраженији је у случају адсорпције Cl на хидроксил-графену, услед интеракције Cl са H из OH групе хидроксил-графена, као што је дискутовано изнад. Уочавамо да тачке које би се односиле на енергије адсорпције одабраних врста на чистом графену не би припадале добијеним правима. У случају Pt додатни узрок одступања може бити различит тип адсорпционог места у односу на H и усредњавање енергија адсорпције H вршено при корелисању.

Уочене корелације морају имати порекло у електронској структури самог оксидованог графена, без присуства адсорбата. Анализом пројектованих густина електронских стања модела оксидованог графена уочено је преклапање између *p*-стања C атома и валентних орбитала адсорбата, што се у случају  $H_{ads}$  може видети на [слици 7](#), указујући на јаку хемијску интеракцију између ових врста. Стања адсорбата се по вредности енергије налазе у горњем делу валентне траке оксидованог графена, веома близу Фермијевом нивоу. Упоредујући стања C атома пре и после адсорпције свих врста уочава се да стања у енергетском опсегу од  $-2$  до  $0$  eV *vs.*  $E_F$  ишчезавају приликом адсорпције ([слика 7](#)), што јасно говори да су управо та стања одговорна за везивање адсорбата.



**Слика 7.** Поређење густина електронских стања угљеникових атома пре и после адсорпције водоника на њих, за сва три модела оксидованог графена. У горњем левом углу сваког графика дата је одговарајућа релаксирана структура, припремљена помоћу софтвера XCrySDen [48]. Прилагођено из реф. [71], уз дозволу PCCP Owner Societies.

Детаљнија анализа густина електронских стања показала је да адсорпциона места, односно С атоми, који везују адсорбате најјаче показују највећи број електронских стања веома близу  $E_F$ . Такође, на овим местима уочено је највеће преклапање  $s$  и  $p$  орбитала угљеника, односно у питању су С атоми који су највише подлегли  $sp^2 \rightarrow sp^3$  рехибридизацији. Као што је већ споменуто, то су управо С атоми у суседству О-група. Поређењем интегралених локалних густина електронских стања (ILDOS) угљеникових атома који различитом јачином интерагују са Н (слика 8) уочено је да је ILDOS већа за јаче везујућа места. На основу до сада изложених резултата као потенцијални дескриптор реактивности оксидованог графена намеће се број електронских стања у опсегу енергија  $(-2, 0)$  eV vs.  $E_F$ ,  $n$ , у коме су уочене највеће промене приликом адсорпције. Корелација енергија адсорпције водоника са бројем електронских стања у наведеном опсегу приказана је на слици 8.



**Слика 8.** Лево: корелација енергија адсорпције водоника на одабраним местима епокси-графена-1 и броја електронских стања у опсегу  $(-2, 0)$  eV vs.  $E_F$ . У горњем, левом углу приказане су интегралене локалне густине електронских стања у истом опсегу за одабране С атоме. Десно: иста корелација за сва испитивана адсорпциона места на сва три модела оксидованог графена. Прилагођено из реф. [71], уз дозволу *RCCP Owner Societies*.

Добијена корелација није идеално линеарна, што је и очекивано услед чињенице да у неким случајевима адсорбати не реагују само са базалном равни графена,



већ и са кисеоничним групама. Упркос одступању од линеарности, уочава се добар тренд који указује да управо број електронских стања у близини  $E_F$  одређује реактивност датог С атома у графену. Аналогна корелација за све моделе оксидованог графена дата је на [слици 8](#), десно. Као и у случају првобитно разматраног епокси-графена-1, расејавање тачака је видно, али општи тренд опстаје. Одабир енергетског прозора у оквиру кога ће се вршити интеграција, односно рачунати број електронских стања, може деловати донекле произвољно. Могуће је прерачунати вредности  $n$  за различите енергетске опсеге и на тај начин одабрати опсег који резултује најбољом корелацијом. Међутим, такав приступ не би имао физички смисао. Суштински, изабрана област енергија мора обухватати сва стања која учествују у везивању адсорбата. Притом, осетљивост је веома висока - промена вредности  $n$  од  $\sim 0,35$  е одговара промени енергије адсорпције водоника од готово 1,5 eV ([слика 8, десно](#)).

Упркос проблему тачног одабира опсега, општи закључак стоји: јачина интеракције базалне равни модификованог графена и датог адсорбата одређена је електронском структуром С атома, односно бројем његових стања непосредно испод  $E_F$ . С друге стране, електронска структура графена са кисеоничним дефектима одређена је управо типом и међусобним распоредом тих група. Као две основне разлике приликом везивања адсорбата на оксидовани у односу на чист графен могу се издвојити: (i) деформација графенске равни изазвана  $sp^2 \rightarrow sp^3$  рехибридизацијом С атома за које се везују О-групе и (ii) електронска дефицитарност базалне равни графена услед присуства електронегативног кисеоника. У циљу раздвајања споменути два ефекта и процене удела сваког од њих у крајњој интеракцији, испитали смо адсорпцију одабраних адсорбата на хипотетичкој структури закривљеног графена, без кисеоничних дефеката. Оваква структура добијена је уклањањем кисеоничних група са графенске равни, задржавајући притом координате С атома које су имали у њиховом присуству („замрзавањем“ С атома). Овакав систем има исту количину наелектрисања као чист графен, како нема кисеоничних група које би га учиниле електрон-дефицитарним, а у исто време поседује и незасићене везе које су резултат нарушавања  $\pi$  електронског облака графена услед његове закривљености. У случају адсорпције водоника све енергије адсорпције израчунате на оваквом,

закривљеном, графену износе између  $-1,51$  и  $-1,99$  eV. Количина наелектрисања пренетог приликом адсорпције готово је иста као у присуству O-група. Нешто слабије везивање уочено је само у случају претходно најјаче везујућих места. Одавде је јасно да највећи допринос појачаној реактивности оксидованог графена представља набирање графенске равни, док је прерасподела наелектрисања изазвана присуством електронегативног кисеоника додатни, мањи утицај. Наведени закључак у складу је са резултатима из реф. [73], где је показано да се промена јачине интеракције водоника са графеном може постићи деформацијом графенске равни, без увођења икаквих функционалних група. У случају адсорпције хлора на закривљени, нефункционализовани графен, ситуација је слична описаној за водоник. Једина уочена разлика је у томе што се хлор у овом случају још јаче везивао на претходно најјаче везујућа места (за приближно  $0,3$  eV јаче) и количина наелектрисања која је прелазила на њега била је већа, што се може приписати чињеници да закривљени графен није осиромашен електронима због одсуства O-група.

#### 4.2.2. Супституционо допирани графен

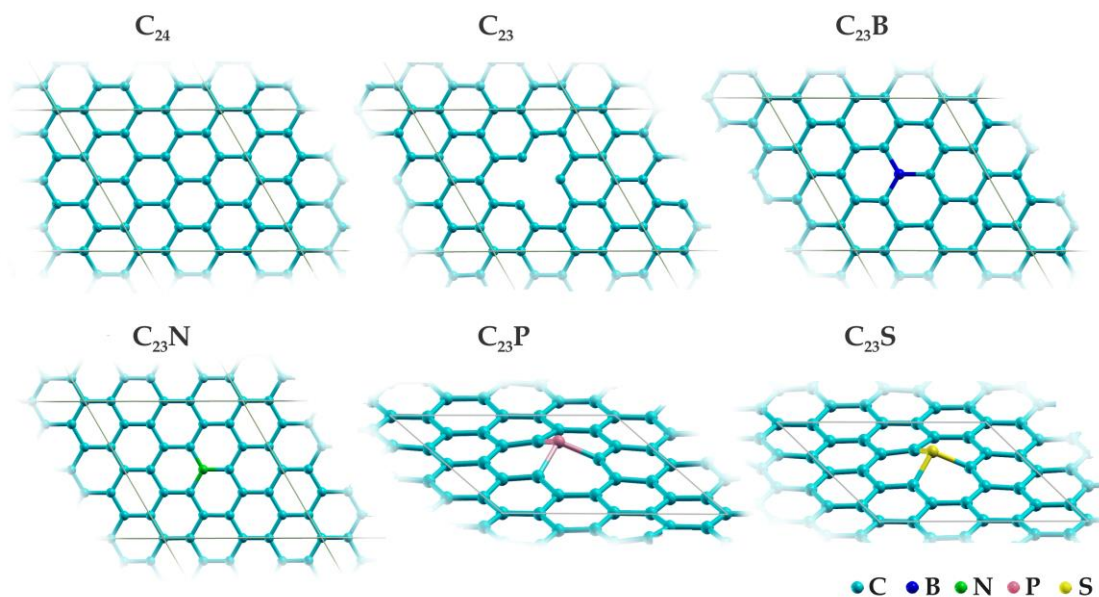
Уклањањем једног угљениковог атома из графенске равни формира се моноваканција, за шта је потребно уложити енергију од  $15,72$  eV. Везивањем допанта на место моноваканције добијају се допирани графени. Од испитиваних допаната на ваканцију се најјаче везује бор, затим азот и фосфор, а најслабије сумпор (табела 2). Добијени структурни параметри у складу су са претходним извештајима из литературе (табела 2). Испитивани системи показали су се као немагнетни, осим графена допираног фосфором који има укупну магнетизацију од  $0,95 \mu_B$  (табела 2).

Како бор и фосфор имају мању електронегативност од угљеника, приликом њиховог уграђивања у графен долази до преласка наелектрисања са њих на суседне C атоме. С друге стране, азот има већу електронегативност од угљеника, па је у том случају Бадерова анализа потврдила пренос наелектрисања са C на N. Сумпор такође има већу електронегативност од угљеника, али ова разлика је минимална ( $0,03$  по Полинговој (*Pauling*) скали) и уочава се мали трансфер наелектрисања са S на базалну раван графена.

**Табела 2.** Енергије везивања допанта (X) на моноваканцији графена ( $E_b(X)$ ), међуатомска растојања између допанта и суседног угљениковог атома ( $d(C-X)$ ), висина допанта изнад графенске равни ( $h_x$ ) и укупна магнетизација испитиване суперћелије ( $M_{tot}$ ), за дате моделе допираних графена. Масним цифрама дати су резултати овог рада, а стандардним подаци из назначене литературе. Подаци репродуковани из реф. [81], уз дозволу *RCCP Owner Societies*.

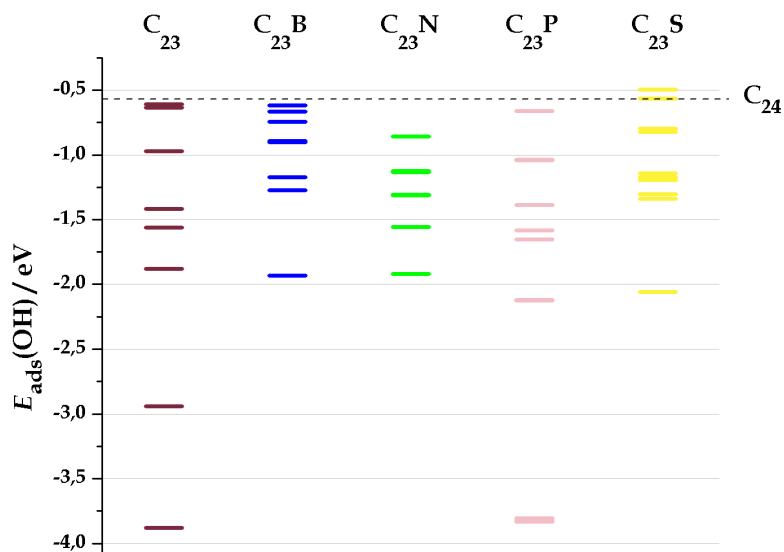
Модел	Допант (X)	$E_b(X)$ / eV	$d(C-X)$ / Å	$h_x$ / Å	$M_{tot} / \mu_B$
$C_{23}B$	B	<b>-13,34</b>	<b>1,50</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
		-13,27 [74]	1,50 [75]	0,00 [77]	0,00 [77]
			1,46 [76]		
			1,48 [77]		
$C_{23}N$	N	<b>-11,95</b>	<b>1,41</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
		-11,93 [74]	1,42 [76]	0,00 [77]	0,00 [77]
			1,41 [77]		
$C_{23}P$	P	<b>-8,52</b>	<b>1,76</b>	<b>0,94</b>	<b>0,95</b>
		-8,46 [74]	1,77 [78]	0,09 [78]	0,95 [74]
		-8,44 [78]	1,78 [79]	1,46 [77]	1,05 [77]
			1,77 [77]		
$C_{23}S$	S	<b>-7,47</b>	<b>1,75</b>	<b>0,92</b>	<b>0,00</b>
			1,78 [80]	1,1 [80]	
			1,78 [79]		
$C_{24}$	C	<b>-15,72</b>	<b>1,42</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>

Како су атоми бора и азота сличних димензија као атом угљеника, приликом њиховог везивања на моноваканцију графена не долази до нарушавања његове планарности. С друге стране, фосфор и сумпор, као припадници друге периоде у односу на угљеник, доводе до деформације базалне равни (**слика 9**) повлачећи себи суседне С атоме за 0,18 Å (P), односно 0,14 Å (S) ван равни. Као што је показано, деформација базалне равни графена резултује њеном повећаном реактивношћу, те се у случају допирања графена фосфором и сумпором може очекивати јаче везивање и Н и ОН.



**Слика 9.** Модели чистог графена ( $C_{24}$ ), графена са моноваканцијом ( $C_{23}$ ), и графена допираног бором ( $C_{23}B$ ), азотом ( $C_{23}N$ ), фосфором ( $C_{23}P$ ) и сумпором ( $C_{23}S$ ). Сивим линијама означене су ивице коришћених суперћелија. Графички приказ припремљен је коришћењем XCrySDen софтвера [48]. Прилагођено из реф. [81], уз дозволу PCCP Owner Societies.

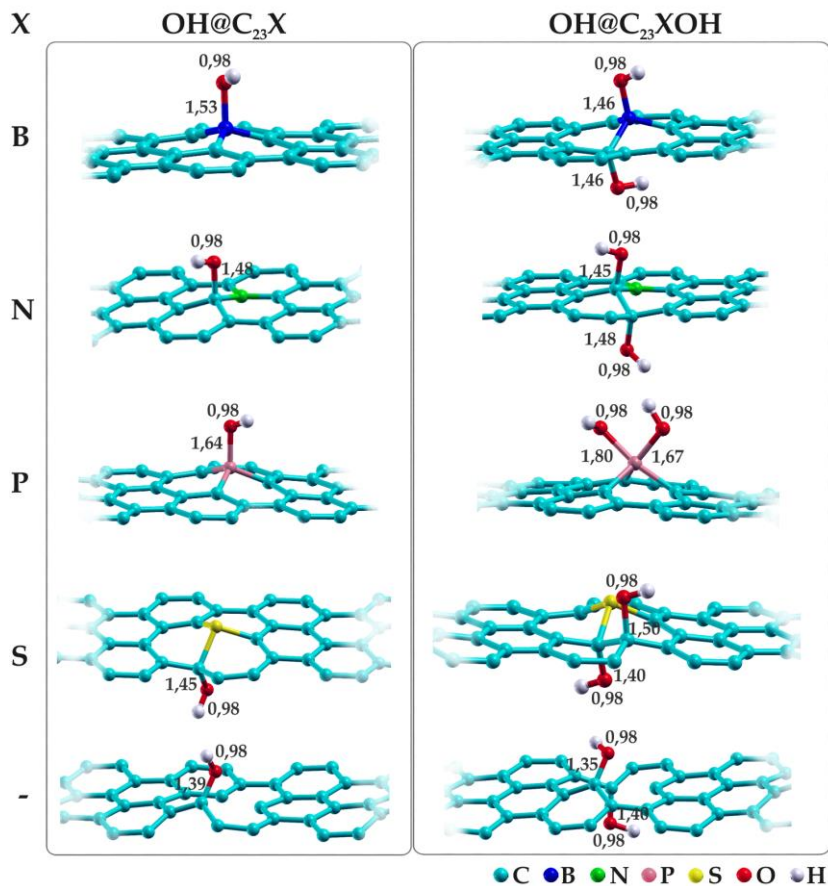
Као што је већ споменуто, хидроксилна група се везује на место „врх“ чистог графена, на 1,52 Å изнад угљениковог атома, који се притом рехибридизује уз набирање графенског слоја. У случају хексагоналне  $C_{24}$  ћелије одговарајућа енергија адсорпције ОН износи  $-0,57$  eV (**табела 3**), у складу са претходним извештајима из литературе [62,63]. Везивање ОН групе на површину допираног графена може се разматрати као иницијални корак оксидације ове површине. Адсорпција ОН на моделима допираних графена испитана је на различитим адсорпционим местима, узимајући у обзир растојање групе од допанга. У случају графена допираних фосфором и сумпором, у разматрање је узето и са које стране равни се налази група. За све испитиване моделе уочен је општи тренд опадања реактивности С атома са његовим растојањем од допанга. Добијене вредности енергија адсорпције приказане су на **слици 10**. У даљој анализи фокус ће бити на структурама којима одговара најнижа енергија адсорпције, односно најјаче везивање ОН групе.



**Слика 10.** Енергије адсорпције ОН на моделима вакантног и допираног графена. Испрекиданом линијом означена је одговарајућа енергија адсорпције ОН на чистом графену. Прилагођено из реф. [81], уз дозволу *PCCP Owner Societies*.

Код графена допираних бором и фосфором ОН група преференцијално се везује за сам допант (**слика 11**). С друге стране, код графена допираних азотом и сумпором ОН група преферира везивање за С атом који је први сусед допанта, с тим да је у случају сумпора као допанта ОН група везана на супротној страни равни у односу на избочину која настаје услед присуства атома S. Овакво понашање може се довести у везу са електронегативношћу допаната. Допанти мање електронегативности од угљеника су електрофилни и добро везују ОН групе богате електронима. С друге стране, допанти електронегативнији од угљеника чине себи суседне угљеникове атоме парцијално позитивним, те се ОН групе преференцијално везују баш за те С атоме.

Најјаче везивање добијено је на незасићеним С атомима који су први суседи моноваканције у графену, са енергијом адсорпције која износи  $-3,88 \text{ eV}$  (**табела 3**). На основу ових података јасно је да ОН групе показују појачану тенденцију везивања на графенску раван када на њој постоје дефекти у виду допаната, или ваканција, односно да је оксидација графенског материјала олакшана присуством дефеката.



**Слика 11.** Оптимизоване структуре адсорпције једне (лево) и две (десно) ОН групе на моделима  $C_{23}X$ , са дужинама С–О, или Х–О и О–Н веза датим у ангстремима. Графички приказ припремљен је коришћењем XCrySDen софтвера [48]. Прилагођено из реф. [81], уз дозволу PCCP Owner Societies.

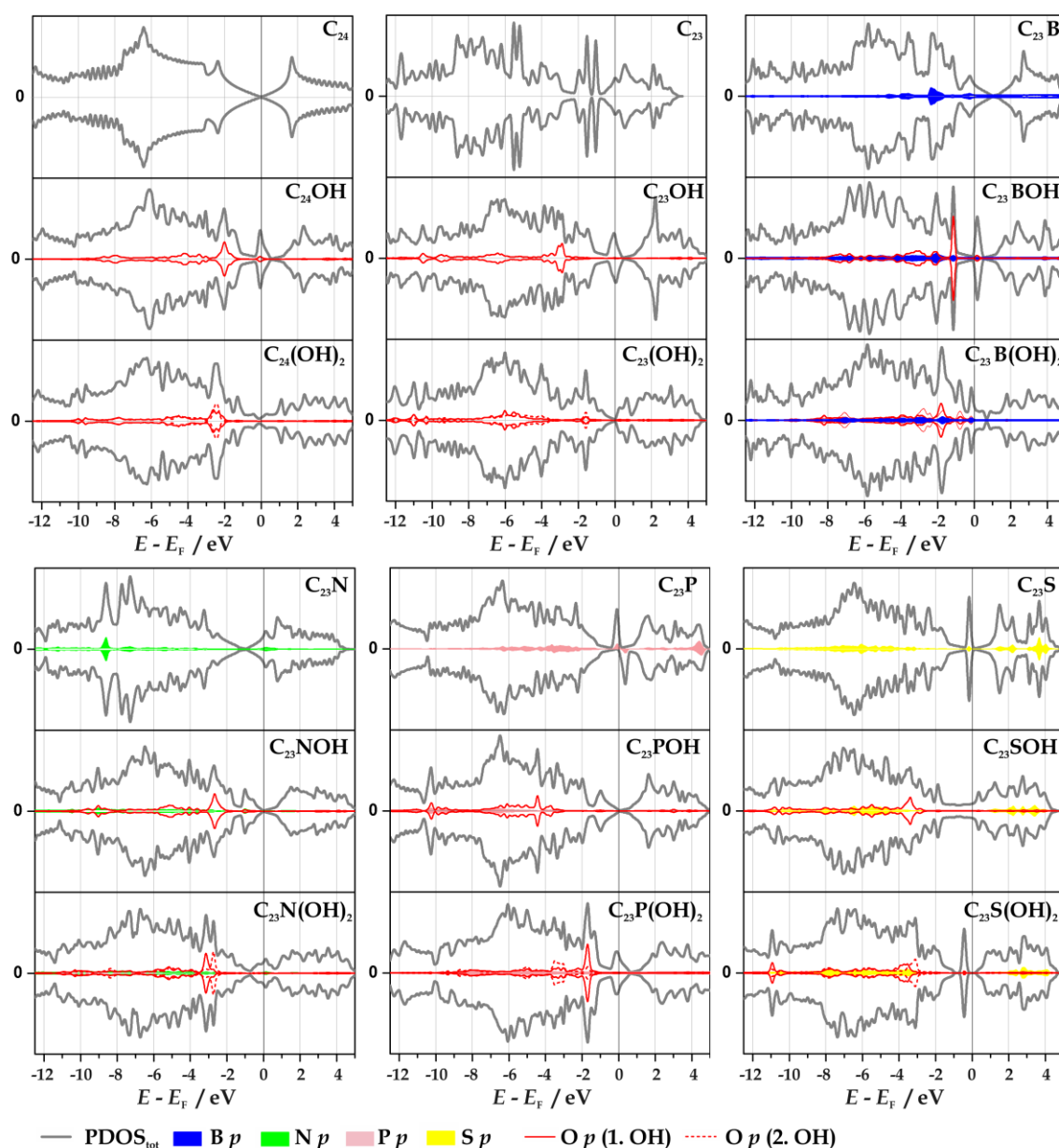
Даља оксидација површина допираних графена може се моделовати везивањем још једне ОН групе, односно адсорпцијом ОН на  $C_{23}XOH$  системе. Познато је да се у случају недопираног графена ОН групе приликом адсорпције распоређују по базалној равни тако да нарушавање  $\pi$  електронског облака графена буде минимално, а број формираних водоничних веза међу ОН групама максималан [56]. Притом, најреактивнији су С атоми суседни С атомима за које су већ везане ОН групе, услед постојања незасићених веза, као и закривљености графенске равни у тој области [56]. У складу са овим принципима, уколико су присутне две ОН групе, оне се распоређују тако да међусобно буду у *орто* положају [56], што је и у овом раду приказано као најповољније приликом испитивања адсорпције ОН на хидроксил-графену (одељак 4.2.1). Иста ситуација уочена је и код графена

допираног бором, азотом и сумпором – друга ОН група преференцијално се везује на С атом који је први сусед атома за који је везана прва ОН група, али са супротне стране графенске равни у односу на прву групу. Једино у случају графена допираног фосфором и друга ОН група се везује за сам допант, као и прва. Уколико је у графену присутна моноваканција друга ОН група се везује за следећи С атом који је први сусед ваканције, а нема већ везану ОН групу (**слика 11, десно**).

**Табела 3.** Енергије адсорпције једне и две ОН групе на чистом и допираним графенима, као и на графену са моноваканцијом, рачунате унутар  $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$  ( $m = 24$ ) и  $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$  ( $m = 54$ ) ћелија. Подаци репродуковани из реф. [81], уз дозволу *RCCP Owner Societies*.

Модел	1 ОН		2 ОН			
	$m = 24$ $E_{\text{ads}}$ / eV	$m = 54$ $E_{\text{ads}}$ / eV	$m = 24$ $E_{\text{ads,diff}}$ / eV	$m = 54$ $E_{\text{ads,diff}}$ / eV	$m = 24$ $E_{\text{ads,int}}$ / eV	$m = 54$ $E_{\text{ads,int}}$ / eV
$C_x$	-0,57	-0,80	-2,13	-2,28	-1,35	-1,54
$C_{m-1}B$	-1,93	-2,18	-1,87	-2,08	-1,90	-2,13
$C_{m-1}N$	-1,92	-2,14	-1,68	-1,87	-1,80	-1,97
$C_{m-1}P$	-3,83	-4,03	-2,61	-3,10	-3,22	-2,95
$C_{m-1}S$	-2,06	-2,29	-2,95	-3,14	-2,50	-2,20
$C_{m-1}$	-3,88	-3,85	-5,60	-5,35	-3,60	-3,29

Утицај величине испитиване суперћелије на добијене резултате, повезан са концентрацијом допанта, испитан је поређењем резултата добијених на  $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$  и  $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$  суперћелијама. Израчунате вредности енергија адсорпције ОН група типично су негативније у већој суперћелији за око 0,2 eV, осим у случају графена са моноваканцијом, код кога се јаче везивање добија у мањој ћелији (**табела 3**). Битно је нагласити да је у свим системима у којима је уочено одвајања  $H_2O$  приликом адсорпције две ОН групе у  $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$  ћелији исто понашање уочено и у  $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$  ћелији. Одавде је јасно да је  $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$  ћелија довољно велика за уочавање основних трендова приликом адсорпције ОН. Споменути случајеви у којима се уочава издвајање воде неће бити детаљније дискутовани овде како нису од значаја за разумевање утицаја допанта на реактивност базалне равни графена.



**Слика 12.** Пројектоване густине електронских стања чистог графена, графена са моноваканцијом и допираних графена како у редукованом стању ( $C_{24}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{23}X$ ), тако и у присуству једне ( $C_{24}OH$ ,  $C_{23}OH$ ,  $C_{23}XOH$ ) и две ( $C_{24}(OH)_2$ ,  $C_{23}(OH)_2$ ,  $C_{23}X(OH)_2$ ) хидроксилне групе на површини. Приказане су укупне пројектоване густине електронских стања система ( $PDOS_{tot}$ ), као и  $p$  стања допаната и кисеоника адсорбованих  $OH$  група. Прилагођено из реф. [81], уз дозволу *PCCP Owner Societies*.

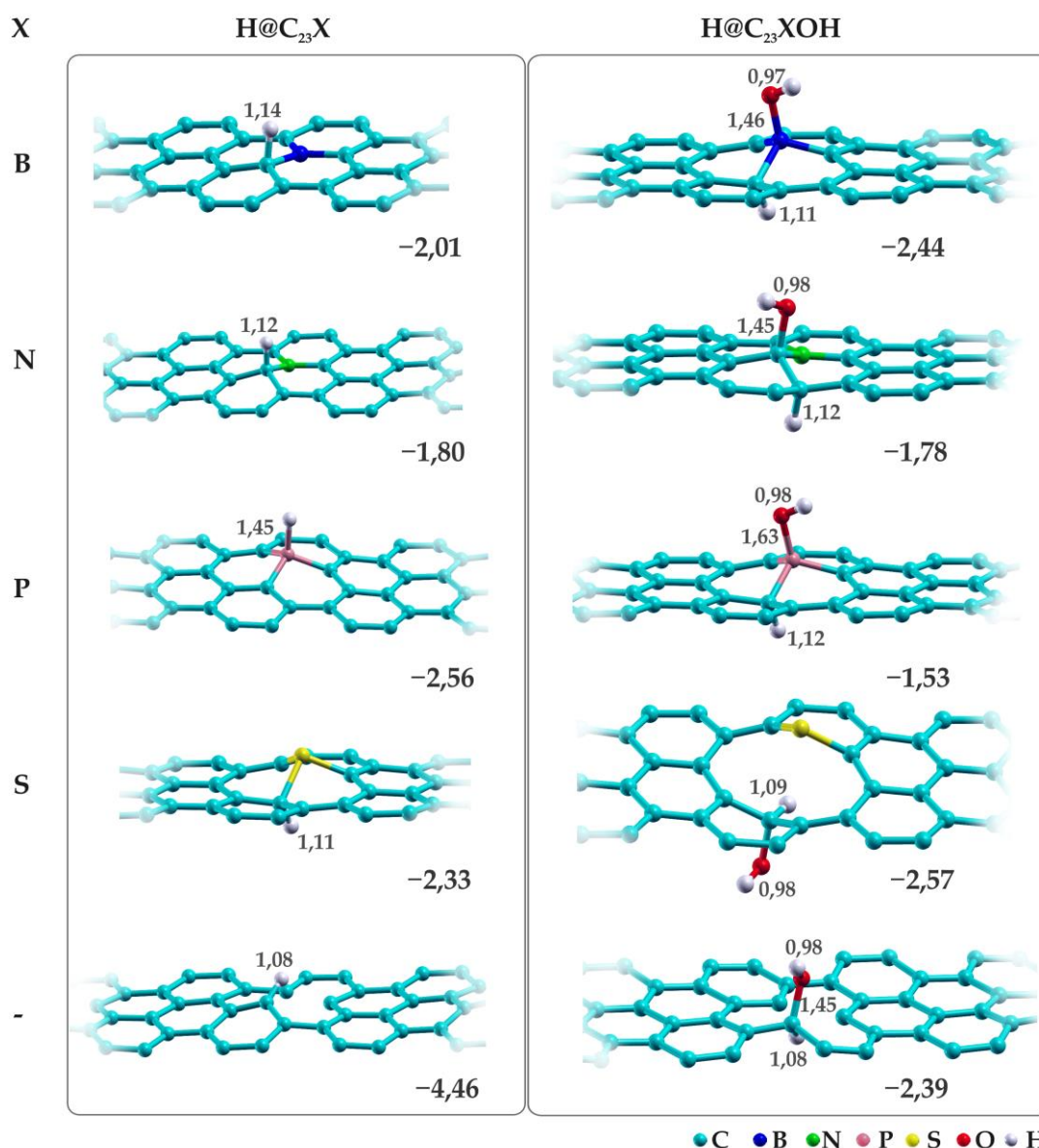
Анализом пројектованих густина електронских стања утврђено је да приликом оксидације графена са структурним дефектима не долази до отварања



енергетских процепа, другим речима проводљивост материјала је очувана при оба испитивана степена оксидације, што је веома значајно за потенцијалне примене оваквих материјала у електрохемији. Једини изузетак је графен допиран сумпором, који при вишем степену оксидације поседује енергетски процеп од приближно 0,2 eV (слика 12).

Претходно је на примеру графена са кисеоничним групама показано да су стања С атома непосредно испод Фермијевог нивоа одговорна за реактивност графенске базалне равни и показана је корелација између енергија адсорпције различитих једноставних адсорбата на њој. Исто размишљање може се проширити и на посматране моделе редукованих и оксидованих форми вакантног и допираних графена. У случају оксидованих графена са структурним дефектима промена електронске структуре површине потиче како од присуства допанта, или ваканције, тако и од присуства самих ОН група. У циљу анализе реактивности допираних графена испитали смо адсорпцију атомског водоника на датим моделима.

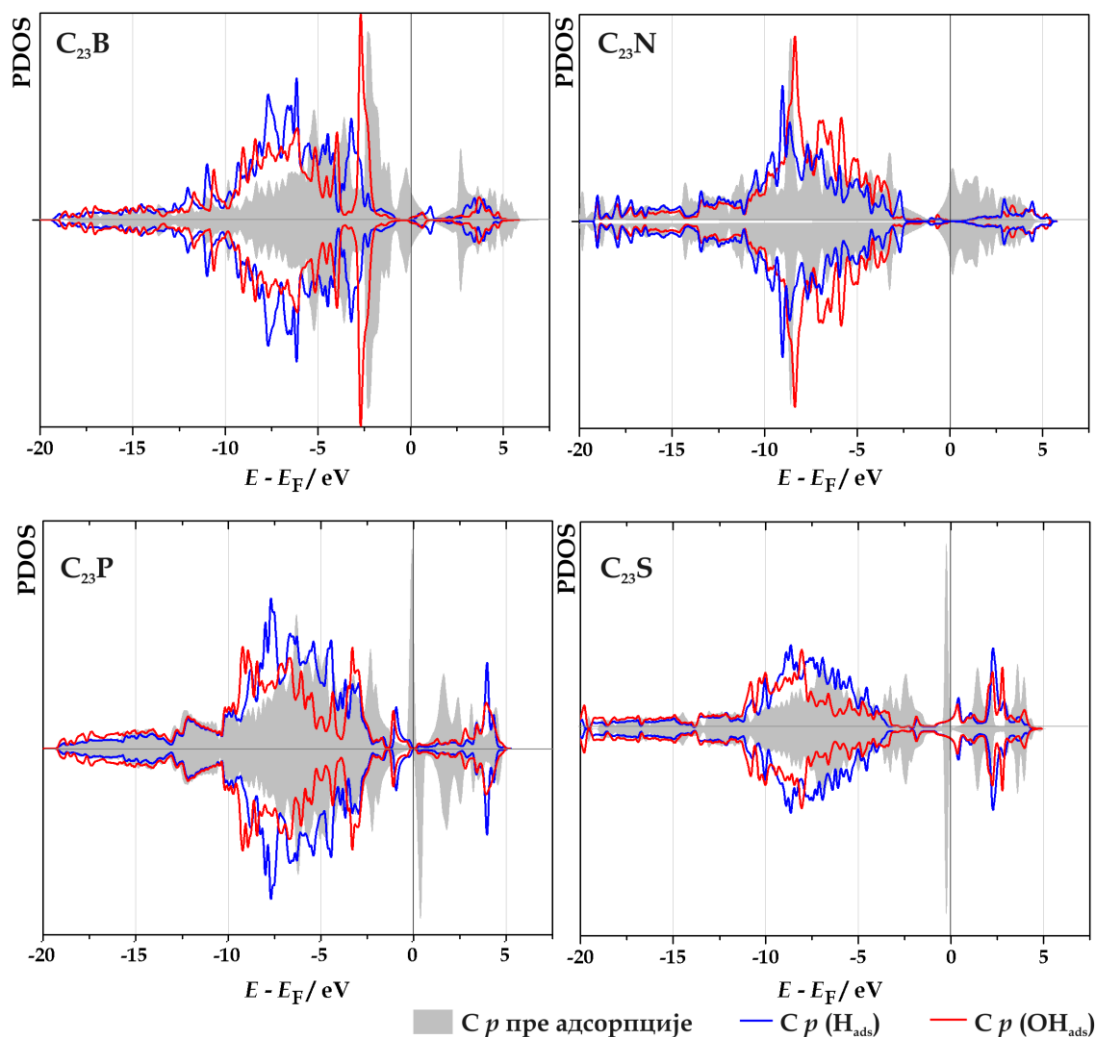
Водоник се везује за чист графен ( $C_{24}$ ) са енергијом адсорпције од  $-0,72$  eV, на растојању  $1,13$  Å од угљениковог атома који се притом рехибридизује набирајући графенску раван. Израчуната енергија адсорпције у складу је са претходним извештајима из литературе [59,60]. У случају вакантног и допираних графена уочена је појачана реактивност графенске равни према водонику, веома слично случају адсорпције ОН. Једина промена преференцијалног адсорпционог места уочена је у случају графена допираног бором, где се водоник везује за први С сусед бора (слика 13), уместо на сам В, као што је био случај са ОН групом. Одговарајућа енергија адсорпције износи  $-2,01$  eV и у складу је са резултатима из реф. [75], где је добијено  $-1,89$  eV. Приликом адсорпције Н на самом В уочено је слабије везивање, са енергијом адсорпције  $-1,66$  eV, док је у реф. [76] та енергија  $-1,82$  eV. Тренд опадања јачине везивања са порастом растојања С атома од допанта уочен је и у случају адсорпције Н. Азот се и у случају адсорпције Н показао нереактивним, везујући га са енергијом адсорпције од  $-0,51$  eV, док је у реф. [76] та енергија  $-0,71$  eV. Као и у случају адсорпције ОН, најповољније место је допанту суседни С атом (слика 13), баш као и за графен допиран сумпором. У случају допирања фосфором Н се најјаче везује управо на Р (слика 13).



**Слика 13.** Оптимизоване структуре адсорпције Н на моделима  $\text{C}_{23}\text{X}$  и  $\text{C}_{23}\text{XOH}$ , са дужинама  $\text{C-H}$ , или  $\text{X-H}$  и  $\text{O-H}$  веза датим у ангстремима. У доњем десном углу сваке структуре наведена је одговарајућа енергија адсорпције изражена у електрон-волтима. Графички приказ припремљен је коришћењем XCrySDen софтвера [48]. Прилагођено из реф. [81], уз дозволу PCCP Owner Societies.

Присуство једне  $\text{OH}$  групе на површини графена значајно мења његову реактивност према  $\text{H}$ . У случају чистог графена, као и графена допираног бором, или сумпором реактивност према  $\text{H}$  је повећана, односно добијене су негативније енергије адсорпције. С друге стране,  $\text{H}$  се слабије везује на слабо оксидоване облике графена допираног азотом, или фосфором, као и вакантног графена.

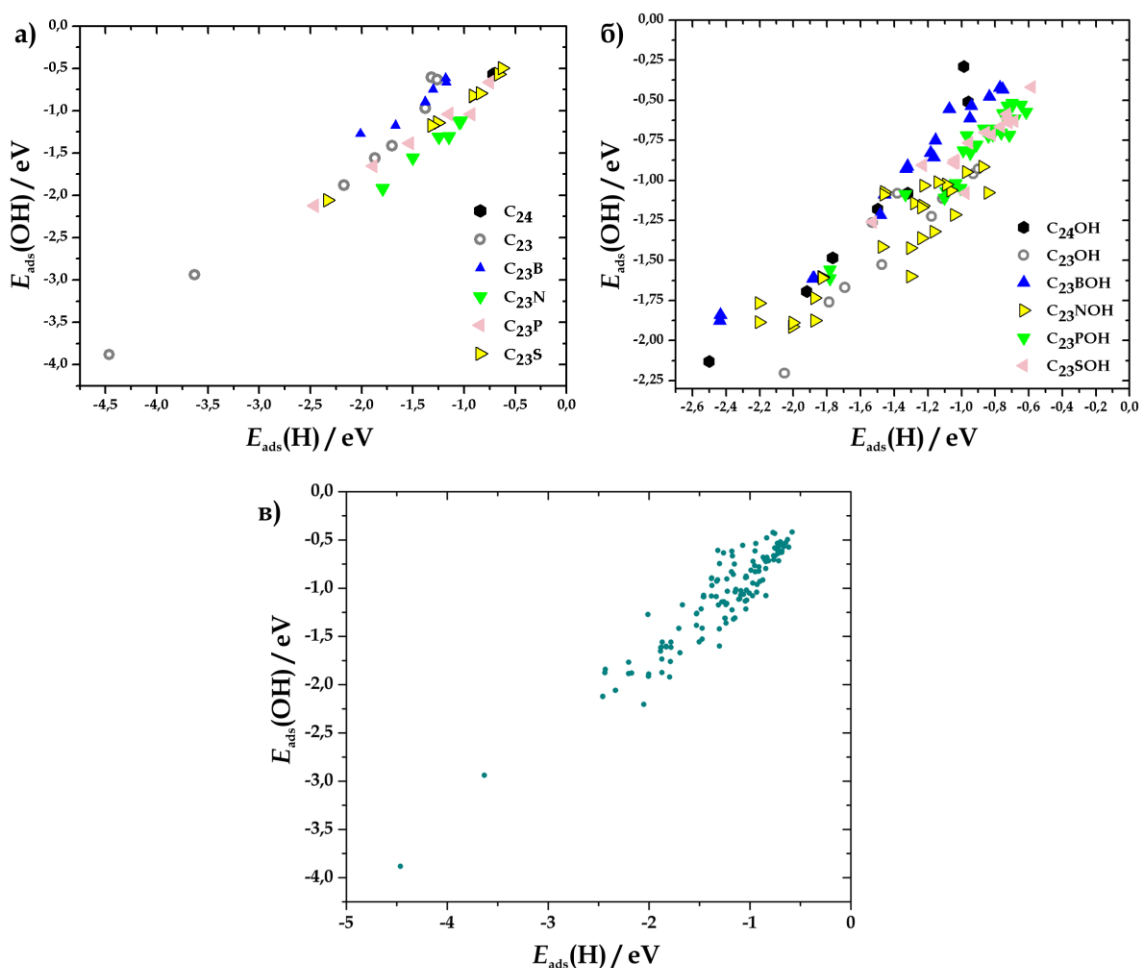
Адсорпција Н на  $C_{23}SOH$  резултује раскидањем једне  $C-S$  везе и деформацијом графенске равни тако да се Н везује за исти  $C$  атом за који је везана и  $OH$  група (слика 13). Слична структура добија се и у случају благо оксидованог графена са моноваканцијом ( $C_{23}OH$ ).



**Слика 14.** Пројектоване густине  $p$  стања угљеникових атома, најјаче везујућих адсорпционих места за Н и  $OH$ , на базалној равни графена допираних бором, азотом, фосфором и сумпором, пре (сиво) и после адсорпције Н (плаво) и  $OH$  (црвено). Прилагођено из реф. [81], уз дозволу *PCCP Owner Societies*.

Узимајући у обзир све сличности уочене приликом адсорпције Н и  $OH$  на редукованим и оксидованим облицима графена са структурним дефектима, а знајући да су у случају оксидованог, недопираног графена стања  $C$  атома

непосредно испод Фермијевог нивоа одговорна за везивање адсорбата, анализирани су пројектоване густине електронских стања допираних графена без адсорбата, као и са адсорбованим Н и ОН (слика 14). Поређењем  $p$  стања С атома допираног графена који представља најјаче везујуће адсорпционо место пре и након адсорпције уочено је да приликом адсорпције долази до пражњења стања до око 2,5 eV испод  $E_F$ , тако да су  $p$  стања угљеника стабилизована и померена ка нижим вредностима енергија. Од посебне је важности уочити да су  $p$  стања у околини  $E_F$  веома слична приликом адсорпције обе посматране врсте, што указује на сличне механизме везивања Н и ОН на графенима са структурним дефектима.



**Слика 15.** Корелација енергија адсорпције ОН и Н на истим адсорпционим местима (а) редукованих, (б) оксидованих и (в) и редукованих и оксидованих форми допираних графена и графена са моноваканцијом. Прилагођено из реф. [81], уз дозволу *PCCP Owner Societies*.

На основу уоченог заједничког узрока реактивности графена са структурним дефектима према Н и ОН може се очекивати добра корелација између енергија адсорпције ове две врсте. График зависности енергије адсорпције ОН од енергије адсорпције Н на истом адсорпционом месту показао је да споменута корелација заиста постоји (слика 15). Добијена линеарна зависност показује да што је јаче везивање водоника на датом месту, такође ће бити јаче и везивање ОН на истом месту. Слична веза добијена је и у случају оксидованих графена са структурним дефектима (слика 15). Ипак, у овом случају уочавају се већа одступања од линеарности у односу на одговарајуће редуковане облике графена, што се може приписати додатној интеракцији адсорбата са ОН групом на површини. Дакле, у случају оксидованих облика испитиваних површина реактивност осим од положаја електронских стања угљеникових атома зависи и од присутних кисеоничних група као додатног фактора. Највеће расипање тачака примећује се код система  $C_{23}SOH$ , а резултат је споменутих структурних промена до којих долази приликом везивања Н.

## 5. ГРАФЕН СА СТРУКТУРНИМ ДЕФЕКТИМА КАО ЕЛЕКТРОДНИ МАТЕРИЈАЛ ЗА МЕТАЛ-ЈОНСКЕ БАТЕРИЈЕ – ТЕОРИЈСКА РАЗМАТРАЊА

Графен је препознат као одличан кандидат за електродне материјале у батеријама услед своје високе електричне проводљивости, механичке флексибилности и велике специфичне површине. Како се рад метал-јонске батерије заснива се на адсорпцији/десорпцији металних јона, поставља се питање каква је интеракција чистог графена са датим врстама. У наставку ће бити дат преглед литературе о примени материјала на бази графена у МЈБ, а затим ће бити разматрани теоријски аспекти коришћења rGO и допираних графена као електродних материјала за МЈБ, са акцентом на актуелне НЈБ.

### 5.1. Преглед литературе

Раманском спектроскопијом уочено је да графен може примити веома малу количину литијума, док материјали са неколико слојева графена показују већи капацитет, упоредив са капацитетом графита [82]. Бројне теоријске студије потврдиле су да чист графен слабо интерагује како са литијумом, тако и са натријумом и калијумом [74-77]. У складу са тим, новије студије баве се материјалима на бази графена код којих је ојачана споменута интеракција. Истраживања овог типа, како експериментална, тако и теоријска, углавном су усмерена на модификацију графена различитим дефектима, допантима и функционалним групама [78-81], или на испитивање композитних материјала на бази графена [82-88].

Графит може складиштити литијумове јоне до постизања састава  $\text{LiC}_6$  [25]. Повећање растојања међу графенским слојевима у графиту може резултовати додатном адсорпцијом литијума, промоцијом дифузије  $\text{Li}^+$  и другим процесима који побољшавају перформансе батерије [88]. Показано је да присуство моноваканција, као и дефеката вишег реда у графену утиче на енергетику

адсорпције и дифузије литијума, и то не само по равни, већ и нормално на њу [89], тако да Li може дифундовати са једне стране графенске равни на другу. Цабер-Ансари (*Jaber-Ansari*) и сарадници испитивали су у комбинованој теоријско-експерименталној студији развој дефеката у графену приликом његове електрохемијске литијације [98]. Показали су да степен дефектности графена достиже константну вредност након одређеног броја циклуса литијације/делитијације, када дифузија кроз графенски слој постаје неометана, а даље циклирање нема већег утицаја на деградацију материјала.

Експериментално је показано да се велика снага и густина енергије могу постићи коришћењем графена допираног азотом или бором као анодног материјала у ЛЈБ [87]. Одличне перформансе овог материјала објашњене су веома великом брзином адсорпције и дифузије литијумових јона, као и очуваном одличном електричном проводљивошћу графена. Адсорпцију литијума на графену допираном бором теоријски су испитали Ванг (*Wang*) и сарадници [90]. Као преференцијално адсорпционо место показало се место типа „шупљина“ изнад  $C_5V$  шесточланог прстена. Они су утврдили да један атом бора може везати до 6  $Li^+$ , односно да бором допиран графен има велики капацитет за складиштење ових јона услед своје електрон-дефицитарности.

Упркос дугом веку трајања и високим густинама енергије литијум-јонских батерија [99], јавља се проблем релативно скромних светских залиха литијума и све веће потражње за економски приступачним преносивим изворима енергије. Стога се фокус савремених истраживања све више премешта ка натријуму. Натријум је један од најзаступљенијих метала у Земљиној кори услед чега је економски приступачан, а уз то је и нетоксичан. Стандардни електродни потенцијал  $Na^+/Na$  редокс пара износи  $-2,71 V$  на водоничној скали потенцијала, за само  $0,3 V$  више од стандардног електродног потенцијала  $Li^+/Li$  пара. Ипак, услед већих димензија  $Na^+$  у односу на  $Li^+$  јон (јонски радијуси Li, Na и K износе  $0,76 \text{ \AA}$ ,  $1,09 \text{ \AA}$  и  $1,51 \text{ \AA}$ , редом [100]), дифузија  $Na^+$  кроз графит је отежана, те графит може складиштити знатно мање натријума него литијума [101]. Као очигледно решење јавља се идеја повећања међураванског растојања у графиту, или потпуног раслојавања на графенске системе. Дифузија  $Na^+$  би у њима била

олакшана, па се очекује да би били добри електродни материјали за НЈБ. Могућност коришћења композитних материјала на бази графена у НЈБ демонстрирана је у реф. [102]. DFT прорачуни показали су да је капацитет за складиштење натријума веома мали у случају чистог графена, док је у случају графена супституционо допираног азотом (случај графитног азота) још мањи [86]. С друге стране, иста студија показала је да присуство моноваканција, или супституционо уграђеног бора значајно повећава овај капацитет - ови дефекти омогућавају јачу адсорпцију, и то више од једног атома натријума. Стога су ови материјали предложени као добри кандидати за НЈБ. Најјача адсорпција натријума уочена је на моноваканцији, а резултат је постојања насатићених веза угљеникових атома у непосредном суседству ваканције. Споменути утицај допирања бором на способност графена да складишти јоне натријума сличан је претходно поменутом истраживању за случај литијума [90]. Ксу ( $Xu$ ) и сарадници приписали су одличне перформансе аноде од графенске пене допиране азотом [103] погодној комбинацији мезопорозности, велике специфичне површине и повећаног растојања између графенских слојева узрокованог допирањем азотом.

Многобројна истраживања посвећена су разматрању графен-оксида, као и његовог редукованог облика као електродног материјала за МЈБ. Показано је да су кисеоничне групе на површини GO, rGO и угљеничних нанотуба од кључног значаја за складиштење како литијума [88], тако и јона алкалних метала уопштено [104]. Ха ( $Ha$ ) и сарадници [88] успешно су контролисали концентрацију кисеоника на графену термалним третманом GO и користили тако добијени материјал као катоду у ЛЈБ. Приликом пражњења батерије детектовано је формирање Li-O веза фотоелектронском спектроскопијом x-зрачења [88], те су управо кисеоничне групе проглашене за главни извор побољшаног складиштења литијума у GO у односу на чист графен. Иреверзибилне интеракције праћене одвајањем фаза нису уочене. Уочено је и да гравиметријски капацитет материјала опада са смањењем његовог степена оксидације [88]. С друге стране, rGO/GO композити показали су лошије перформансе него сам rGO услед смањене електричне проводљивости материјала. У случају rGO уочен је нагли пад капацитета током првих пар



циклуса пуњења/пражњења батерије [88], као и да продужено циклирање може довести до интерконверзије кисеоничних група [88].

Јачина интеракције кисеоничне групе са датим алкалним металом знатно варира у зависности од врсте функционалне групе. Мун (*Moon*) и сарадници [85] теоријски су испитивали адсорпцију натријума на графену и GO користећи DFT прорачуне. Нашли су да се на чистом графену натријум преференцијално везује на адсорпционо место „шупљина“, приближно  $2,29 \text{ \AA}$  изнад центра шесточланог угљеничног прстена, са енергијом адсорпције од  $-0,507 \text{ eV}$ , приликом чега долази до трансфера наелектрисања са натријума на графенску раван, која прима  $0,657 e$  [85]. У случају модела GO, испитивани су графен-епоксид и хидроксил-графен, са O:C односом од  $0,03125$ . Показано је да графен-епоксид јаче везује натријум, са енергијом адсорпције од  $-1,024 \text{ eV}$  и трансфером  $0,733 e$  са натријума на графен-епоксид [85], при чему се натријум налази за  $0,222 \text{ \AA}$  ближе базалној равни него у случају чистог графена. С друге стране, приликом адсорпције Na на хидроксил-графену уочена је јака интеракција натријума са хидроксилном групом која резултује одвајањем натријум-хидроксида са базалне равни [47,76].

## 5.2. Резултати и дискусија

### 5.2.1. Интеракција металних јона са идеалним графеном

Алкални метали литијум, натријум и калијум слабо интерагују са чистим графеном, везујући се на адсорпционо место „шупљина“ изнад центра шесточланог угљеничног прстена. Најјача интеракција уочена је у случају литијума, док се калијум везује нешто слабије, а натријум најслабије од посматраних метала (**табела 4**). Поређењем резултата добијених из прорачуна са различитим функционалима уочава се да дисперзионе интеракције могу давати значајан допринос у овом случају. Тип преференцијалног адсорпционог места независан је од употребљеног компјутационог приступа. Преференцијално адсорпционо место, као и израчунате енергије адсорпције у добром су слагању са претходним теоријским студијама које су се бавиле овом тематиком [74-77].

Бадеровом анализом система  $C_{32}$  установљено је да приликом интеракције посматраних метала са графенском равни долази до преласка наелектрисања са метала на графенску раван, при чему се преноси 0,997 е у случају литијума, 0,801 е у случају натријума и 0,890 е у случају калијума, што указује на јонски карактер датих интеракција.

Приликом поређења резултата овог рада са подацима из литературе (табела 4), уочавају се одређене варијације у енергијама адсорпције испитиваних метала на графену. Оне се могу приписати различитим димензијама и симетријама посматраних модел-система графена (што би одговарало различитим концентрацијама метала), као и различитим теоријским приступима који су коришћени у наведеним студијама.

**Табела 4.** Енергије адсорпције литијума, натријума и калијума на различитим моделима чистог графена, рачунате помоћу назначених компјутационих схема, изражене у електрон-волтима. Ради поређења, наведени су и подаци доступни у литератури.

Модел Функционал→ Метал↓	$C_{32}$ $p(4\times 4)$	$C_{32}$ 4×4				Подаци из литературе
	PBE	PBE	PBE-D2*	PBE-D3*	vdW-DF2**	
Li	-1,16	-1,19	-1,56	-1,23	-1,046	-1,096 [83]
						-1,4 [84]
Na	-0,49	-0,55	-0,93	-0,64	-0,49	-0,462 [83]
						-0,8 [84]
						-0,507 [85]
						-0,71 [86]
K	-0,90	-0,94	-1,24	-1,07	-0,86	-0,802 [83] -0,9 [84]

\*PBE функционал са емпиријском корекцијом на дисперзионе интеракције дугог домета; \*\*не-локални vdW-DF2 функционал.

Међу разликама у рачунском приступу као један од значајнијих фактора за испитивање ових интеракција истиче се утицај корекције на дисперзионе интеракције. Приликом разматрања модела  $C_{32}$  дисперзионе интеракције нису

узимане у обзир. Наиме, како су уочене значајне хемијске интеракције, сматрано је да оне дају пресудни допринос укупној интеракцији, док би дисперзионе корекције представљале само релативно мали корекциони фактор. Ово је детаљно дискутовано у случају одабране хексагоналне  $C_{24}$  суперћелије графена у одељку 5.2.3.2.

## 5.2.2. Редуковани графен-оксид као електродни материјал за метал-јонске батерије

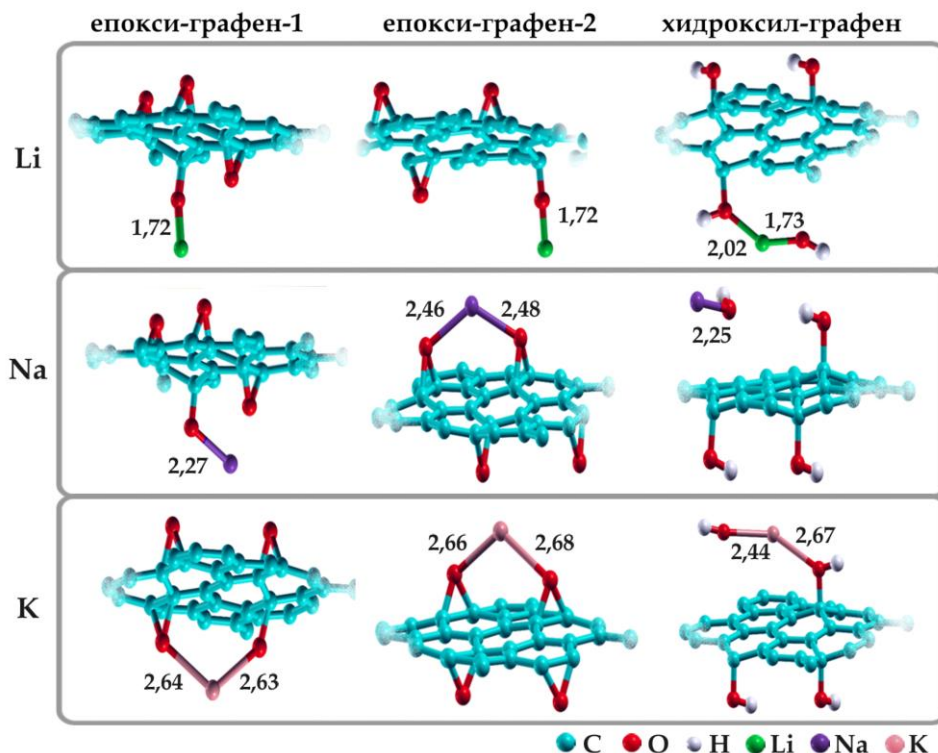
Увођење кисеоничних функционалних група на графенску раван значајно утиче на њену интеракцију са одабраним металима, као што је и очекивано на основу података доступних у литератури [79,82,98]. Уочава се знатно јаче везивање метала у поређењу са чистим графеном (табеле 4 и 5).

**Табела 5.** Енергије адсорпције литијума, натријума и калијума на моделима оксидованог графена. Подаци репродуковани из реф. [54], © Elsevier (2015).

M	$E_{ads}(M) / eV @$		
	епокси-графен-1	епокси-графен-2	хидроксил-графен
Li	-2,38	-2,26	-3,14
Na	-1,97	-2,09	-2,84
K	-2,37	-2,48	-2,79

За разлику од чистог графена, на коме се алкални метали везују на адсорпционо место „шупљина“ интерагујући са графенском базалном равни, у случају оксидованог графена долази до директне интеракције метала са кисеоничним функционалним групама, као што је приказано на слици 16. У случају оба модела графен-епоксида литијум директно интерагује са једном епокси групом, раскидајући C–O везу тако да кисеоник који се иницијално налазио на месту „мост“ прелази на место „врх“ (тзв. отварање епоксида). Приликом адсорпције натријума на епокси-графен-1 ситуација је слична као са литијумом, с тим да је међуатомско растојање између метала и кисеоника за 0,55 Å веће. Интеракција натријума са епокси-графеном-2, као и калијума са оба модела графен-епоксида,

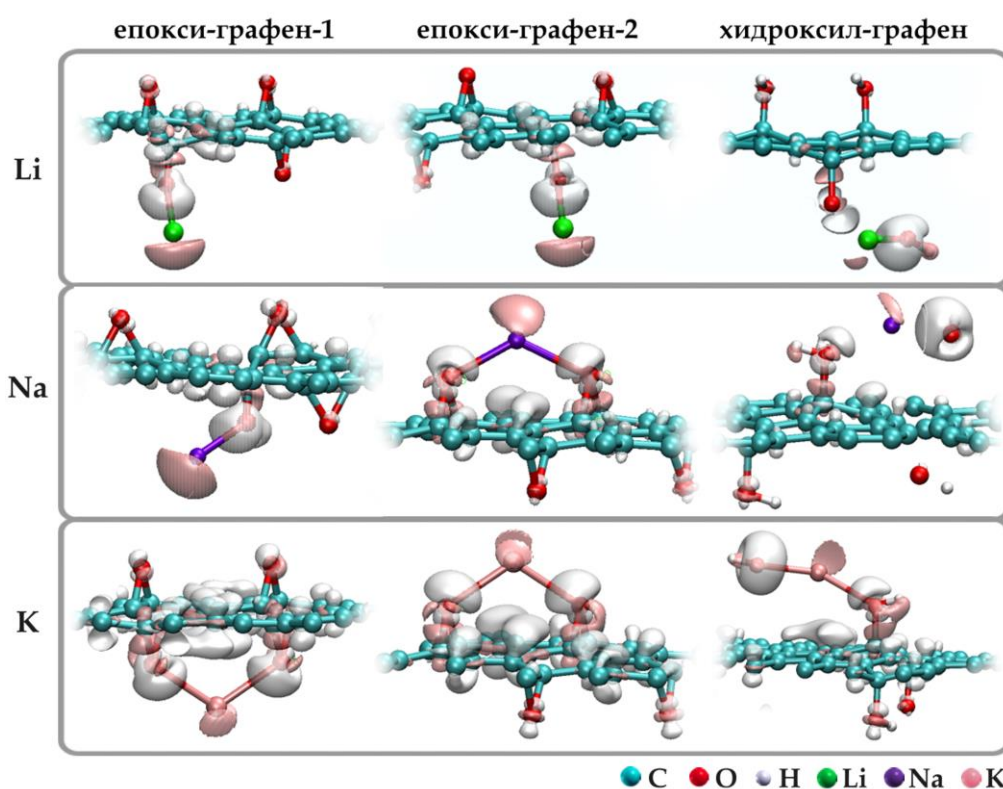
резултује везивањем метала између две епокси групе, с тим да су међуатомска растојања већа у случају калијума (слика 16).



**Слика 16.** Енергетски најповољније оптимизоване структуре интеракције литијума, натријума и калијума са моделима оксидованог графена. Међуатомска растојања дата су у ангстремима. Графички приказ припремљен је коришћењем софтвера XCrySDen [48]. Прилагођено из реф. [54], © Elsevier (2015).

Бадерова анализа показала је да у случају адсорпције сва три метала на сва три модела rGO долази до преноса више од 0,98 е са натријума на супстрат, услед чега се посматрана интеракција може описати као чисто јонска, а алкални метал М заправо се налази у облику катјона  $M^+$  који интерагује са кисеоничним групама. Знајући да је метал јонизован, уочена промена растојања између метала и кисеоника у оптимизованим структурама може се приписати повећању металних јонских радијуса од литијума ка калијуму. У случају хидроксил-графена ситуација приликом адсорпције наведених метала је знатно другачија - долази до откидања једне хидроксилне групе са графенске равни и формирања

хидроксидне фазе. Нова фаза не интерагује са базалном равни, већ је стабилисана интеракцијом са суседном ОН групом на графену. Растојања између метала и кисеоника из ОН групе хидроксида прате исти тренд као јонски радијуси метала. Поставља се питање како се просторно расподељује пренесено наелектрисање, односно који атоми или групе га у којој мери примају. У случају епокси-графена примећено је да наелектрисање највећим делом прелази на атоме кисеоника епокси групе, док се мањи део преноси на делимично нарушени  $\pi$  електронски облак графена (слика 17), што је и очекивано на основу јонског типа интеракције који је установљен Бадеровом анализом.



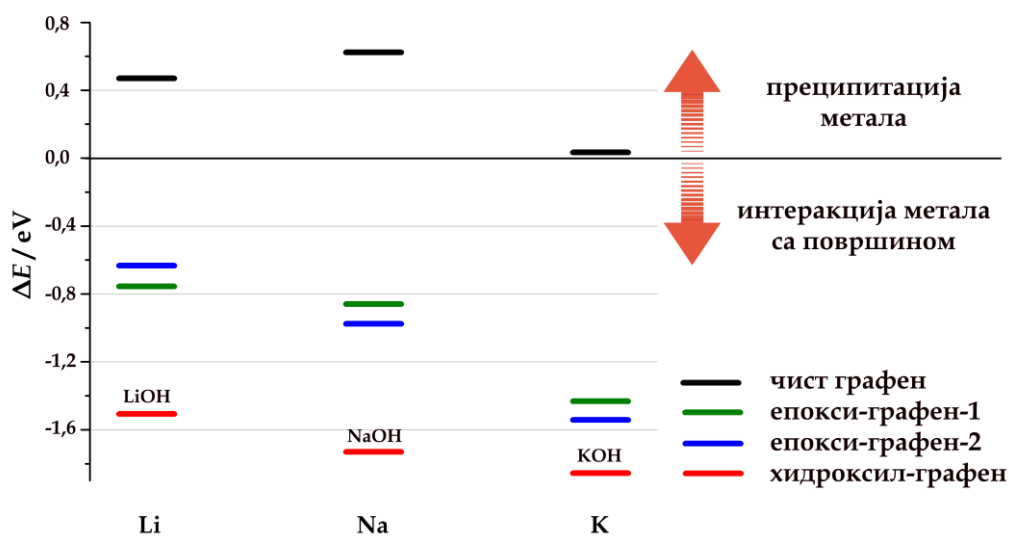
**Слика 17.** Приказ прерасподеле наелектрисања приликом интеракције литијума, натријума и калијума са моделима оксидованог графена. Ружичасте изоповршине представљају области осиромашене наелектрисањем, док беле изоповршине представљају области повећане густине наелектрисања. Густина наелектрисања на приказаним изоповршинама износи  $\pm 0,0030$  e  $\text{\AA}^{-3}$  за системе са литијумом,  $\pm 0,0026$  e  $\text{\AA}^{-3}$  за системе са натријумом и  $\pm 0,0014$  e  $\text{\AA}^{-3}$  за системе са калијумом. Графички приказ припремљен је коришћењем софтвера VMD [105]. Прилагођено из реф. [54], © Elsevier (2015).

Регија осиромашена наелектрисањем обухвата C–O везу која слаби услед интеракције O са металом. У случају хидроксил-графена наелектрисање се највећим делом прерасподељује унутар новонастале фазе, док до мање прерасподеле наелектрисања долази у регији суседне OH групе са којом она интерагује. Хидроксилна група која се одваја са површине прима наелектрисање од алкалног метала, враћајући претходно преузето наелектрисање графенској равни, услед чега се може рећи да алкални метал заправо редукује хидроксил-графен. Добијени резултат у складу је са експериментално уоченом редукацијом GO органолитијумским једињењима [106]. Слично је уочено и у јаким растворима алкалија [97,98], али механизам предложен у том случају веома је специфичан [109]. Такође, на основу претходно изложеног може се рећи да су кисеоничне групе на графенској равни редокс активне и да на тај начин обезбеђују механизам за складиштење металних јона у овим материјалима, чинећи их погодним за коришћење у МЈБ.

Као што је споменуто у [одељку 2.3](#), добар електродни материјал између осталог треба да показује јаку реверзибилну интеракцију са металом од интереса, да поседује што већи гравиметријски капацитет и високу електричну проводљивост. У претходном разматрању уочено је да су епокси групе погодне за складиштење металних јона услед реверзибилне интеракције са њима, док су хидроксилне групе потенцијално проблематичне услед настанка нове фазе. Стога се као логичан закључак намеће да је за добар електродни материјал на бази графена са кисеоничним функционалним групама пожељно одабрати графен вишег степена оксидације, који садржи епокси уместо хидроксилних група и то у што већој концентрацији, како би се повећао гравиметријски капацитет материјала, јер управо ове групе интерагују са њима. Заиста је показано да се теоријски капацитет оксидованог графена повећава са степеном оксидације [88]. Ипак, не сме се занемарити чињеница да је електродни материјал истовремено и струјни колектор, те да мора поседовати високу електричну проводљивост. Познато је да присуство кисеоничних група на графену смањује његову електричну проводљивост [58] услед нарушавања  $\pi$  електронског облака и набирања равни приликом  $sp^2 \rightarrow sp^3$  рехибридизације C атома за које се групе везују, као што је дискутовано у [одељку 4.2](#). Упркос споменутом вишем

теоријском капацитету, показано је да rGO/GO композити заиста показују слабије перформансе као катодни материјали у ЛЈБ у односу на rGO [88], услед лошије проводљивости јаче оксидованог GO. Да би се избегли негативни ефекти смањене проводљивости, а истовремено остварио задовољавајући гравиметријски капацитет материјала потребно је веома пажљиво контролисати степен његове оксидације. Дизајн материјала одабиром жељених кисеоничних група експериментално је изводљив [16,78,100] и може се сматрати кључном стратегијом за постизање најбољих могућих перформанси оксидованог графена као електродног материјала у МЈБ. Треба нагласити да је овде представљен резултат, као и теоријски резултат Муна и сарадника [85] о издвајању хидроксидне фазе у случају хидроксил-графена, наизглед у неслагању са експерименталним резултатима Ха и сарадника [88], који такав проблем нису уочили. Међутим, не сме се занемарити чињеница да у нашим прорачунима у разматрање није узето присуство растварача, који посебно може променити ситуацију у случају јако солватисаног  $\text{Li}^+$  јона. Такође, могуће је да је у њиховом материјалу дошло до стабилизације ОН група агломерацијом, што је очекивано на основу података из литературе [13,50,56].

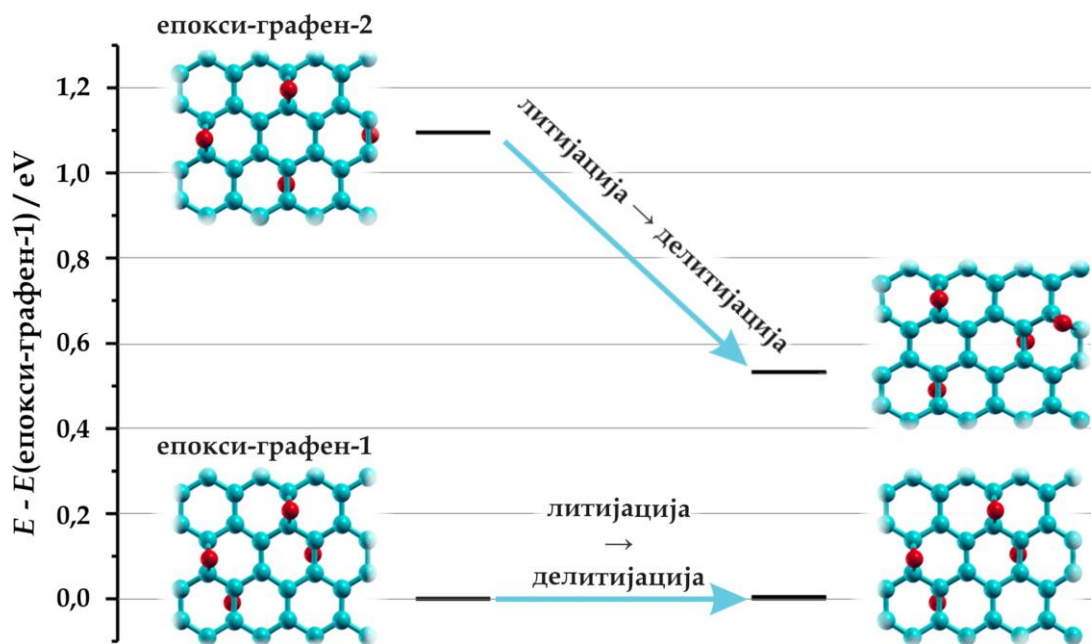
Када се метални јони везују за неку површину, неопходно је да енергија интеракције метала са површином буде по апсолутној вредности већа од кохезионе енергије датог метала, како не би долазило до његове преципитације. Познато је да апсолутна вредност енергија адсорпције литијума на чистом графену опада са порастом концентрације литијума [89] и постаје мања од кохезионе енергије литијума. Натријум и калијум имају нешто мање кохезионе енергије, али и они као и литијум могу преципитирати приликом интеракције са графеном, што је илустровано на [слици 18](#) разматрањем вредности разлике између енергије адсорпције метала и његове кохезионе енергије. С друге стране, у случају оксидованог графена интеракција метал-кисеоник надјачава међусобно привлачење атома метала и не очекује се издвајање нових фаза, осим у случају хидроксил-графена где се метал одваја у облику хидроксида.



**Слика 18.** Разлика енергије адсорпције метала на назначеној површини и кохезионе енергије датог метала ( $\Delta E$ ). Позитивне вредности означавају случајеве у којима би долазило до преципитације метала, док негативне вредности означавају случајеве у којима метал интерагује са површином. За случајеве у којима долази до одвајања фазе назначена је фаза која се одваја. Прилагођено из реф. [54], © Elsevier (2015).

С обзиром на извештаје у литератури који говоре о могућој нестабилности материјала на бази rGO приликом рада батерије услед реорганизације и интерконверзије кисеоничних група [98], симулирали смо процес литијације/делитијације модела оксидованог графена простим уклањањем литијума из оптимизованих структура насталих његовом адсорпцијом. Хидроксил-графен није разматран услед формирања LiOH. Литијум је одабран јер индукује највеће структурне промене при адсорпцији, па се нешто мањи ефекти очекују у случају друга два метала. У случају епокси-графена-1 уочено је да се по уклањању литијума систем релаксира назад у почетно стање чистог епокси-графена-1 (слика 19). С друге стране, епокси-графен-2 се не враћа у свој иницијални облик, већ се епокси групе реорганизују у стабилнију структуру у којој су међусобно ближе (слика 19), што је и очекивано на основу података о тенденцији агломерације кисеоничних група на графенској равни [13,47,53].





**Слика 19.** Укупна енергија модела епокси-графена пре и након процеса литијације/делитијације, у односу на енергију епокси-графена-1. Уз сваку вредност енергије приказана је одговарајућа структура, припремљена коришћењем XCrySDen софтвера [48].

### 5.2.3. Супституционо допирани графен као електродни материјал за метал-јонске батерије

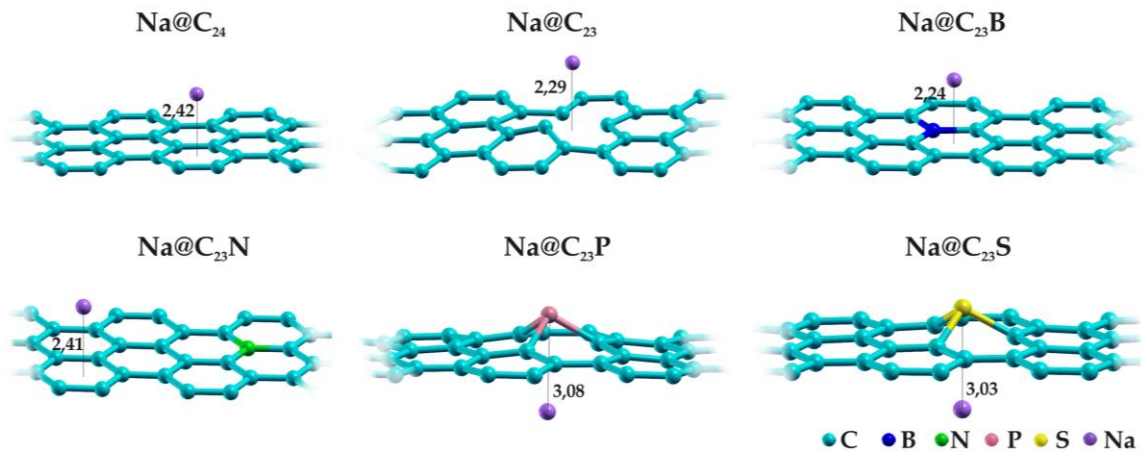
Претходно је споменуто да чист графен слабо интерагује са натријумом. У случају хексагоналне  $C_{24}$  ћелије, енергија адсорпције износи  $-0,35$  ( $-0,71$ ) eV (табела 6). Супституционо допирање графена резултује променом његове реактивности, како уопштено, тако и према натријуму. Допирање графена бором, фосфором, или сумпором појачава његову интеракцију са Na, док допирање азотом резултује слабљењем ове интеракције (табела 6). Израчунате енергије адсорпције у добром су слагању са реф. [86] у којој су добијене енергије адсорпције натријума од  $-1,93$  eV,  $-0,27$  eV и  $-2,46$  eV на графену допираним бором, азотом и вакантном графену, редом.

**Табела 6.** Енергије адсорпције натријума на чистом и допираним графену, израчунате без ( $E_{\text{ads}}$ ) и са ( $E_{\text{ads,disp}}$ ) корекцијом на дисперзионе интеракције. У последњој колони дате су Бадерове шарже натријума ( $q(\text{Na})$ ). Подаци репродуковани из реф. [111], © Elsevier (2017).

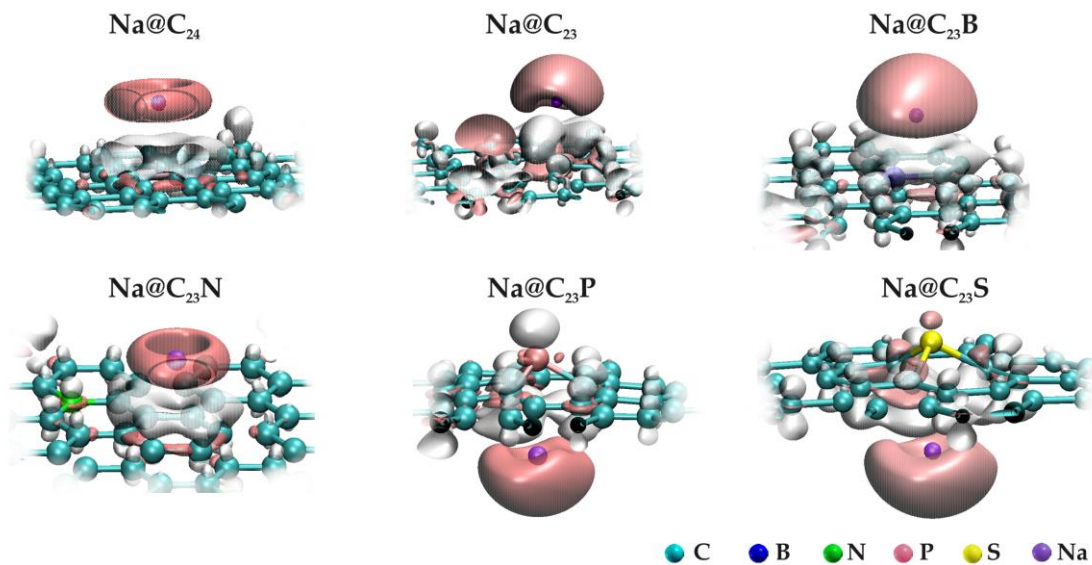
Систем	$E_{\text{ads}}(\text{Na}) / \text{eV}$	$E_{\text{ads,disp}}(\text{Na}) / \text{eV}$	$q(\text{Na}) /  e $
$\text{C}_{24}$	-0,35	-0,71	0,26
$\text{C}_{23}$	-2,01	-2,34	0,01
$\text{C}_{23}\text{B}$	-1,61	-2,00	0,01
$\text{C}_{23}\text{N}$	-0,14	-0,47	0,25
$\text{C}_{23}\text{P}$	-1,25	-1,66	0,10
$\text{C}_{23}\text{S}$	-0,60	-0,98	0,02

У графену допираним бором натријум се преференцијално везује изнад центра прстена који садржи бор ( $\text{C}_3\text{B}$ ), док у случају допирања азотом натријум преферира чисто угљенични прстен ( $\text{C}_6$ ), као што је приказано на [слици 20](#). Допирање фосфором и сумпором резултује променом типа преференцијалног адсорпционог места натријума, који је уместо на „шупљинама“ у овим случајевима стабилнији везујући се за сам допант и то са супротне стране равни у односу на избочину насталу услед присуства допанта ([слика 20](#)). Уколико у графенској равни постоји ваканција, натријум се везује тачно изнад ње ([слика 20](#)) и управо овај случај одговара најјачем везивању натријума од свих испитиваних система, услед постојања незасићених веза насталих приликом формирања ваканције.

Бадеровом анализом установљено је да у случају интеракције са чистим графеном и графеном допираним азотом натријум задржава приближно 0,25 е, док у свим осталим случајевима поседује наелектрисање од највише 0,02 е ([табела 6](#)), односно налази се у облику  $\text{Na}^+$  јона, слично претходно дискутованој ситуацији интеракције са оксидованим графеном.



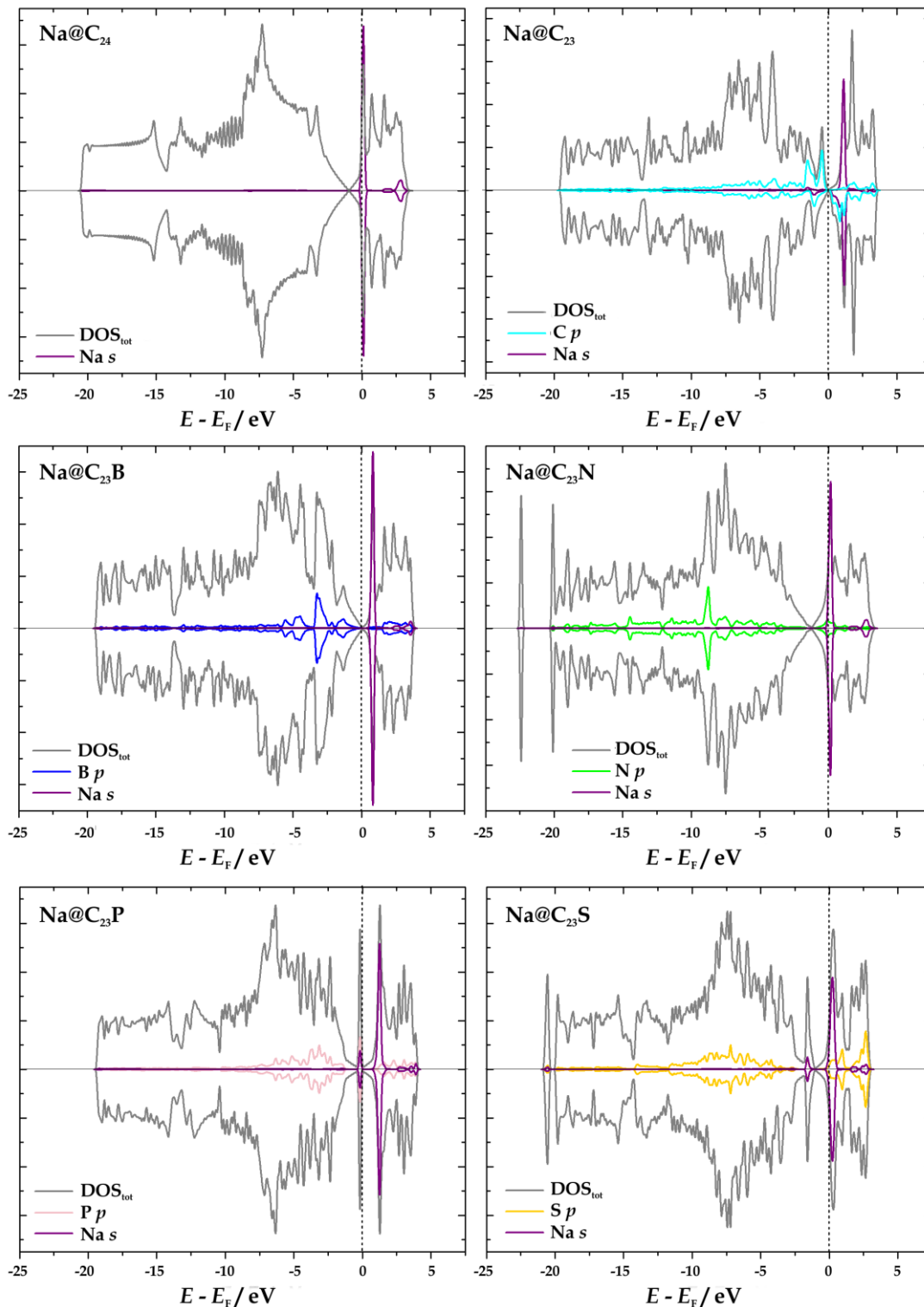
**Слика 20.** Енергетски најповољније оптимизоване структуре интеракције натријума са моделима чистог графена, графена са моноваканцијом и графена допираног бором, азотом, фосфором и сумпором. Међуатомска растојања дата су у ангстремима. Графички приказ припремљен је коришћењем софтвера XCrySDen [48]. Прилагођено из реф. [111], © Elsevier (2017).



**Слика 21.** Приказ прерасподеле наелектрисања приликом интеракције натријума са моделима чистог графена, графена са моноваканцијом и графена допираног бором, азотом, фосфором и сумпором. Ружичасте изоповршине представљају области осиромашене наелектрисањем, док беле изоповршине представљају области повећане густине наелектрисања. Густина наелектрисања на приказаним изоповршинама износи  $\pm 0,0013 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ . Графички приказ припремљен је коришћењем софтвера VMD [105]. Прилагођено из реф. [111], © Elsevier (2017).

Анализом просторног приказа прерасподеле наелектрисања (слика 21) уочено ја да наелектрисање које напушта Na и област C–X веза највећим делом прелази у л електронски облак графена, те се може рећи да управо ове области представљају центре редокс активности допираних графена.

Већ је показано да допирање графена не утиче на његову електричну проводљивост (одељак 4.2.2), те са тог аспекта нема потенцијалних проблема за коришћење оваквих материјала као електрода и струјних колектора у НЈБ. Такође је битно разумети какве се промене дешавају у електронској структури материјала приликом адсорпције Na. Анализом густина електронских стања допираних графена са адсорбованим натријумом (слика 22) уочен је значајан прелазак наелектрисања са Na на супстрат (у складу са резултатима Бадерове анализе), док су  $s$  стања натријума лоцирана изнад  $E_F$ . Приликом адсорпције не долази до значајног нарушавања електронске структуре супстрата, што се најјасније види у случају Na на чистом графену. Електронска структура система са Na изгледа готово исто као структура чистог графена, с тим да је  $E_F$  померен ка вишим вредностима услед трансфера наелектрисања са Na на графен (слика 22). Померај  $E_F$  ка вишим вредностима енергија уочен је и у случају Na на графену допираним бором и азотом и у складу је са запажањем у реф. [86]. Међутим, у споменутој референци на графику густина стања чистог графена уочава се постојање стања тачно на  $E_F$ . Као што је већ споменуто, познато је да је графен полупроводник (полуметал) са нултим енергетским процепом [5], те у реф. [86] електронска структура материјала очигледно није верно описана, највероватније услед рачунских параметара одабраних са циљем смањења компјутационих ресурса потребних за дате прорачуне. Како за посматране материјале, како чисте, тако и са адсорбованим натријумом, није уочено отварање енергетског процепа, они су добри кандидати за НЈБ са аспекта електричне проводљивости. Посматрајући уз то и енергије адсорпције натријума, може се рећи да би графен допиран бором, фосфором, или сумпором, као и графен са моноваканцијом били добри кандидати за електродни материјал у НЈБ, док би чист графен и графен допиран азотом били веома лошег учинка.



**Слика 22.** Електронске структуре чистог графена, графена са моноваканцијом и графена допираног бором, азотом, фосфором, или сумпором, након адсорпције једног атома натријума у енергетски најповољнијем положају. Приказане су укупне електронске густине стања система ( $\text{DOS}_{\text{tot}}$ ), као и парцијалне густине стања натријума и атома супстрата који учествују у његовом везивању. Прилагођено из реф. [111], © Elsevier (2017).

### 5.2.3.1. Утицај оксидације допираног графена на његову интеракцију са натријумом

Дефекти у виду допаната и ваканција поспешују оксидацију графенске равни појачавајући интеракцију материјала са кисеоничним групама, као што је дискутовано у [одељку 4.2](#). Присуство ових група доводи до набирања графенске равни и додатне прерасподеле наелектрисања, те и до промене реактивности површине према различитим хемијским врстама. Стога се може очекивати да ће реактивност оксидованих допираних графена према натријуму бити другачија у односу на допиране графене у редукованом облику (без присуства О-група). Како је већ речено да дефекти потпомажу оксидацију ових материјала, да би се материјал реалније описао и моделовао биће испитано понашање његових оксидованих облика, са различитим степенима оксидације, према натријуму. При томе ће бити испитани случајеви присуства једне и две ОН групе (системи  $C_{23}XOH$  и  $C_{23}X(OH)_2$ ) у суперћелији, што одговара најстабилнијим структурама њихове адсорпције испитиваним у [одељку 4.2.2](#). Овакви модели одговарају степенима оксидације графена од  $\approx 3,8$  атомских % у случају једне, односно  $\approx 7,1$  атомских % у случају две ОН групе. Познато је да кисеоничне групе повећавају капацитет графенских материјала за складиштење металних јона [88], што значи да иако сам допант можда не побољшава перформансе материјала за НЈБ, он то ипак може учинити индиректно - његовим присуством биће поспешено везивање ОН група на површину, које ће затим повећати капацитет и тиме побољшати учинак електродног материјала за НЈБ. С друге стране, у [одељку 5.2.2](#) показано је да у случају недопираног графена са ОН групама интеракција са металним јонима може резултовати иреверзибилним издвајањем хидроксидне фазе непожељним по рад батерије. Стога је од кључног значаја испитати утицај оксидације допираних графена на њихову интеракцију са натријумом.

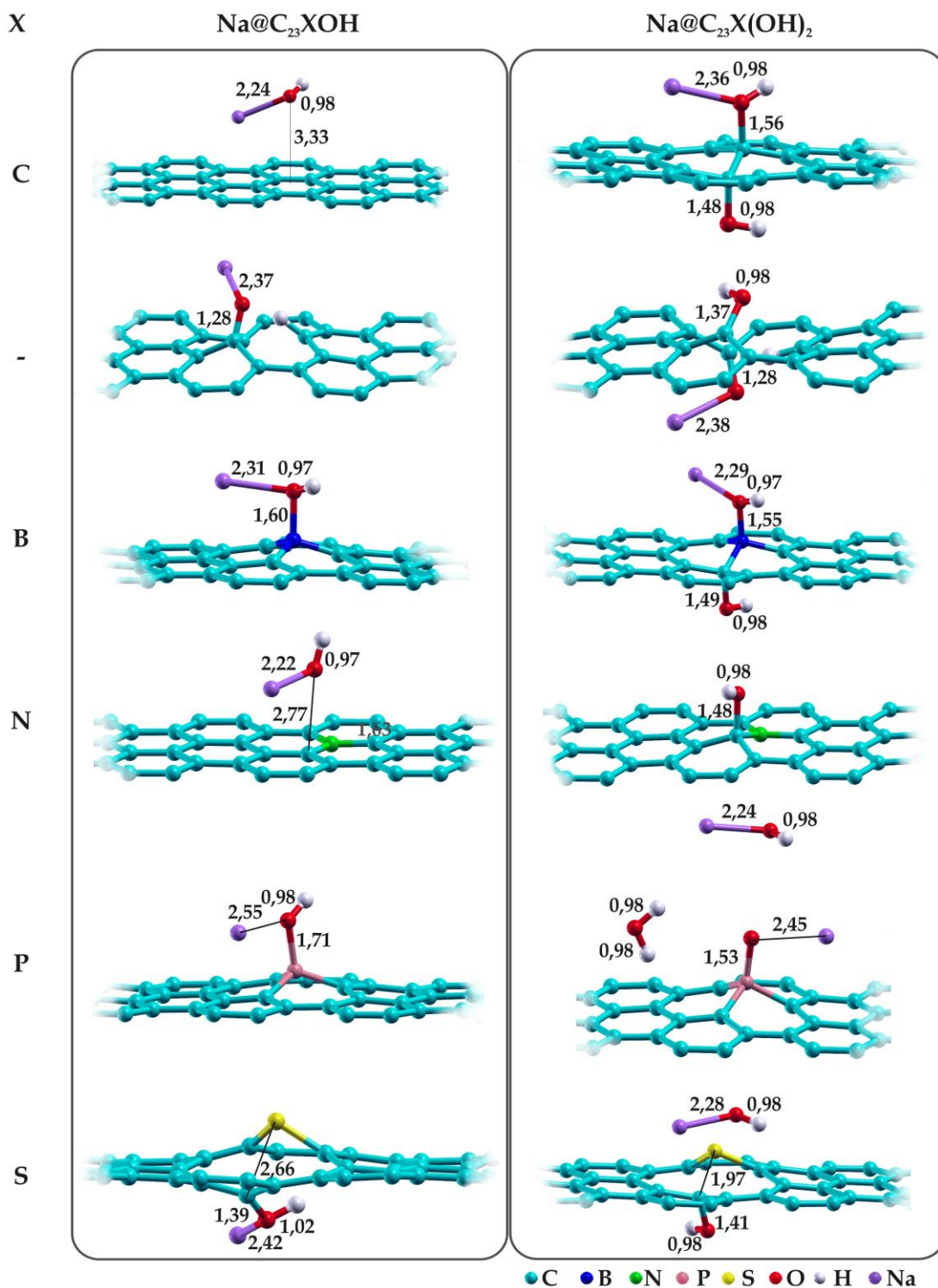
Енергетски најстабилније структуре система  $C_{23}XOH$  и  $C_{23}X(OH)_2$  при интеракцији са натријумом приказане су на [слици 23](#), док су енергије адсорпције дате у [табели 7](#). Бадеровом анализом потврђено је да је као и у случају редукованих форми допираних графена Na готово потпуно јонизован ([табела 7](#)), односно налази се у облику  $Na^+$  јона. Посматрајући [слику 23](#) јасно је да

претходне закључке, добијене разматрањем редукованих облика допираних графена у контексту њихове употребљивости у НЈБ, треба значајно кориговати.

**Табела 7.** Енергије адсорпције и Бадерове шарже натријума на оксидованим облицима испитиваних система, у случају присуства једне и две ОН групе у симулационој ћелији, израчунате без ( $E_{\text{ads}}$ ) и са ( $E_{\text{ads,disp}}$ ) корекцијом на дисперзионе интеракције. У случајевима у којима приликом ове интеракције долази до одвајања фазе уместо одговарајућих података у заградама је наведена врста која настаје. Подаци репродуковани из реф. [111], © Elsevier (2017).

Систем	$n = 1$			$n = 2$		
	$E_{\text{ads}}(\text{Na})$ / eV	$E_{\text{ads,disp}}(\text{Na})$ / eV	$q(\text{Na})$ /  e	$E_{\text{ads}}(\text{Na})$ / eV	$E_{\text{ads,disp}}(\text{Na})$ / eV	$q(\text{Na})$ /  e
$\text{C}_{24}(\text{OH})_n$		(NaOH)		-1,28	-1,62	< 0,01
$\text{C}_{23}(\text{OH})_n$	-2,63	-3,04	< 0,01	-3,34	-3,75	< 0,01
$\text{C}_{23}\text{B}(\text{OH})_n$	-2,00	-2,36	< 0,01	-2,24	-2,57	< 0,01
$\text{C}_{23}\text{N}(\text{OH})_n$		(NaOH)			(NaOH)	
$\text{C}_{23}\text{P}(\text{OH})_n$	-0,48	-0,88	0,06		(H <sub>2</sub> O)	
$\text{C}_{23}\text{S}(\text{OH})_n$	-1,42	-1,90	< 0,01		(NaOH)	

Графен допиран азотом показује још непогодније понашање као електродни материјал у случају присуства како једне, тако и две ОН групе, јер долази до формирања натријум-хидроксида који се одваја са површине (слика 23). Док су графени допирани фосфором и сумпором у редукованој форми били карактерисани као добри кандидати за НЈБ, у случају нижег степена оксидације тај закључак опстаје, док у случају вишег степена оксидације долази до одвајања воде у случају  $\text{C}_{23}\text{P}(\text{OH})_2$  и натријум-хидроксида у случају  $\text{C}_{23}\text{S}(\text{OH})_2$ , што указује на лоше перформансе хипотетичког електродног материјала. Код недопираног графена ситуација је обрнута - при нижем степену оксидације одваја се хидроксидна фаза, док при вишем степену оксидације долази до реверзибилне интеракције између Na и O, што је последица стабилизације ОН група на графену формирањем њихових агрегата, у складу са резултатима у реф. [56].

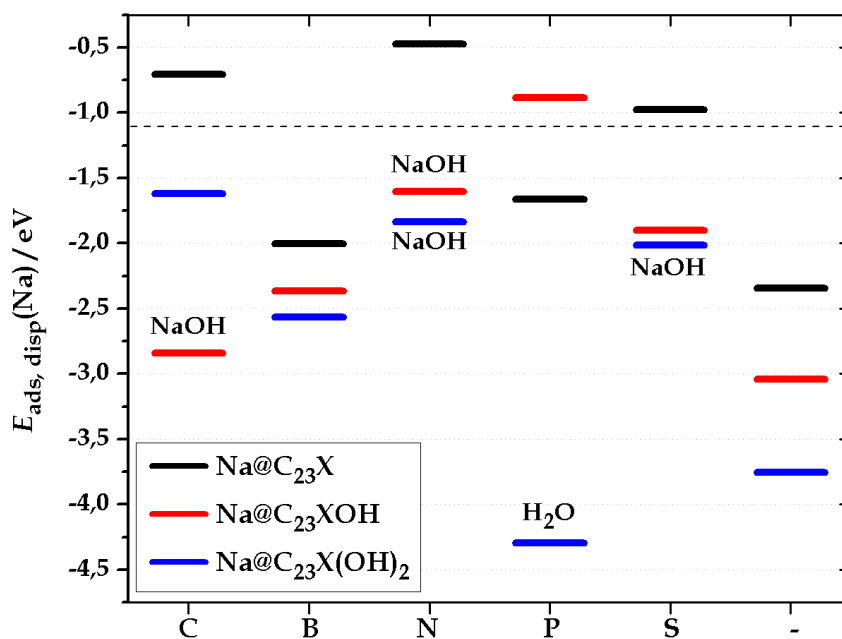


**Слика 23.** Енергетски најповољније оптимизоване структуре интеракције натријума са моделима оксидованог чистог графена, графена са моноваканцијом и графена допираног бором, азотом, фосфором и сумпором. Међуатомска растојања дата су у ангстремима. Графички приказ припремљен је коришћењем XCrySDen софтвера [48]. Прилагођено из реф. [111], © Elsevier (2017).



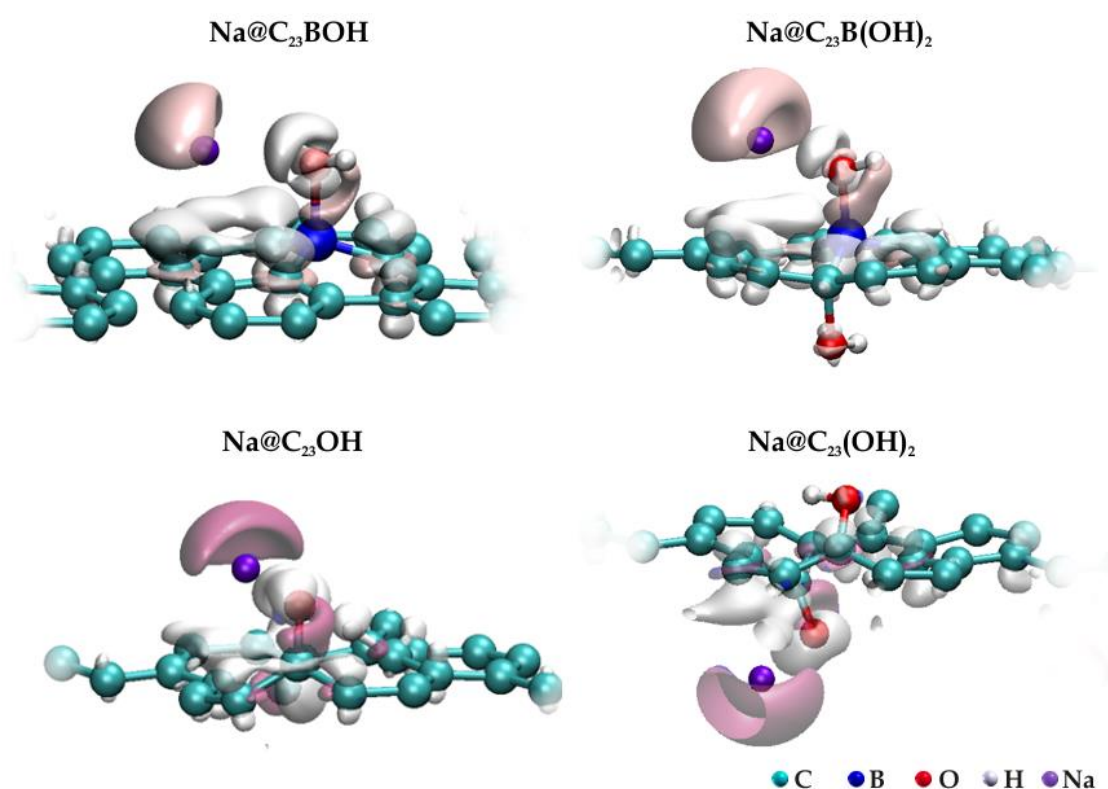
Графен допиран бором и графен са моноваканцијом показују реверзибилну интеракцију са натријумом независно од степена оксидације, при чему је енергија адсорпције већа при вишем степену оксидације (слика 23, табела 7). Стога ови системи представљају најбоље кандидате за електродне материјале у НЈБ.

За правилан и дуг рад батерије неопходно је да интеракција металног јона са електродним материјалом буде реверзибилна. Стога ће у даљој дискусији у фокусу бити случајеви у којима не долази до одвајања фазе. Осим одвајања хидроксида и воде, такође је битно да током рада батерије не долази до преципитације метала. Као што је већ дискутовано, то значи да енергија адсорпције натријума мора бити по апсолутној вредности већа од његове кохезионе енергије. Овај услов не испуњавају системи  $C_{24}$ ,  $C_{23}N$ ,  $C_{23}S$  и  $C_{23}POH$  (слика 24), па се код њих може очекивати преципитација метала, неповољна по рад батерије.



**Слика 24.** Енергије адсорпције натријума на моделима чистог графена, допираног графена и графена са ваканцијом, израчунате уз дисперзиону D2 корекцију [3]. У случајевима у којима долази до иреверзибилних промена назначено је која фаза се одваја. Хоризонтална испрекидана линија означава вредност кохезионе енергије натријума. Прилагођено из реф. [111], © Elsevier (2017).

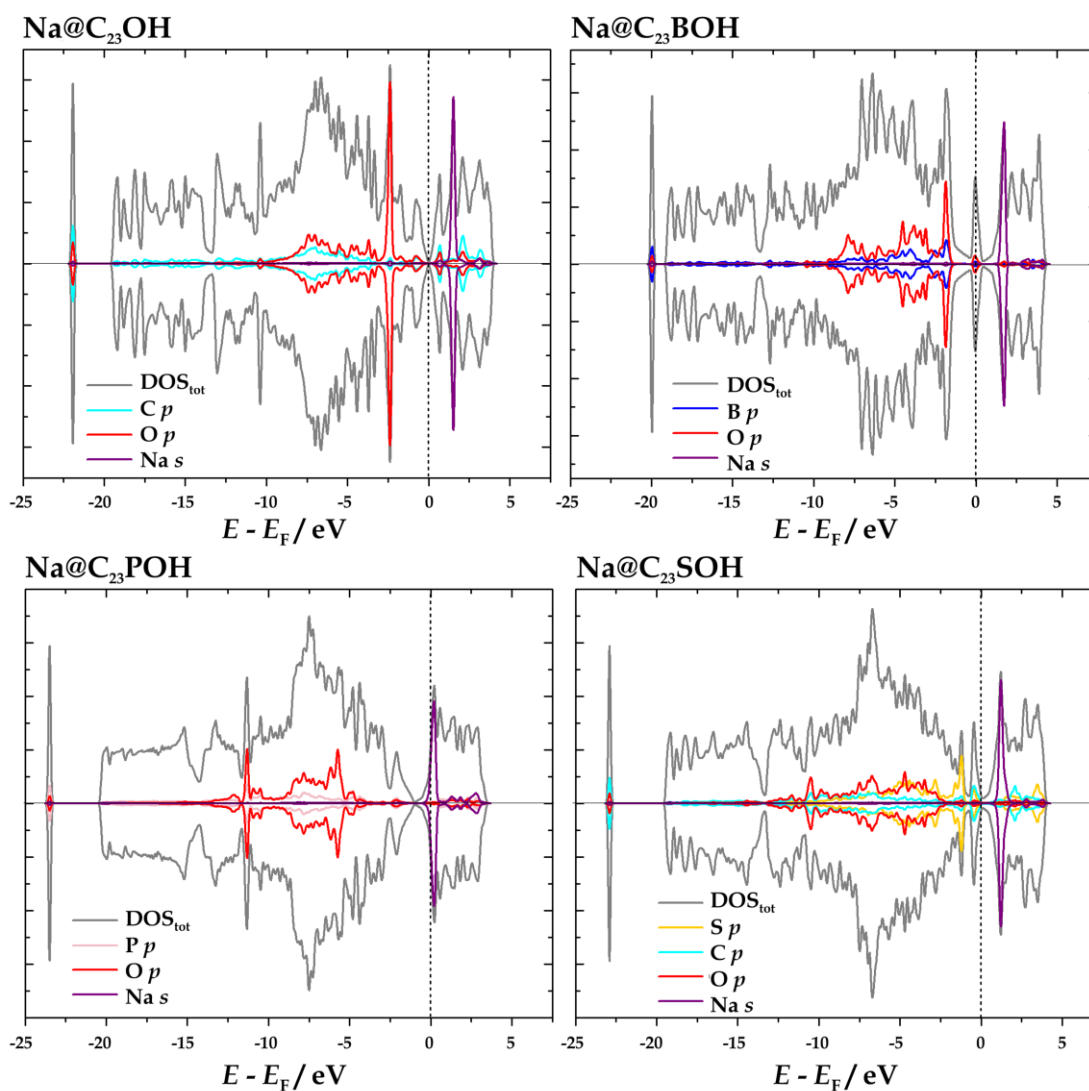
Анализом просторне прерасподеле наелектрисиња у оксидованим допираним графенима који реверзибилно интерагују са Na уочено је да, као и у ранијим случајевима, носилац редокс активности није само један атом, или једна функционална група, већ скуп атома у околини дефекта (**слика 25**), при чему је реактивност додатно модификована присуством OH група на површини. Слично је уочено и у реф. [56] у случају агрегата OH група на недопираним графену.



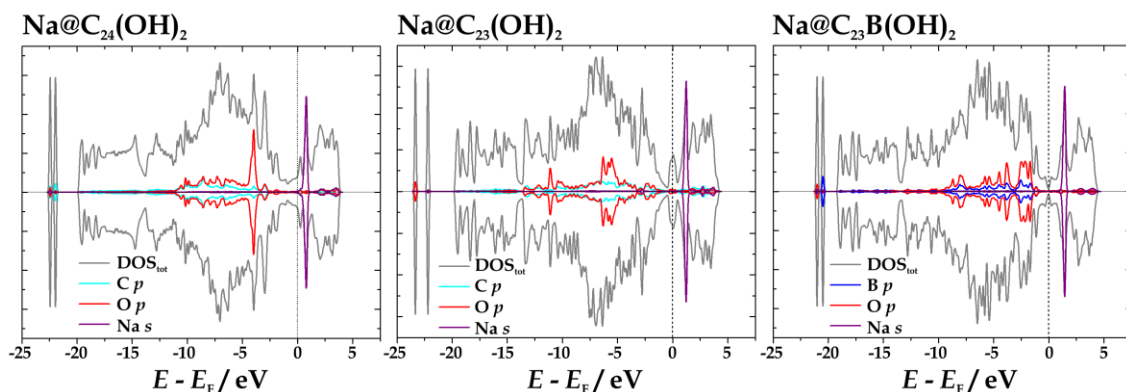
**Слика 25.** Приказ прерасподеле наелектрисиња приликом интеракције натријума са моделима оксидованог графена допираним бором и графена са моноваканцијом (случајеви у којима не долази до одвајања фазе), при два различита степена оксидације. Ружичасте изоповршине представљају области осиромашене наелектрисињем, док беле изоповршине представљају области повећане густине наелектрисиња. Густина наелектрисиња на приказаним изоповршинама износи  $\pm 0,0023 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Графички приказ припремљен је коришћењем VMD софтвера [105]. Прилагођено из реф. [111], © Elsevier (2017).

Као и у случају редукованих форми допираних и вакантног графена, анализом густина електронских стања оксидованих система код којих не долази до

одвајања фазе приликом интеракције са Na није уочено отварање енергетског процепа (слике 26 и 27), што указује на могућност коришћења ових материјала у НЈБ без бригае о њиховој електричној проводљивости. Стања натријума су и овде изнад  $E_F$  система.



**Слика 26.** Електронске структуре благо оксидованих облика вакантног графена и графена допираног бором, фосфором, или сумпором, након адсорпције једног атома натријума у енергетски најповољнијем положају. Приказане су укупне електронске густине стања система ( $\text{DOS}_{\text{tot}}$ ), као и парцијалне густине стања натријума и атома супстрата који учествују у његовом везивању. Прилагођено из реф. [111], © Elsevier (2017).



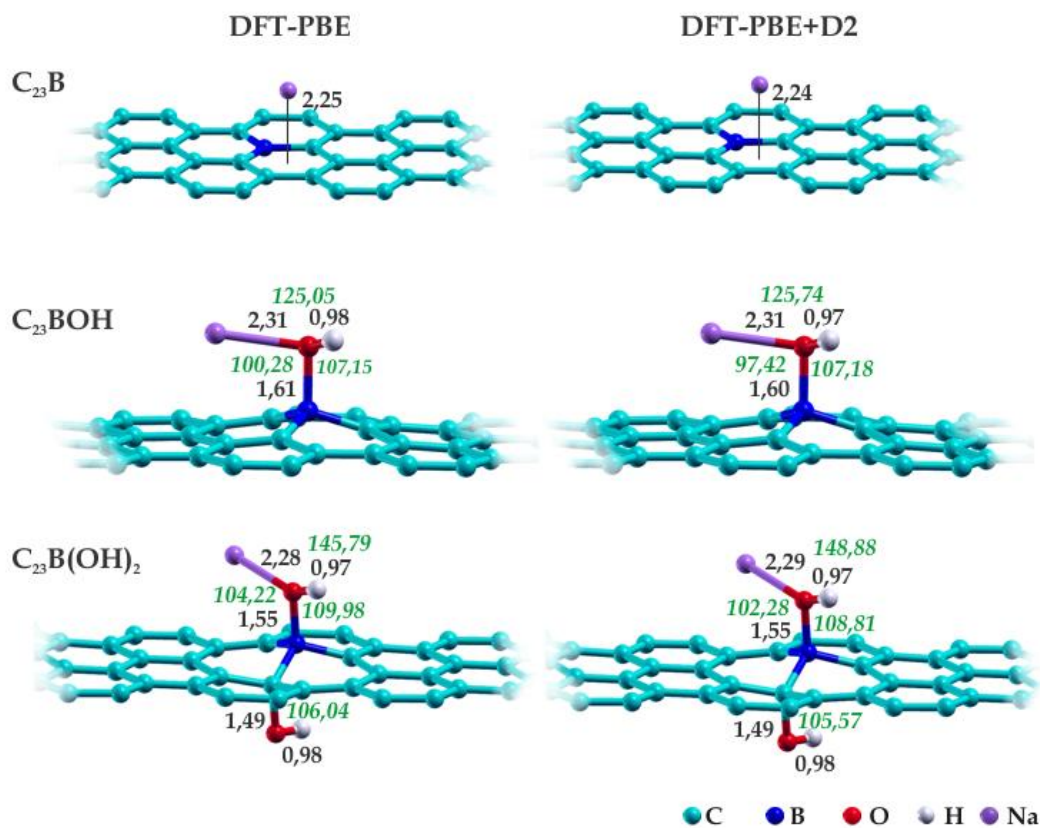
**Слика 27.** Електронске структуре оксидованих облика недопираног графена, вакантног графена и графена допираног бором, након адсорпције једног атома натријума у енергетски најповољнијем положају. Приказане су укупне електронске густине стања система ( $DOS_{tot}$ ), као и парцијалне густине стања натријума и атома супстрата који учествују у његовом везивању. Прилагођено из реф. [111], © Elsevier (2017).

### 5.2.3.2. Утицај дисперзионих интеракција на резултате теоријских разматрања

Утицај корекције на дисперзионе интеракције на реактивност допираних графена према натријуму испитан је извођењем прорачуна са и без ове корекције, зарад поређења тако добијених резултата. Као што је споменуто у [поглављу 3](#), коришћена је Гримова дисперзиона DFT-D2 корекција [3] имплементирана у коришћени програмски пакет, *Quantum ESPRESSO* [2].

Уочено је да за све испитиване системе оба типа прорачуна резултују истим структурама, са мањим разликама у вредностима појединих међуатомских растојања и углова. Највећа промена растојања добијена је у случају интеракције натријума са графеном допираним азотом и износи  $0,2 \text{ \AA}$ . Примећено је да су промене растојања још мање у случају оксидованих облика допираних графена (до  $0,1 \text{ \AA}$ ). Структурне промене приказане су на примеру графена допираног бором на [слици 28](#).

Пронађена је одлична корелација између енергија адсорпције натријума добијених из прорачуна са и без корекције за дисперзионе интеракције, са коефицијентом детерминације већим од 0,99. Добијена линеарна зависност има нагиб  $1,00(2)$ , а одсечак  $-0,36(3) \text{ eV}$  ([слика 29](#)).

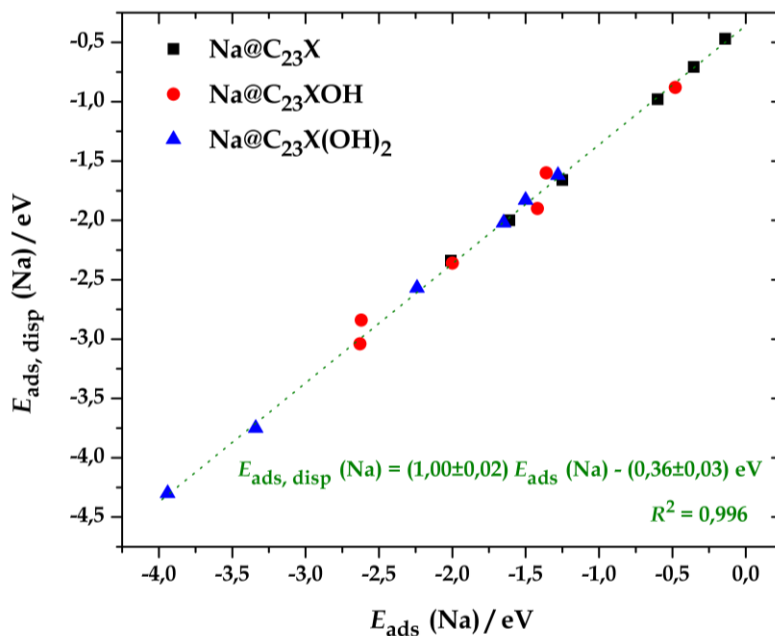


**Слика 28.** Поређење оптимизованих структура интеракције Na са редукованим и оксидованим облицима графена допираног бором, добијених у прорачунима без корекције за дисперзионе интеракције (DFT-PBE, лево) и са њом (DFT-PBE+D2, десно). Међуатомска растојања дата су црном бојом, у ангстремима, док су вредности углова наведене зеленим курзивом, у степенима. Прилагођено из реф. [111], © Elsevier (2017).

Приликом корелације, коришћени су подаци како за редуковане, тако и за оксидоване форме допираних графена, из чега следи да степен оксидације не утиче значајно на допринос дисперзионих интеракција. На основу изложеног, вредности енергија адсорпције које укључују дату корекцију могу се једноставно проценити одузимањем  $\approx 0,36$  eV од вредности добијене без корекције.

Сви досадашњи резултати добијени су разматрањем система са фиксним концентрацијама дефеката (допаната) и натријума. Концентрација натријума у овим разматрањима износи  $\approx 3,8$  атомских % и може се сматрати веома ниском. У наставку ће бити испитано како концентрација дефеката и концентрација метала

утичу на претходно описано понашање испитиваних материјала на бази графена.



**Слика 29.** График зависности енергије адсорпције натријума на назначеним материјалима на бази графена, добијене уз укључивање корекције за дисперзионе интеракције у прорачуне, од одговарајуће енергије адсорпције добијене на основу прорачуна у које није укључена наведена корекција. Прилагођено из реф. [111], © Elsevier (2017).

#### 5.2.3.4. Утицај концентрације дефеката

Концентрација дефеката (допаната) на графенској равни може се експериментално контролисати [18], те је битно испитати њен утицај на способност допираних графена за везивање натријума. Промена концентрације допаната може се моделовати повећавањем испитиване суперћелије, при томе задржавајући исти број атома допаната у њој. Стога је осим претходно испитиване адсорпције натријума на системима у  $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$  ћелији, која без кисеоничних група садржи 24 атома, испитан и случај  $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$  ћелије, која у основи садржи 54 атома. Упоредни резултати за ова два типа суперћелија приказани су у **табели 8**. Системи код којих је уочено издвајање нове фазе приликом интеракције са натријумом у мањој ћелији показали су исти тип понашања и у већој ћелији. Како је одвајање фазе неповољно по рад батерије, ови случајеви

неће бити даље дискутовани. Системи који су показивали реверзибилну интеракцију са натријумом задржали су веома слично понашање и у новој ћелији већих димензија. Притом је дошло само до релативно мале промене у израчунатој енергији адсорпције - она је типично за 0,1 eV негативнија у већој ћелији. Једини изузетак је графен са моноваканцијом, код кога се јаче везивање добија у случају мање ћелије. Одавде је јасно да су интеракције натријума и графена са структурним дефектима довољно добро описане и у мањој ћелији, слично случају недопираног оксидованог графена [56].

**Табела 8.** Енергије адсорпције натријума, изражене у електрон-волтима, на редукованим ( $n = 0$ ) и оксидованим ( $n = 1$ , или  $2$ ) формама чистог, вакантног и допираног графена унутар  $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$  ( $m = 24$ ) и  $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$  ( $m = 54$ ) ћелија. У заградама су дате одговарајуће енергије адсорпције израчунате уз D2 корекцију за дисперзионе интеракције. У случајевима у којима долази до одвајања фазе у заградама је назначено која је фаза у питању. Подаци репродуковани из реф. [111], © Elsevier (2017).

Систем	$n = 0$		$n = 1$		$n = 2$	
	$m = 24$	$m = 54$	$m = 24$	$m = 54$	$m = 24$	$m = 54$
$C_m(OH)_n$	-0,35 (-0,71)	-0,45 (-0,81)	(NaOH)		-1,28 (-1,62)	-1,34 (-1,68)
$C_{m-1}(OH)_n$	-2,01 (-2,34)	-1,76 (-2,08)	-2,63 (-3,04)	-2,35 (-2,65)	-3,34 (-3,75)	-3,28 (-3,73)
$C_{m-1}B(OH)_n$	-1,61 (-2,00)	-1,67 (-2,05)	-2,00 (-2,36)	-2,08 (-2,42)	-2,24 (-2,57)	-2,26 (-2,60)
$C_{m-1}N(OH)_n$	-0,14 (-0,47)	-0,25 (-0,61)	(NaOH)		(NaOH)	
$C_{m-1}P(OH)_n$	-1,25 (-1,66)	-1,30 (-1,75)	-0,48 (-0,88)	-0,55 (-0,89)	(H <sub>2</sub> O)	
$C_{m-1}S(OH)_n$	-0,60 (-0,98)	-0,66 (-1,06)	-1,42 (-1,90)	-1,51 (-1,92)	(NaOH)	

У испитиваном опсегу концентрација допаната међусобни утицај суседних допаната је занемарљив, а како су управо допанти и атоми у њиховој околини препознати као редокс активне области, може се очекивати кумулативни ефекат - што је већа концентрација допаната, то ће и способност складиштења натријума бити већа. Ипак, ово важи само до одређене вредности концентрације допаната када интеракција између суседних атома допаната престаје бити занемарива.

### 5.2.3.5. Утицај концентрације натријума

Количина натријумових јона коју дати електродни материјал може складиштити један је од кључних фактора за његове перформансе у НЈБ. Редокс активне регије одговорне за везивање натријума на редуковане и оксидоване облике графена са структурним дефектима претходно су идентификоване ([слике 17](#) и [21](#)). Поставља се питање колико атома натријума свака од тих регија може складиштити, а да притом не дође до преципитације метала, издвајања хидроксида, или воде. Стога је додатно испитана адсорпција два и три атома натријума на моделима редукованих и оксидованих форми графена са структурним дефектима. Случајеви са три адсорбована атома Na одговарају концентрацији Na од  $\approx 11$  атомских %.

У редукованој форми једино графен са ваканцијом и графен допиран бором испуњавају све потребне услове за реверзибилну интеракцију са три атома натријума. У овом случају дисперзиона корекција даје много већи допринос енергији адсорпције, чак и до  $\approx 0,5$  eV ([табела 9](#)), па може утицати на закључак да ли ће интеракција натријума са површином надјачати међусобно привлачење атома натријума, те на тај начин пресудити да ли је дати материјал добар кандидат за НЈБ, или не. У случају графена допираног бором складиштење три натријума предвиђено је само уз укључивање корекције на дисперзионе интеракције ([табела 9](#)). Сличне капацитете редукованог чистог, вакантног и В и N- допираног графена за складиштење натријума проценили су и Јао (Yao) и сарадници [86] помоћу GGA-PW91 прорачуна без корекција за дисперзионе интеракције.

Оксидоване форме графена са структурним дефектима осим услова за превазилажење кохезионе енергије натријума морају испунити додатни услов да приликом интеракције са натријумом ОН групе не напуштају површину формирајући хидроксид, или воду. Све ове услове испуњавају једино графен са ваканцијом и графен допиран сумпором, при нижем степену оксидације. У случају вишег степена оксидације све услове испуњавају само графен са ваканцијом и графен допиран бором.

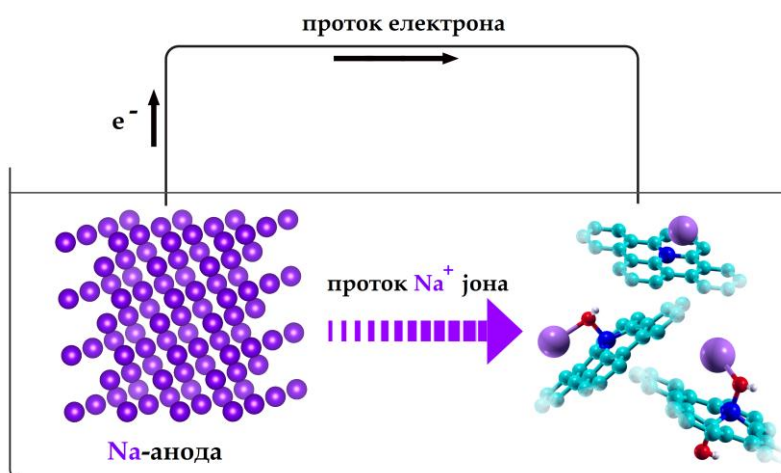


**Табела 9.** Диференцијалне и интегралне енергије адсорпције два и три натријума на моделима редукованих и оксидованих графена са структурним дефектима у којима не долази до издвајања фазе приликом адсорпције првог натријума. У заградама су дате вредности добијене уз коришћење DFT-D2 корекције за дисперзионе интеракције. Последња колона представља одговарајуће потенцијале натријације ( $E_{\text{Na}^+/\text{Na}_{\text{ads}}}$ ) за случајеве код којих је енергија адсорпције 3Na по апсолутној вредности већа од кохезионе енергије натријума. Подаци репродуковани из реф. [111], © Elsevier (2017).

Систем	2 Na		3 Na		$E_{\text{Na}^+/\text{Na}_{\text{ads}}}$ / V vs. SHE
	$E_{\text{ads,diff}}$ / eV	$E_{\text{ads,int}}$ / eV	$E_{\text{ads,diff}}$ / eV	$E_{\text{ads,int}}$ / eV	
$\text{C}_{24}$	Na-димер		-	-	-
$\text{C}_{23}$	-0,90 (-1,38)	-1,46 (-1,86)	-0,58 (-0,96)	-1,17 (-1,56)	-2,28
$\text{C}_{23}\text{B}$	-0,65 (-0,99)	-1,13 (-1,50)	-0,67 (-0,95)	-0,98 (-1,31)	-2,53
$\text{C}_{23}\text{N}$	Na-димер		-	-	-
$\text{C}_{23}\text{P}$	-0,57 (-0,65)	-0,91 (-1,16)	-0,89 (-0,94)	-0,90 (-1,09)	-
$\text{C}_{23}\text{S}$	Na-димер		-	-	-
$\text{C}_{23}\text{OH}$	-1,46 (-1,96)	-2,05 (-2,50)	-0,72 (-1,07)	-1,60 (-2,02)	-1,82
$\text{C}_{23}\text{BOH}$	$\text{Na}_2\text{OH}$		-	-	-
$\text{C}_{23}\text{POH}$	-0,62 (-0,86)	-0,55 (-0,87)	-0,84 (-1,14)	-0,64 (-0,96)	-
$\text{C}_{23}\text{SOH}$	-1,48 (-1,86)	-1,45 (-1,88)	-0,81 (-1,43)	-1,23 (-1,73)	-2,11
$\text{C}_{24}(\text{OH})_2$	$\text{Na}_2\text{OH}$		-	-	-
$\text{C}_{23}(\text{OH})_2$	-0,90 (-1,41)	-2,12 (-2,58)	-0,91 (-1,08)	-1,72 (-2,08)	-1,76
$\text{C}_{23}\text{B}(\text{OH})_2$	-1,08 (-1,45)	-1,66 (-2,01)	-0,92 (-1,33)	-1,41 (-1,78)	-2,06

### 5.2.3.6. Потенцијал натријације

Као што се види из једначина 3.3 и 3.4, енергија адсорпције дефинисана је у односу на изоловани атом натријума. Приликом разматрања везаних за рад батерије ово није погодна референтна тачка, јер је прво потребно уложити одређену количину енергије да би атом натријума напустио кристалну решетку натријума. Зато се често уместо енергије адсорпције за процену перформанси материјала за батерије користи потенцијал натријације ( $E_{\text{Na}^+/\text{Na}_{\text{ads}}}$ ). Потенцијал натријације представља потенцијал катоде сачињене од испитиваног материјала, спрегнуте са анодом од чистог натријума. За процену потенцијала натријације разматраћемо хипотетички галвански елемент приказан на [слици 30](#), састављен управо од аноде од чистог натријума и катоде од испитиваног графенског материјала.



**Слика 30.** Схема хипотетичке електрохемијске ћелије састављене од аноде од натријума и катоде од материјала на бази графена. Прилагођено из реф. [111], © Elsevier (2017).

Полуреакције које би се одигравале у оваквој ћелији су:



где  $*G$  представља слободно адсорпционо место на површини посматраног материјала на бази графена. Под претпоставком да је активност натријумових

јона у електролиту јединична, потенцијал аноде једнак је стандардном електродном потенцијалу  $\text{Na}^+/\text{Na}$  електроде ( $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^{\circ}$ ).

Као што је споменуто изнад, промена укупне енергије система приликом рада овакве хипотетичке НЈБ одговара трансферу  $\text{Na}$  са  $\text{Na}$ -анодне на катоду од посматраног материјала на бази графена. Према Хесовом (*Hess*) закону, иста количина енергије се ослободи, или утроши када атом натријума напусти кристал натријума (аноду) и затим се адсорбује на материјалу катоде. Први процес захтева утрошак кохезионе енергије натријума, док се у другом процесу ослобађа одговарајућа енергија адсорпције. Приликом наведеног разматрања претпостављено је да јони натријума нису солватисани приликом интеракције са електродним материјалом. Одавде следи да је промена Гибсове слободне енергије у датом систему заправо једнака разлици енергије адсорпције и кохезионе енергије натријума:

$$\Delta G = E_{\text{ads}} - E_{\text{coh}} \quad (5.2)$$

Како је електромоторна сила електрохемијске ћелије једнака разлици електродних потенцијала катоде и аноде, потенцијал натријације, који заправо представља потенцијал разматране катоде, комбиновањем претходних једначина може се изразити као:

$$E_{\text{Na}^+/\text{Na}_{\text{ads}}} = E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^{\circ} - \frac{E_{\text{ads}} - E_{\text{coh}}}{F} \quad (5.3)$$

Сви потенцијали у овом раду дати су на водоничној скали потенцијала, дакле у односу на стандардну водоничну электроду, енг. *Standard Hydrogen Electrode*, SHE. Овако добијени потенцијали натријације изразито су негативни (**табела 9**), што указује на то да се материјали на бази графена могу користити као анодни материјали за пуњиве НЈБ. Израчунате вредности  $E_{\text{Na}^+/\text{Na}_{\text{ads}}}$  позитивније су од  $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^{\circ}$  услед стабилизације натријума приликом интеракције са изабраним материјалима у односу на стање чистог натријума.

## 6. МАТЕРИЈАЛИ НА БАЗИ ГРАФЕНА У ЕЛЕКТРОКАТАЛИЗИ – ТЕОРИЈСКА РАЗМАТРАЊА

Теоријски приступ у катализи омогућава разумевање каталитичких процеса на атомском нивоу пружајући могућност проналажења општих трендова и принципа специфичних за дате класе каталитичких процеса. Компјутационе методе погодне су за испитивање кључних корака каталитичких циклуса јер могу предвидети главне карактеристике катализатора и дати смернице за дизајн материјала са побољшаном каталитичком активношћу [26]. Ово је посебно важно јер се у развоју нових катализатора све више тежи рационалном дизајну катализатора, док је претходно коришћену методу покушаја и грешке потребно напустити. У овом поглављу биће разматрани теоријски аспекти могућности складиштења и производње водоника, као и редукције кисеоника помоћу материјала на бази графена.

### 6.1. Преглед литературе

Производња и складиштење водоника, као горива будућности, од кључног су значаја за развој нових извора енергије. Као катализатори за реакцију еволуције водоника у алкалној средини најчешће се користе прелазни метали. Како је кључни корак сваког хетерокаталитичког процеса формирање везе између катализатора и реактанта/интермедијера, активност катализатора за производњу водоника може се проценити на основу вредности енергије адсорпције атомског водоника на њему. Теоријски прорачуни такође могу пружити увид у могућности складиштења водоника у различитим материјалима. Водоник се може физисорбовати, или хемисорбовати на чистом графену [70]. Физисорбовани водоник показује веома брзу кинетику услед слабе интеракције ван дер Валсовог типа са графенском равни. Хемисорбовани водоник показује јаку интеракцију са графеном и може се ефикасно складиштити, али је реверзибилност адсорпције у овом случају угрожена. Потпуно разумевање механизма адсорпције  $H_2$  на материјалима на бази графена неопходно је за

побољшање њихових перформанси за складиштење водоника. Највећи број скоријих студија које се баве складиштењем водоника у материјалима на бази графена фокусира се на три врсте материјала: (i) GO и rGO, (ii) вишеслојни графени и (iii) допирани, или декорисани графени. Додатни правац у овим испитивањима представљају студије материјала на бази графена и њихових композита у којима се складиштење водоника одвија сложенијим механизмом спиловера\*. Пајл (*Pyle*) и сарадници [112] предложили су допирани хексагоналне угљеничне системе велике специфичне површине са нарушеном  $\pi$  коњугацијом као обећавајуће кандидате за складиштење водоника у будућности. Ву (*Wu*) и сарадници уочили су повољан утицај допирања графена бором на адсорпцију водоника на наночестицама Pt на графенским носачима, теоријским испитивањем спиловера [113]. Присуство бора појачало је како везивање саме Pt<sub>4</sub> наночестице за графен, тако и водоника за ту наночестицу. У случају чистог графена као носача Pt<sub>4</sub> везивала је до 10 атома H, док је у случају графена допираног бором тај број порастао на 14 [113]. Како је C–H веза доста јача у случају графена допираног бором него чистог графена (што је показано и у [поглављу 4](#)), нађено је да је баријера за прелазак H са металног кластера на носач много мања него у случају чистог графена као носача [113]. Модификација површине графена адсорпцијом, или уграђивањем атома метала у циљу побољшаног складиштења водоника тема је бројних студија. Лиу (*Liu*) и сарадници [114] предвидели су висок капацитет за складиштење H<sub>2</sub> неагрегираних атома титанијума адсорбованих на графену, помоћу DFT прорачуна. Адсорпцију H<sub>2</sub> на нанотракама графена допираним титанијумом испитивали су Лебон (*Lebon*) и сарадници [115] користећи нелокални *optB88-vdW* функционал, зарад тачнијег описивања слабо везаних система. Показали су да у овом случају сваки атом Ti може везати до четири молекула водоника. Јаче везивање водоника потврђено је и у случају графена декорисаног силицијумом, при чему долази до значајног трансфера наелектрисања између графена и H<sub>2</sub> [116]. Атом силицијума на површини графена понаша се као позитивно

---

\*Како у српском језику није пронађен одговарајући термин за превод енг. појма *spillover*, у овом раду биће коришћен транскрибовани назив истог. Спиловер представља пренос адсорбоване врсте са једне површине на другу [138].

наелектрисани центар са капацитетом складиштења од приближно 15 масених %, што га чини одличним кандидатом за складиштење  $H_2$  [116]. Скорa студија испитивала је капацитете  $3d$  прелазних метала адсорбованих на графену и истакла Sc, Ti, Co и Fe као добре кандидате за складиштење водоника [117]. Уколико се уместо адсорпције разматра супституционо допирање графена, као добри кандидати у смислу складиштења  $H_2$  истичу се B и Fe [118]. У [поглављу 4](#) показано је да функционализација графена кисеоничним групама води јачем везивању H у односу на чист графен. Тако јака интеракција указује на могућност коришћења O-функционализованог графена за складиштење водоника. Тозини и Пелегрини (*Tozzini, Pellegrini*) [73] предложили су да се за складиштење водоника може користити уређај на бази неколико слојева графена, код кога би се адсорпција/десорпција водоника постизали контролисаним набирањем појединачних слојева графена [73]. Помоћу DFT прорачуна показали су да се енергија адсорпције H може променити за више од 2 eV деформацијама графенске равни [73]. Такав систем би брзо и реверзибилно складиштио водоник кроз три фазе: (i) фаза инјекције, односно увођења атомског водоника у систем, (ii) фаза складиштења, односно хемисорпције атомског водоника у конвексним регијама графена и (iii) фаза отпуштања, у којој би долазило до асоцијативне десорпције водоника услед инверзије закривљености слоја [73].

Од посебног значаја за масовну употребу горивних ћелија је реакција редукције кисеоника, која је веома спора на готово свим материјалима. За промоцију пожељнијег,  $4e^-$  тока ове реакције користе се катализатори. Најчешће су то Pt, легуре Pt и наночестице Pt [27-30]. У случају легура платине са  $3d$  прелазним металима показано је да активност материјала за ORR зависи од степена покривености површине и енергетике адсорпције реакционих интермедијера [21]. Услед високе цене платине, њених ограничених резерви, губитка активности током рада због различитих узорка и осетљивости на тровање угљен-моноксидом [110,111] интензивно се истражују нови материјали који би је могли заменити у горивним ћелијама. Материјали на бази графена разматрају се за примену у горивним ћелијама као катализатори ORR, или као носачи катализатора. У случају улоге носача, од кључног значаја су висока специфична површина и електрична проводљивост материјала, као и јако

везивање наночестица катализатора за површину материјала. DFT је погодна метода за анализу електронских особина каталитичких материјала и механизма ORR, која може предвидети који су материјали добри кандидати за електрокатализу ORR и пружити објашњење за експериментално добијене резултате. Највећи број теоријских студија који разматра ORR испитује њен механизам кроз енергије адсорпције реакционих интермедијера, не узимајући у обзир присуство електролита. Ју (Yu) и сарадници [41] истакли су да присуство воде може утицати на стабилност реакционих интермедијера и на реакционе баријере, посебно јер су сви интермедијери у ORR кисеоничне врсте које могу формирати водоничне везе са молекулима воде. Стога се може очекивати да се прорачунима добијају исправни општи трендови, с тим да енергетски допринос услед стабилизације растварачем може бити знатан.

Молекулски кисеоник слабо интерагује са чистим графеном, са енергијом адсорпције од  $-0,26$  eV, при чему је молекул  $O_2$  усмерен дуж дијагонале  $C_6$  прстена, паралелно са графенском равни [121]. Показано је да се  $O_2$  слабо везује и за супституционо допиране графене. У случају допирања азотом одговарајућа енергија адсорпције кисеоника износи  $-0,149$  eV, у случају бора као допанта  $-0,01$  eV, а у случају сумпора  $-0,034$  eV [77]. Како је адсорпција  $O_2$  иницијални корак ORR, на основу датих енергија могло би се очекивати да су споменути материјали веома лоши кандидати за њену катализу. Међутим, наведени резултати добијени су разматрањем периодичних система у којима се задата суперћелија понавља дуж све три осе, формирајући бесконачну графенску раван. Знатно другачији резултати добијају се када се у обзир узме постојање ивица на графену, односно када се уместо идеалног графена разматрају нанотраке на бази графена. Гонг (Gong) и сарадници [122] експериментално су уочили да се вертикално поравнане угљеничне нанотубе допиране азотом могу користити као неметалне електроде за ORR у алкалним горивним ћелијама, уз много бољу каталитичку активност, толеранцију на тровање катализатора и стабилност при раду у поређењу са платином. Теоријски прорачуни показали су да се овакво понашање може приписати присуству електрон-акцепторског атома азота у систему, услед чега су околни угљеникови атоми делимично позитивно наелектрисани. Присуство позитивних центара потпомаже адсорпцију кисеоника и привлачи електроне са

аноде, што олакшава реакцију [122]. Овај принцип коришћен је при даљем развоју материјала за ORR. Ку (*Qu*) и сарадници [123] користили су графен допиран азотом, синтетисан хемијском депозицијом из парне фазе, као неметални катализатор за ORR. XPS показала је присуство пиридинског и пиролног азота у узорцима, који су показали изванредне перформансе за ORR у алкалним горивним ћелијама: већу густину струје при датом потенцијалу, већу струју при стационарним условима рада, дуготрајну стабилност и мањи ефекат тровања у поређењу са Pt/C катализатором [123]. Наведени позитивни експериментални резултати повећали су интересовање за теоријским објашњењем истих. Жанг и Ксија (*Zhang, Xia*) [124] теоријски су испитивали механизам ORR на наночестицама графена које садрже пиридински и пиролни азот, засићеним водоником на ивицама. Показали су да присуство азота узрокује асиметричну спинску густину и густину наелектрисања у графену и претпоставили да су управо то активна места која чине материјал добрим електрокатализатором за ORR. Симулацијом реакционих ступњева протонацијом кисеоничних врста показано је да ORR тече четвороелектронским путем како на пиридинском, тако и на пиролном азотом допираном графену. С друге стране, Ким (*Kim*) и сарадници [125] идентификовали су графитни азот најближи ивицама равни као најпогоднији центар за побољшање каталитичке активности графена за ORR допирањем азотом. Показали су да такав графитни N прелази у пиридински током првог протон-електрон трансфера, тако да се и графитни и пиридински N могу сматрати активним местима графенских нанотрака допираних азотом. Зависношћу каталитичке активности од положаја N у графенској нанотраци бавили су се и Ли (*Li*) и сарадници [126], процењујући наднапоне за ORR према формулацији Норскова и сарадника [127,128]:  $\eta = 1,23 V - \Delta G_{\max}/e$ , где је  $\Delta G_{\max}$  максимална промена Гибсове слободне енергије за све кораке реакције. Аутори су формирали одговарајуће вулканске криве, а најнижи израчунати наднапон износио је 0,445 V, блиско вредностима за катализаторе на бази платине. Предложено је да се пажљивим формирањем ивичних структура графена допираног азотом његова електрокаталитичка активност за ORR може значајно повећати. Ју (*Yu*) и сарадници [41] спровели су детаљнију DFT студију ORR на графитном N-графену, узимајући у обзир и присуство растварача и покривеност површине адсорбатима. Присуство воде симулирано је помоћу



неколико слојева воде чија је почетна организација одговарала структури леда, а затим је релаксирана молекулско-динамичким прорачунима. Ефекат воде урачунат је у енергије формирања интермедијера кроз енергије стабилизације. На основу израчунатих енергија адсорпције интермедијера и реакционих баријера одређено је да је асоцијативни механизам ORR фаворизован у овом систему, а као најспорији ступањ одређено је уклањање O са површине катализатора. Графен кодопиран бором и азотом, синтетисан анелирањем графен-оксида у присуству борне киселине и амонијака [129] показао је боља електрокаталитичка својства за ORR од комерцијалног Pt/C катализатора. Синергијски ефекат допирања бором и азотом претходно је показан на примеру угљеничних нанотуба [45]. Интеракцијом ових допаната олакшан је пренос наелектрисања међу суседним C атомима, што побољшава перформансе материјала за ORR, до одређене концентрације допаната, изнад које је проводљивост материјала угрожена [129]. Допирање графена сумпором такође води формирању активних места за ORR [130].

Графен, као материјал високе специфичне површине и електричне проводљивости, идеалан је кандидат за улогу носача наночестичних катализатора у горивним ћелијама и стога је у фокусу новијих истраживања на ту тему. Кауконен (*Kaukonen*) и сарадници [131] испитивали су допирани графене као носаче кластера активних за ORR. На основу енергија адсорпције O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O показали су да атоми Ni, Pd, Pt, Sn и P уграђени на место графенске диваканције имају повољан утицај на ORR. Чен (*Chen*) и сарадници [132] показали су да линеарна зависност између енергија адсорпције различитих интермедијера ORR, која постоји за металне системе, не важи за графене допирани металима. Стога је закључено да енергија адсорпције једног интермедијера није довољна за процену каталитичке активности материјала за ORR [132]. Ипак, како су Ли (*Li*) и сарадници уочили овакву зависност за графенске нанотраке допирани азотом [121], може се рећи да сложеност интеракција дефеката са графенском равни и ивичним местима може знатно утицати на реактивност материјала.

Дефекти у графену могу служити као места за везивање наночестица активних за ORR и повећати њихову стабилност. Фампију и Рамасубранабаам (*Fampiou, Ramasubranabam*) показали су да се нанокластери Pt јако везују за

графен са структурним дефектима, као и да долази до трансфера наелектрисања са нанокластера Pt на графенску раван услед чега је свеукупна активност овог система за ORR побољшана [67]. Утицај присуства структурних дефеката у графену је двострук: (i) спречава синтеровање наночестица Pt и (ii) обезбеђује баланс у јачини везивања O<sub>2</sub> омогућујући повећану брзину реакције [67]. У случају Pt<sub>13</sub> наночестице на графену адсорпција O<sub>2</sub> веома је осетљива на локалну геометрију адсорпционог места на наночестици.

## 6.2. Резултати и дискусија

### 6.2.1. Производња и складиштење водоника

Приликом испитивања адсорпције атомског водоника на моделима допираних графена уочено је јаче везивање H, што указује на потенцијално већи капацитет допираних графена за складиштење водоника у односу на чист графен и могућност коришћења ових материјала за складиштење водоника. Ипак, како је показано, графени са структурним дефектима веома су склони оксидацији, те приликом разматрања могућности њихове практичне примене треба размотрити утицај присуства кисеоничних група на везивање водоника.

Појачана адсорпција H имплицира да се перформансе графена за складиштење водоника могу побољшати допирањем и оксидацијом. Хидрогенизација графена доводи до нарушавања његовог  $sp^2$  електронског система услед  $sp^2 \rightarrow sp^3$  рехибридизације угљениковог атома за који се H веже, што резултује набирањем графенске равни. Показано је да деформација равни повећава њену реактивност услед постојања незасићених веза. Дакле, допирање и оксидација графена могу бити од користи за складиштење водоника потпомажући иницијалне кораке адсорпције H. Ипак, појачано везивање H не гарантује његово боље складиштење у датом материјалу. Ефикасно складиштење водоника подразумева брзу и реверзибилну адсорпцију/десорпцију водоника, те је потребно остварити оптималну енергију адсорпције - довољно јаку, како би се H могао ефикасно складиштити, али у исто време и довољно слабу, тако да се H може релативно лако отпустити. Да би се могућност складиштења водоника у

неком материјалу у потпуности испитала било би потребно одредити баријеру за дисоцијацију  $H_2$  на датој површини, што превазилази оквире овог рада.

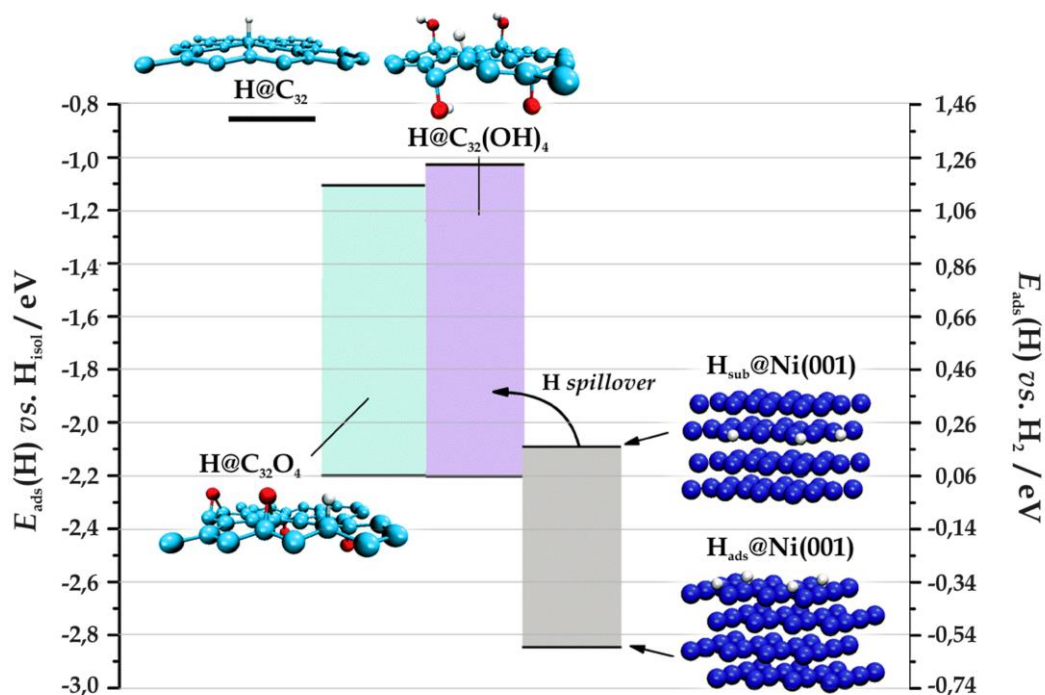
Експериментално уочене одличне перформансе електроде на бази никла модификованог редукованим графен-оксидом за издвајање водоника [51] објашњене су помоћу DFT прорачуна. Разматрани материјал припремљен је електрофоретским депоновањем GO на електроду од Ni-пене, при чему долази и до редукције GO. Овакав материјал показао је супериорне перформансе за издвајање водоника чак и у односу на Pt-C катализатор (табела 10).

**Табела 10.** Тафелови нагиби и густине струје измене за чисту Ni-пену, као и Ni-пену модификовану са rGO и Pt-C. Услови снимања: раствор KOH концентрације  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , температура  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ , референтна електрода Hg/HgO, помоћна електрода Pt, атмосфера Ar, брзина промене потенцијала  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Подаци репродуковани из реф. [51], уз дозволу *RSCP Owner Societies*.

Катализатор	Тафелов нагиб / $\text{mV dec}^{-1}$	Густина струје измене / $\text{A cm}^{-2}$
Ni-пена	-144	$6,76 \cdot 10^{-5}$
rGO/Ni-пена	-130	$1,04 \cdot 10^{-3}$
Pt-C/Ni-пена	-133	$7,24 \cdot 10^{-4}$

Поставља се питање како комбиновање једног прилично лошег (rGO) и једног умерено доброг (Ni) катализатора за издвајање водоника води формирању новог, одличног катализатора за ову реакцију. У одељку 4.1.1 испитана је адсорпција атомског водоника на моделима rGO и уочено је знатно јаче везивање H него на чистом графену. Показано је да јачина везе зависи и од типа кисеоничних група и да постоји широк опсег могућих енергија адсорпције водоника на rGO. У циљу испитивања интеракције H са Ni-пеном, она је моделована помоћу Ni(001) површине, као што је описано у поглављу 3. Водоник се на овој површини преференцијално адсорбује на четворокоординисаном месту, са енергијом адсорпције од  $-2,84 \text{ eV}$  ( $H_{\text{ads}}@Ni(001)$ , слика 31). Израчуната енергија адсорпције у добром је слагању са подацима доступним у литератури [133]. Ипак, познато је да при радним условима издвајања водоника долази до сорпције водоника у никл,

односно до формирања никл-хидрида, са енергијом везе од приближно  $-2$  eV [134]. Како је кинетичка баријера за овај процес веома висока, формирање никл-хидрида се објашњава високом ефективном фугасношћу водоника при датим условима [135] и води деактивацији никла, што се експериментално уочава променом вредности Тафеловог нагиба и густине струје измене [136]. Стога је као додатна могућност испитана и сорпција водоника у никлу. Пронађено је да се у овом случају H стабилно везује за октаедарско место у другом слоју никла, са енергијом везе од  $-2,09$  eV ( $H_{\text{sub}}@Ni(001)$ , [слика 31](#)).



**Слика 31.** Енегије адсорпције атомског водоника на моделима чистог графена, редукованог графен-оксида (епокси-графен-1,  $C_{32}O_4$  и хидроксил-графен,  $C_{32}(\text{OH})_4$ ) и на површини Ni(001), на којој су испитани и адсорпција ( $H_{\text{ads}}$ ) и сорпција ( $H_{\text{sub}}$ ), рачунато у односу на изоловани атом водоника (скала лево,  $E_{\text{ads}}(\text{H}) \text{ vs. } H_{\text{isol}}$ ) и у односу на H из  $H_2$  (скала десно,  $E_{\text{ads}}(\text{H}) \text{ vs. } H_2$ ). Приказане су и структуре које одговарају најнижим енергијама адсорпције. Прилагођено из реф. [51], уз дозволу PCCP Owner Societies.

Иако је стање адсорбованог водоника енергетски стабилније од стања сорбованог водоника, до преласка H у дубину Ni ипак долази, па се може сматрати да део

адсорбованих H прелази у H<sub>2</sub>, док остатак H прелази у дубину материјала. Управо та фракција водоника која учествује у формирању хидрида никла смањује активност катализатора сузбијајући иницијални корак формирања адсорбованог водоника на Ni. Побољшана кинетика реакције издвајања водоника на rGO/Ni-пена катализатору у поређењу са његовим појединачним компонентама указује на синергијски ефекат између Ni-пене и rGO. Посматрајући могуће опсеге енергија адсорпције водоника на појединачним компонентама овог катализатора закључено је да H адсорбован на никлу може прећи на rGO, што је енергетски повољније од формирања субслоја у никлу. Присуство rGO у катализатору на тај начин спречава процес сорпције који води смањењу каталитичке активности никла, а истовремено чисти површину никла од водоника, поспешујући адсорпцију нових атома H, а тиме и укупну кинетику издвајања водоника. Атоми водоника који тако прећу на rGO (спиловер водоника) рекомбинују се до H<sub>2</sub>, како је адсорпција H на rGO благо ендотермна у односу на H<sub>2</sub> (слика 31).

### 6.2.2. Реакција редукције кисеоника

Реакција редукције кисеоника је, као што је већ истакнуто, интензивно испитивана на великом броју катализатора. Са аспекта теоријске анализе од великог је значаја адекватно моделирање површине катализатора. Како је закључено да структурни дефекти у графену представљају места измењене реактивности поставља се питање да ли и како присуство кисеоничних група на површини може да утиче на закључке изведене из теоријског разматрања катализатора. Како дисперзионе интеракције могу бити од значаја у овом случају, осим основних прорачуна који не третирају ове интеракције урађени су и прорачуни са корекцијом за дисперзионе интеракције, као што је објашњено у [поглављу 3](#). Стога ће и у овом одељку прво бити навођене енергије адсорпције израчунате без споменуте корекције, а затим, у заградама, са њом.

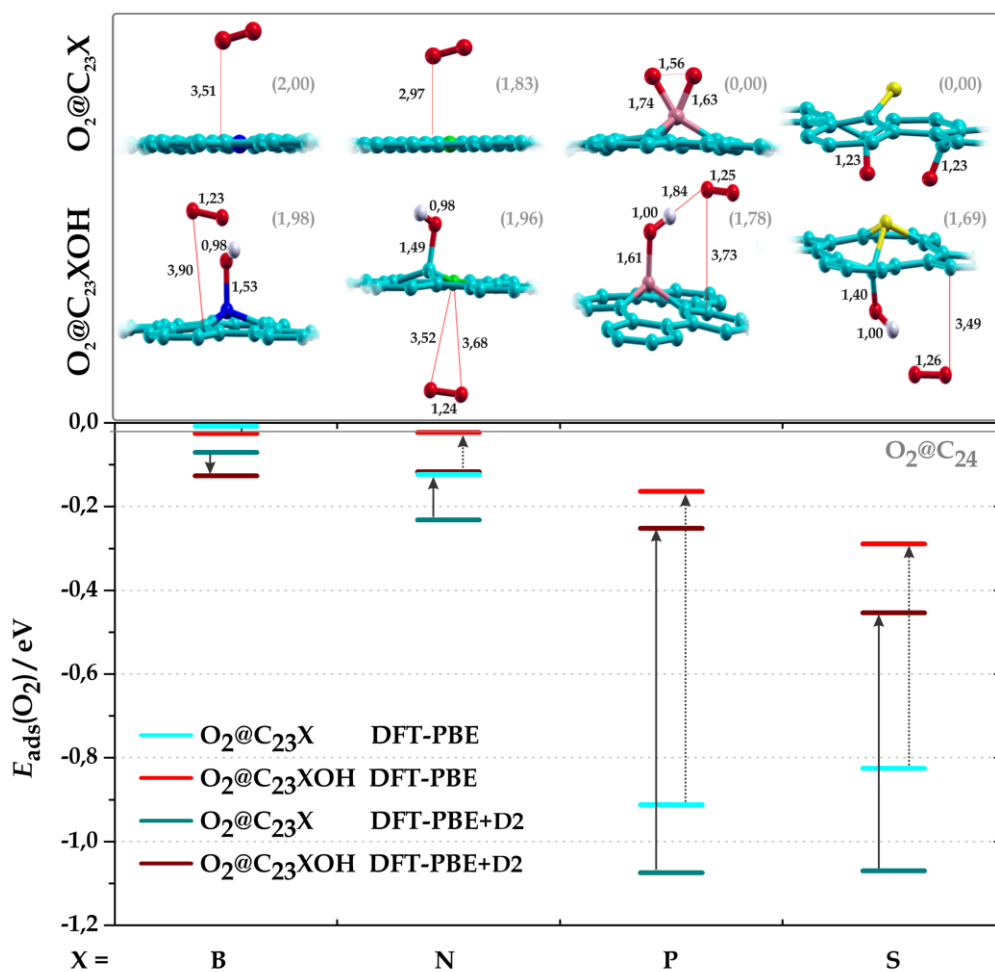
Чист графен слабо интерагује са O<sub>2</sub>, са енергијом адсорпције од -0,02 eV (-0,08 eV), при чему је молекул O<sub>2</sub> паралелан са графенском равни, на приближно 3,6 Å изнад ње. Слично понашање уочено је и код графена

допираног бором, на коме је одговарајућа енергија  $-0,01 \text{ eV}$  ( $-0,07 \text{ eV}$ ), а у случају азота као допанта  $-0,12 \text{ eV}$  ( $-0,23 \text{ eV}$ ). Одговарајуће оптимизоване структуре приказане су у горњем делу [слике 32](#). Допирање графена фосфором и сумпором води доста јачем везивању кисеоника, са енергијама адсорпције од  $-0,91 \text{ eV}$  ( $-1,07 \text{ eV}$ ) и  $-0,83 \text{ eV}$  ( $-1,07 \text{ eV}$ ), редом. У случају адсорпције на  $\text{C}_{23}\text{P}$  долази до истезања  $\text{O}-\text{O}$  везе за 28%, док се  $\text{O}_2$  на  $\text{C}_{23}\text{S}$  може сматрати потпуно дисосованим ([слика 32](#)). Наведени резултати у складу су са претходно споменути подацима доступним у литератури. На основу датих енергија адсорпције могло би се рећи да допирање графена фосфором и сумпором знатно побољшава његове перформансе као електрокатализатора за ORR активирајући  $\text{O}_2$ , припремајући га за ефикасну протонацију. Међутим, као што је већ показано, присуство дефеката (допаната или ваканција) у графену чини материјал веома склоним оксидацији, уз појачано везивање  $\text{OH}$  група на површини. У циљу реалистичнијег моделовања допираних графенских система не сме се занемаривати присуство кисеоничних група које могу знатно утицати на реактивност површине.

Приликом разматрања адсорпције  $\text{O}_2$  на  $\text{C}_{23}\text{XOH}$  системима ситуација се драстично мења у односу на редуковане површине. У већини случајева адсорпција је слабија на оксидованим него редукованим облицима површина. Једини изузетак је графен допиран бором, код кога је везивање  $\text{O}_2$  нешто слабије на редукованом облику. Ефекат слабијег везивања у оксидованом облику најизраженији је код графена допираног фосфором. На редукованој форми  $\text{O}_2$  се везује управо за атом фосфора, који га активира. Међутим, уколико је присутна и  $\text{OH}$  група, она се веже баш за фосфор, чинећи га на тај начин недоступним кисеонику. Може се рећи да  $\text{OH}$  групе блокирају активна места графена допираног фосфором, онемогућујући адсорпцију и везивање  $\text{O}_2$ . Ситуација је слична код графена допираног сумпором. У редукованом облику, једно од активних места за везивање  $\text{O}$  јесте први  $\text{C}$  сусед сумпора. Међутим, у оксидованом облику на то место је везана  $\text{OH}$  група и приликом интеракције са  $\text{O}_2$  не долази до његове дисоцијације.

У случају оксидованих облика површина укупна магнетизација свих система са адсорбованим  $\text{O}_2$  је блиска вредности  $2 \mu_{\text{B}}$ , што говори да је магнетни

момент молекула готово потпуно очуван. С друге стране, приликом интеракције са редукованим облицима површина које активирају  $O_2$  укупна магнетизација пада на нулу (слика 32). Поређењем резултата добијених са и без корекције за дисперзионе интеракције уочено је да оне дају одређени допринос израчунатој енергији адсорпције (до 0,24 eV), али да општи трендови и закључци, добијени без споменуте корекције, остају непромењени.



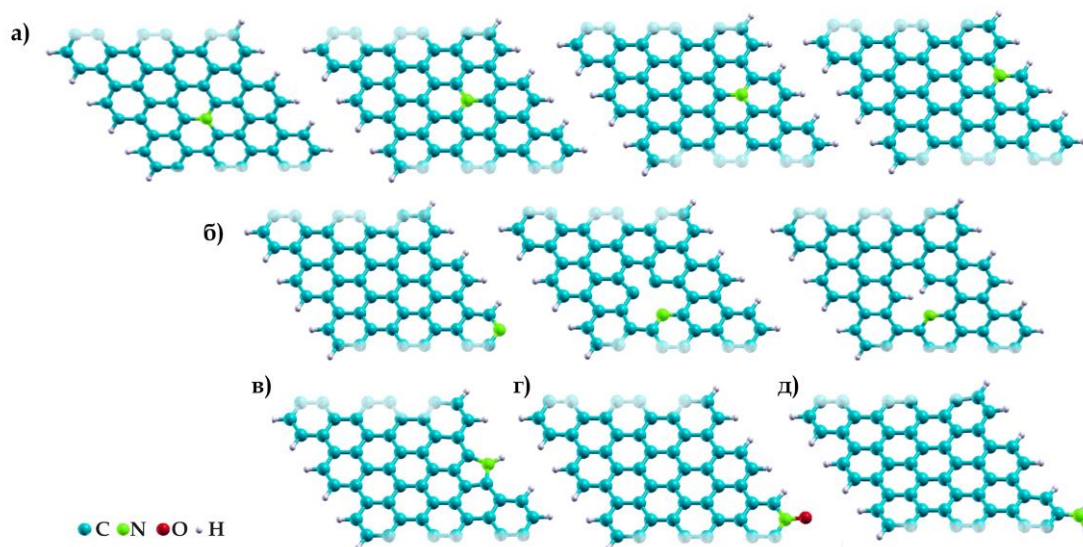
**Слика 32.** Горe: оптимизоване структуре адсорпције  $O_2$  на  $C_{23}X$  и  $C_{23}XOH$  системима, са међуатомским растојањима датим у ангстремима и укупним магнетизацијама датим у заградама, у Боровим магнетонима. Доле: енергије адсорпције које одговарају горњим структурама, рачунате са (ознака DFT-PBE+D2) и без (ознака DFT-PBE) корекције за дисперзионе интеракције. Прилагођено из реф. [81], уз дозволу PCCP Owner Societies.

На основу изложеног јасно је да је за примену допираних графена као материјала за катализу ORR неопходна веома прецизна контрола степена оксидације површина, услед тенденције везивања кисеоничних група баш за она места која су активна за адсорпцију  $O_2$ . Такође, приликом теоријског разматрања оваквих материјала неопходно је веома пажљиво поставити модел систем, у складу са експерименталним подацима о садржају кисеоника.

Велики број извештаја у литератури говори о побољшању каталитичке активности графена и графенских нанотрака за ORR допирањем азотом. Међутим, на основу споменутих резултата за графен допиран азотом (како у редукованом, тако и у оксидованом облику), не очекују се посебна побољшања. Док претходно разматрани модели представљају бесконачну графенску раван, зарад детаљнијег разматрања система графенских наноплочица/нанотрака у наставку биће коришћени модели нанотрака засићених водоником на ивицама, као што је описано у [поглављу 3](#).

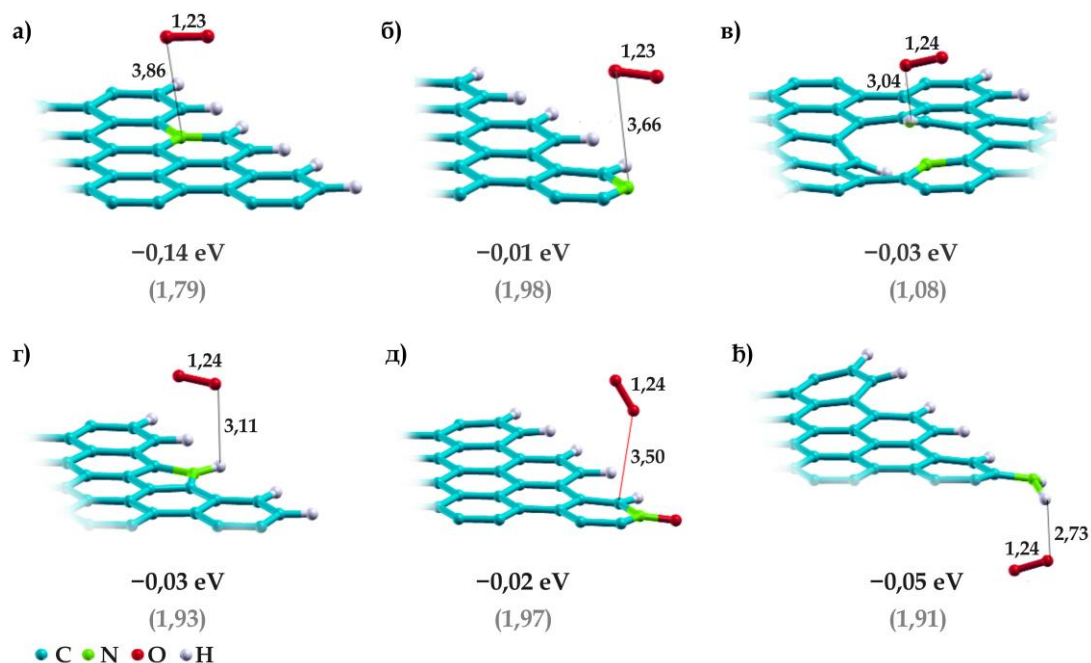
Азотни дефекти у графену и графенским нанотракама могу бити веома разнолики и обухватати различите функционалне групе. Стога су разматрани графитни азот, који заправо представља претходно разматрани азот супституционо уграђен на место једног угљениковог атома, затим пиридински и пиролни азот, азот-оксид (NO) и амино група ( $NH_2$ ), [слика 33](#). У случају графитног азота посматрани су различити положаји атома N у односу на ивицу нанотраке. Показало се да је најстабилнији положај управо онај који је најближи ивици. У случају пиридинског азота испитиване су три могућности: (i) пиридински N на самој ивици нанотраке, (ii) пиридински N у унутрашњости равни, окружен са два угљеникова атома и једном ваканцијом, чији су први C суседи незасићени и стога веома реактивни тежећи да засите везе и (iii) пиридински N у унутрашњости равни, окружен са два угљеникова атома и једном ваканцијом, чији су први C суседи засићени водоником ([слика 33](#)). Пиролни азот, азот-оксид и амино-азот налазе се на ивицама нанотрака.





**Слика 33.** Модели графенских нанотрака функционализованих: а) графитним (кватенерним) азотом у четири различита положаја у односу на ивицу нанотраке, б) пиридинским азотом на самој граници нанотраке и у графенској равни, без и са засићења водоником, в) пиролним азотом, г) азот-оксидом и д) амино групом (необјављени резултати). Графички приказ припремљен је коришћењем XCrySDen софтвера [48].

У циљу испитивања улоге азотних дефеката у овим нанотракама посматрана је њихова интеракција са интермедијерима ORR:  $O_2$ ,  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$  и  $H_2O_2$ . У случају графитног азота испитивана је адсорпција само на најстабилнијој од четири полазне структуре, док су код пиридинског азота испитани случајеви када је он смештен на ивици нанотраке, као и када је у унутрашњости равни, при чему су одговарајући  $C$  атоми засићени водоником. Сви наведени азотни дефекти интерагују веома слабо са  $O_2$ , слично као и чист графен (слика 34). Молекул кисеоника ни при једној од посматраних интеракција није активиран и задржава дужину  $O-O$  везе од  $\approx 1,23 \text{ \AA}$ , док је укупна магнетизација веома блиска вредности од  $2 \mu_B$  за све системе. Овакви резултати имплицирају да експериментално уочено побољшање активности графенских материјала допираних азотом вероватно не потиче од активације  $O_2$  азотним групама, већ од стабилизације реакционих интермедијера тим групама. Стога је испитана и адсорпција  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$  и  $H_2O_2$  на свим посматраним системима.



**Слика 34.** Оптимизоване структуре интеракције  $\text{O}_2$  са графенским нанотракама функционализованим: а) графитним азотом, б) ивичним пиридинским азотом, в) пиридинским азотом унутар равни са засићеним угљеницима, г) пиролним азотом, д) азот-оксидом, е) амино групом. Испод сваке структуре дате су одговарајуће енергије адсорпције кисеоника и укупне магнетизације (у заградама) изражене у Боровим магнетонима. Међуатомска растојања дата су у ангстремима (необјављени резултати). Графички приказ припремљен је коришћењем XCrySDen софтвера [48].

Изречунате енергије адсорпције интермедијера ORR дате су у **табели 11**. Пероксо- врсте веома слабо интерагују са посматраним модел-површинама, док су интеракције са O и OH значајно јаче. У случају пиролног азота и амино групе уочене су иреверзибилне промене приликом адсорпције O и OH, те ове врсте не би могле бити узрок побољшане електрокаталитичке активности материјала за ORR. Графитни и пиридински азот, као и азот-оксид побољшавају каталитичку активност стабилизацијом адсорбованих O и/или OH. Јака интеракција пиридинског азота са O и слаба интеракција са OH требало би да фаворизују дисоцијацију  $\text{O}_2$  након првог преноса наелектрисања. С друге стране, јака интеракција графитног азота и азот-оксида са O и OH сугерише да се селективност редукције  $\text{O}_2$  оваквим материјалом може побољшати фаворизовањем раскидања O–O везе након првог, или другог ступња преноса

наелектрисања. Овакво понашање графитног азота у складу је са експерименталним резултатима Шарифија (*Sharifi*) и сарадника [137].

**Табела 11.** Енергије адсорпције интермедијера ORR ( $O_{ads}$ ,  $OH_{ads}$ ,  $HO_{2,ads}$  и  $H_2O_{2,ads}$ ) на графенским нанотракама функционализованим азотом. У случајевима у којима не долази до прости адсорпције, већ до већих структурних промена уместо вредности енергије адсорпције назначено је каква је промена у питању (необјављени резултати).

Тип азотног дефекта	$E_{ads} / eV$			
	$O_{ads}$	$OH_{ads}$	$HO_{2,ads}$	$H_2O_{2,ads}$
графитни N	-3,51	-1,88	-0,32	-0,35
пиридински N (ивица)	-1,78	није стабилан	-0,01	-0,29
пиридински N (унутрашњост равни)	-2,30	-0,38	-0,05	-0,31
пиролни N	отварање прстена	-0,51	-0,51	-0,44
N-оксид	-2,81	-1,90	-0,04	-0,35
амино N	формирање OH	формирање $H_2O$	-0,31	-0,42

## 7. ЗАКЉУЧАК

У склопу ове дисертације извршено је детаљно теоријско испитивање материјала на бази графена, укључујући оксидовани графен, супституционо допирани графен и графен са моноваканцијама, помоћу прорачуна на бази теорије функционала густине. Показано је како присуство наведених структурних дефеката утиче на електронску структуру, а тиме и на реактивност графенске базалне равни према различитим адсорбатима. У случају оксидованог графена показано је да промена реактивности највећим делом потиче од промене геометрије графена изазване присуством кисеоничних група. Уочено је да се допанти у графену понашају као атрактори кисеоничних функционалних група. Стога, да би се материјали на бази графена што реалније теоријски третирали, у моделе је потребно инкорпорирати и ове групе. Уочено је скалирање између енергија адсорпције различитих једноставних адсорбата на испитиваним системима, што указује на заједнички извор реактивности графенске равни према њима. Добијене корелације споменутих енергија адсорпције су линеарне, а у случају оксидованих графена као добар дескриптор реактивности угљеникових атома графена пронађен је број електронских стања непосредно испод Фермијевог нивоа.

Промена реактивности графена изазвана присуством структурних дефеката повезана је и са могућношћу примене оваквих материјала у метал-јонским батеријама, са акцентом на натријум-јонске батерије, за складиштење водоника, као и у електрокатализи реакција издвајања водоника и редукције кисеоника. Одређене су опште смернице за дизајн материјала на бази графена који би био погодан за дате примене. Потребно је веома пажљиво контролисати тип и концентрацију дефеката како би биле постигнуте најбоље могуће перформансе. Приликом разматрања оксидованог графена као електродног материјала за метал-јонске батерије уочено је да су тип и концентрација кисеоничних група од кључног значаја како би интеракција са металним јонима била реверзибилна, а материјал одржао довољно високу електричну

проводљивост. У случају присуства допанта или моноваканције у графену, за сва даља разматрања неопходно је у модел-систем укључити и кисеоничне групе које ови дефекти привлаче, јер добијени закључци изразито зависе од њиховог присуства. На основу јачег везивања атомског водоника на графену са структурним дефектима него на чистом графену уочена је могућност складиштења водоника у материјалима на бази графена. Из истог резултата претпостављена је и побољшана електрокаталитичка активност ових материјала за издвајање водоника, а показано је и да у случају комбинације никла са редукованим графен оксидом долази до постепеног ове реакције спиловером водоника са никла на rGO. Показано је да за случајеве интеракције алкалних метала и кисеоника са материјалима на бази графена дисперзионе интеракције могу бити значајан део укупне интеракције и утицати на закључке изведене из прорачуна.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. P. Perdew, K. Burke & M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.* **77**(18), 3865–3868 (1996).
- [2] 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, *et al.*, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *J. Phys. Condens. Matter* **21**(39), 395502 (2009).
- [3] S. Grimme, "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction," *J. Comput. Chem.* **27**(15), 1787–1799 (2006).
- [4] A. K. Geim & K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.* **6**(3), 183–191 (2007).
- [5] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov & A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Rev. Mod. Phys.* **81**(1), 109–162 (2009).
- [6] N. F. Atta, A. Galal & E. H. El-Ads, *Graphene – A Platform for Sensor and Biosensor Applications*, in *Biosens. - Micro Nanoscale Appl.* (InTech, 2015).
- [7] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsá & A. Rousset, "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes," *Carbon* **39**(4), 507–514 (2001).
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva & A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science* **306**(5696), 666–669 (2004).
- [9] C. Berger, Z. Song, X. Li, W. X., N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov & E. H. Conrad, "Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene," *Science* **312**(5777), 1191–1196 (2006).
- [10] J. Wintterlin & M.-L. Bocquet, "Graphene on metal surfaces," *Surf. Sci.* **603**(10–12), 1841–1852 (2009).
- [11] K. S. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, J.-H. H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Y. Choi, B. H. Hong, K. S. K. Kim, J.-H. H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Y. Choi & B. H. Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature* **457**(7230), 706–710 (2009).
- [12] S. Pei & H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon* **50**(9), 3210–3228 (2012).
- [13] P. V. Kumar, N. M. Bardhan, S. Tongay, J. Wu, A. M. Belcher & J. C. Grossman, "Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation," *Nat. Chem.* **6**(2), 151–158 (2013).
- [14] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla & V. B. Shenoy, "Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide," *Nat. Chem.* **2**(7), 581–587 (2010).
- [15] K. A. Mkhoyan, A. W. Contryman, J. Silcox, D. A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S.

- Miller & M. Chhowalla, "Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide," *Nano Lett.* **9**(3), 1058–1063 (2009).
- [16] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice & R. S. Ruoff, "Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy," *Carbon* **47**(1), 145–152 (2009).
- [17] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou & J. Hamilton, "Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies," *J. Phys. Chem. C* **115**(34), 17009–17019 (2011).
- [18] B. Guo, L. Fang, B. Zhang & J. R. Gong, "Graphene Doping: A Review," *Insciences J.* **1**(2), 80–89 (2011).
- [19] J. Duan, S. Chen, M. Jaroniec & S. Z. Qiao, "Heteroatom-Doped Graphene-Based Materials for Energy-Relevant Electrocatalytic Processes," *ACS Catal.* **5**(9), 5207–5234 (2015).
- [20] M. H. Gass, U. Bangert, A. L. Bleloch, P. Wang, R. R. Nair & A. K. Geim, "Free-standing graphene at atomic resolution," *Nat. Nanotechnol.* **3**(11), 676–681 (2008).
- [21] J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau & J. G. Chen, "Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals," *J. Chem. Phys.* **120**(21), 10240–10246 (2004).
- [22] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl & C. H. Christensen, "Towards the computational design of solid catalysts," *Nat. Chem.* **1**(1), 37–46 (2009).
- [23] S. V. Mentus, *Elektrohemijska, III izdanje* (Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2008).
- [24] M. Winter & R. J. Brodd, "What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?," *Chem. Rev.* **104**(10), 4245–4270 (2004).
- [25] J.-M. Tarascon & M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature* **414**(6861), 359–367 (2001).
- [26] I. A. Pašti, N. V. Skorodumova & S. V. Mentus, "Theoretical studies in catalysis and electrocatalysis: From fundamental knowledge to catalyst design," *React. Kinet. Mech. Catal.* **115**(1), 5–32 (2015).
- [27] N. Markovic, T. Schmidt, V. Stamenkovic & P. Ross, "Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review," *FUEL CELLS-* **1**(2), 105–116 (2001).
- [28] I. A. Pašti, N. M. Gavrilov, M. Baljuzović, M. Mitrić & S. V. Mentus, "Oxygen reduction reaction of Pt-In alloy: Combined theoretical and experimental investigations," *Electrochim. Acta* **114**, 706–712 (2013).
- [29] B. Lim, M. Jiang, P. H. C. Camargo, E. C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu & Y. Xia, "Pd-Pt Bimetallic Nanodendrites with High Activity for Oxygen Reduction," *Science* **324**(5932), 1302–1305 (2009).
- [30] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger & R. J. Behm, "Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study," *J. Electroanal. Chem.* **495**(2), 134–145 (2001).
- [31] P. Hohenberg & W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.* **136**(3B), B864–B871 (1964).
- [32] W. Kohn & L. J. Sham, "Self Consistent Equations Including Exchange and

- Correlation effects," *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [33] K. Capelle, "A bird's-eye view of density-functional theory," *Brazilian J. Phys.* **36**(4a), 1318–43 (2006).
- [34] J. P. Perdew, K. Burke & M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.* **77**(18), 3865–3868 (1996).
- [35] J. Kitchin, *Modeling materials using density functional theory* (Free Software Foundation, 2008).
- [36] M. Petković, *Primenjena koantna hemija* (Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2013).
- [37] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, in *Encycl. Comput. Chem.* (John Wiley & Sons, Ltd, 2002).
- [38] Y. Xu, R. B. Getman, W. A. Shelton & W. F. Schneider, "A first-principles investigation of the effect of Pt cluster size on CO and NO oxidation intermediates and energetics," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**(39), 6009 (2008).
- [39] D. W. Boukhvalov, Y. Wu, Y. Hao, J. Geng, M. Charlton, S. Chen, Y. Ren, H. Ji, H. Li, D. W. Boukhvalov, R. D. Piner, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, K. S. Novoselov & L. A. Ponomarenko, "DFT modeling of the covalent functionalization of graphene: from ideal to realistic models," *RSC Adv.* **3**(20), 7150 (2013).
- [40] E. Santos, P. Quaino & W. Schmickler, "Theory of electrocatalysis: hydrogen evolution and more," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**(32), 11224–11233 (2012).
- [41] L. Yu, X. Pan, X. Cao, P. Hu & X. Bao, "Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study," *J. Catal.* **282**, 183–190 (2011).
- [42] J. Greeley & J. Rossmeisl, "Theoretical trends in particle size effects for the oxygen reduction reaction," *Zeitschrift für Phys. Chemie* **221**(9–10), 1209–1220 (2007).
- [43] G. Kresse & J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Phys. Rev. B* **47**(1), 558–561 (1993).
- [44] G. Kresse & J. Hafner, "Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous- semiconductor transition in germanium," *Phys. Rev. B* **49**(20), 14251–14269 (1994).
- [45] S. Wang, E. Iyyamperumal, A. Roy, Y. Xue, D. Yu & L. Dai, "Vertically Aligned BCN Nanotubes as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: A Synergetic Effect by Co-Doping with Boron and Nitrogen," *Angew. Chemie Int. Ed.* **50**(49), 11756–11760 (2011).
- [46] 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**(1), 15–50 (1996).
- [47] H. J. Monkhorst & J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B* **13**(12), 5188–5192 (1976).
- [48] A. Kokalj, "XCrySDen – a new program for displaying crystalline structures and electron densities," *J. Mol. Graph. Model.* **17**(3–4), 176–179 (1999).
- [49] 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," *J. Chem. Phys.* **132**(15), 154104 (2010).
- [50] K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist & D. C. Langreth, "Higher-accuracy van der Waals density functional," *Phys. Rev. B* **82**(8), 81101 (2010).
- [51] D. Chanda, J. Hnát, A. S. Dobrota, I. A. Pašti, M. Paidar & K. Bouzek, "The effect of surface modification by reduced graphene oxide on the electrocatalytic activity of nickel towards the hydrogen evolution reaction," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**(40), 26864–26874 (2015).
- [52] B. Hammer & J. K. Nørskov, "Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces," *Surf. Sci.* **343**(3), 211–220 (1995).
- [53] B. Hammer & J. Nørskov, "Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts," *Adv. Catal.* (2000).
- [54] A. S. Dobrota, I. A. Pašti & N. V. Skorodumova, "Oxidized graphene as an electrode material for rechargeable metal-ion batteries - a DFT point of view," *Electrochim. Acta* **176**, 1092–1099 (2015).
- [55] J.-A. Yan & M. Y. Chou, "Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties," *Phys. Rev. B* **82**(12), 125403 (2010).
- [56] A. S. Dobrota, S. Gutić, A. Kalijadis, M. Baljzović, S. V. Mentus, N. V. Skorodumova & I. A. Pašti, "Stabilization of alkali metal ions interaction with OH-functionalized graphene: Via clustering of OH groups-implications in charge storage applications," *RSC Adv.* **6**(63), 57910–57919 (2016).
- [57] C. Chen, W. Kong, H. Duan, J. Zhang, X.-B. Zhang, X.-B. Zhang, D. Han, L. Niu, L. Wang, X.-B. Zhang, J. An, D. Chen & R. S. Ruoff, "Theoretical simulation of the reduction of graphene oxide by lithium naphthalenide," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**(20), 13654–13658 (2015).
- [58] J. Ito, J. Nakamura & A. Natori, "Semiconducting nature of the oxygen-adsorbed graphene sheet," *J. Appl. Phys.* **103**(11), 113712 (2008).
- [59] S. Casolo, O. M. Løvvik, R. Martinazzo & G. F. Tantardini, "Understanding adsorption of hydrogen atoms on graphene," *J. Chem. Phys.* **130**(5), 54704 (2009).
- [60] P. A. Denis & F. Iribarne, "On the hydrogen addition to graphene," *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **907**(1-3), 93–103 (2009).
- [61] S. C. Xu, S. Irlle, D. G. Musaev & M. C. Lin, "Quantum chemical study of the dissociative adsorption of OH and H<sub>2</sub>O on pristine and defective graphite (0001) surfaces: Reaction mechanisms and kinetics," *J. Phys. Chem. C* **111**(3), 1355–1365 (2007).
- [62] N. Ghaderi & M. Peressi, "First-Principle Study of Hydroxyl Functional Groups on Pristine, Defected Graphene, and Graphene Epoxide," *J. Phys. Chem. C* **114**(49), 21625–21630 (2010).
- [63] R. J. W. E. Lahaye, H. K. Jeong, C. Y. Park & Y. H. Lee, "Density functional theory study of graphite oxide for different oxidation levels," *Phys. Rev. B* **79**(12), 125435 (2009).
- [64] T. O. Wehling, M. I. Katsnelson & A. I. Lichtenstein, "Impurities on graphene: Midgap states and migration barriers," *Phys. Rev. B* **80**(8), 85428 (2009).
- [65] M. Yang, L. Zhou, J. Wang, Z. Liu & Z. Liu, "Evolutionary Chlorination of Graphene: From Charge-Transfer Complex to Covalent Bonding and Nonbonding," *J. Phys. Chem. C* **116**(1), 844–850 (2012).

- [66] Y. Tang, X. Dai, Z. Yang, L. Pan, W. Chen, D. Ma, Z. Lu, M. Chhowalla, T. Zhang, C. A. V. Jr & M. Potemski, "Formation and catalytic activity of Pt supported on oxidized graphene for the CO oxidation reaction," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**(17), 7887–7895 (2014).
- [67] I. Fampiou & A. Ramasubramaniam, "Binding of Pt Nanoclusters to Point Defects in Graphene: Adsorption, Morphology, and Electronic Structure," *J. Phys. Chem. C* **116**(11), 6543–6555 (2012).
- [68] Z. Jovanović, I. Pašti, A. Kalijadis, S. Jovanović & Z. Laušević, "Platinum-mediated healing of defective graphene produced by irradiating glassy carbon with a hydrogen ion-beam," *Mater. Chem. Phys.* **141**(1), 27–34 (2013).
- [69] D. Vasić, Z. Ristanović, I. Pašti & S. Mentus, "Systematic DFT-GGA study of hydrogen adsorption on transition metals," *Russ. J. Phys. Chem. A* **85**(13), 2373–2379 (2011).
- [70] K. Spyrou, D. Gournis & P. Rudolf, "Hydrogen Storage in Graphene-Based Materials: Efforts Towards Enhanced Hydrogen Absorption," *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2**(10), M3160–M3169 (2013).
- [71] 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," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**(9), 6580–6586 (2016).
- [72] Y.-R. Tzeng, W. W. Pai, C.-S. Tsao & M.-S. Yu, "Adsorption of Single Platinum Atom on the Graphene Oxide: The Role of the Carbon Lattice," *J. Phys. Chem. C* **115**(24), 12023–12032 (2011).
- [73] V. Tozzini & V. Pellegrini, "Reversible hydrogen storage by controlled buckling of graphene layers," *J. Phys. Chem. C* **115**(51), 25523–25528 (2011).
- [74] I. A. Pašti, N. M. Gavrilov, A. S. Dobrota, M. Momčilović, M. Stojmenović, A. Topalov, D. M. Stanković, B. Babić, G. Ćirić-Marjanović & S. V. Mentus, "The Effects of a Low-Level Boron, Phosphorus, and Nitrogen Doping on the Oxygen Reduction Activity of Ordered Mesoporous Carbons," *Electrocatalysis* **6**(6), 498–511 (2015).
- [75] R. H. Miwa, T. B. Martins & A. Fazzio, "Hydrogen adsorption on boron doped graphene: an ab initio study," *Nanotechnology* **19**(15), 155708 (2008).
- [76] Y. G. Zhou, X. T. Zu, F. Gao, J. L. Nie & H. Y. Xiao, "Adsorption of hydrogen on boron-doped graphene: A first-principles prediction," *J. Appl. Phys.* **105**(1), 14309 (2009).
- [77] J. Dai, J. Yuan & P. Giannozzi, "Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: A theoretical study," *Appl. Phys. Lett.* **95**(23), 232105 (2009).
- [78] X. Zhang, Z. Lu, Z. Fu, Y. Tang, D. Ma & Z. Yang, "The mechanisms of oxygen reduction reaction on phosphorus doped graphene: A first-principles study," *J. Power Sources* **276**, 222–229 (2015).
- [79] P. A. Denis, "Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur," *Chem. Phys. Lett.* **492**(4–6), 251–257 (2010).
- [80] P. A. Denis, R. Faccio & A. W. Mombru, "Is It Possible to Dope Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene with Sulfur?," *ChemPhysChem* **10**(4), 715–722 (2009).

- [81] 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," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**(12), 8530–8540 (2017).
- [82] E. Pollak, B. Geng, K.-J. Jeon, I. T. Lucas, T. J. Richardson, F. Wang & R. Kostecki, "The Interaction of Li<sup>+</sup> with Single-Layer and Few-Layer Graphene," *Nano Lett.* **10**(9), 3386–3388 (2010).
- [83] K. T. Chan, J. B. Neaton & M. L. Cohen, "First-principles study of metal adatom adsorption on graphene," *Phys. Rev. B* **77**(23), 235430 (2008).
- [84] K. Nakada & A. Ishii, *DFT Calculation for Adatom Adsorption on Graphene, in Graphene Simul.* (InTech, 2011).
- [85] H. S. Moon, J. H. Lee, S. Kwon, I. T. Kim & S. G. Lee, "Mechanisms of Na adsorption on graphene and graphene oxide: density functional theory approach," *Carbon Lett.* **16**(2), 116–120 (2015).
- [86] L.-H. Yao, M.-S. Cao, H.-J. Yang, X.-J. Liu, X.-Y. Fang & J. Yuan, "Adsorption of Na on intrinsic, B-doped, N-doped and vacancy graphenes: A first-principles study," *Comput. Mater. Sci.* **85**, 179–185 (2014).
- [87] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Xu, F. Li & H.-M. Cheng, "Doped Graphene Sheets As Anode Materials with Superhigh Rate and Large Capacity for Lithium Ion Batteries," *ACS Nano* **5**(7), 5463–5471 (2011).
- [88] S. H. Ha, Y. S. Jeong & Y. J. Lee, "Free Standing Reduced Graphene Oxide Film Cathodes for Lithium Ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**(23), 12295–12303 (2013).
- [89] X. Fan, W. T. Zheng & J.-L. Kuo, "Adsorption and Diffusion of Li on Pristine and Defective Graphene," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**(5), 2432–2438 (2012).
- [90] X. Wang, Z. Zeng, H. Ahn & G. Wang, "First-principles study on the enhancement of lithium storage capacity in boron doped graphene," *Appl. Phys. Lett.* **95**(18), 183103 (2009).
- [91] X. Zhu, Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller & R. S. Ruoff, "Nanostructured reduced graphene oxide/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries," *ACS Nano* **5**(4), 3333–3338 (2011).
- [92] H. Wang, L. F. Cui, Y. Yang, H. Sanchez Casalongue, J. T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui & H. Dai, "Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries," *J. Am. Chem. Soc.* **132**(40), 13978–13980 (2010).
- [93] Z. S. Wu, W. Ren, L. Wen, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, G. Zhou, F. Li & H. M. Cheng, "Graphene anchored with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance," *ACS Nano* **4**(6), 3187–3194 (2010).
- [94] S. Yang, G. Cui, S. Pang, Q. Cao, U. Kolb, X. Feng, J. Maier & K. Müllen, "Fabrication of Cobalt and Cobalt Oxide/Graphene Composites: Towards High-Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries," *ChemSusChem* **3**(2), 236–239 (2010).
- [95] Z.-S. Wu, G. Zhou, L.-C. Yin, W. Ren, F. Li & H.-M. Cheng, "Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage," *Nano Energy* **1**(1), 107–131 (2012).

- [96] S.-M. Paek, E. Yoo & I. Honma, "Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO<sub>2</sub>/Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure," *Nano Lett.* **9**(1), 72–75 (2009).
- [97] D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L. V. Saraf, J. Zhang, I. A. Aksay & J. Liu, "Self-Assembled TiO<sub>2</sub>-Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion," *ACS Nano* **3**(4), 907–914 (2009).
- [98] L. Jaber-Ansari, K. P. Puntambekar, H. Tavassol, H. Yildirim, A. Kinaci, R. Kumar, S. J. Saldaña, A. A. Gewirth, J. P. Greeley, M. K. Y. Chan & M. C. Hersam, "Defect Evolution in Graphene upon Electrochemical Lithiation," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**(20), 17626–17636 (2014).
- [99] B. Dunn, H. Kamath & J.-M. Tarascon, "Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices," *Science* **334**(6058), 928–935 (2011).
- [100] B. Tansel, "Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects," *Sep. Purif. Technol.* **86**, 119–126 (2012).
- [101] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-González, T. Rojo, M. Paleologou, A. Yelon, C. Geibel & H. Rosner, "Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems," *Energy Environ. Sci.* **5**(3), 5884 (2012).
- [102] L. David, R. Bhandavat & G. Singh, "MoS<sub>2</sub>/Graphene Composite Paper for Sodium-Ion Battery Electrodes," *ACS Nano* **8**(2), 1759–1770 (2014).
- [103] J. Xu, M. Wang, N. P. Wickramaratne, M. Jaroniec, S. Dou & L. Dai, "High-Performance Sodium Ion Batteries Based on a 3D Anode from Nitrogen-Doped Graphene Foams," *Adv. Mater.* **27**(12), 2042–2048 (2015).
- [104] S. Gutić, A. S. Dobrota, N. Gavrilov, M. Baljzović, I. A. Pašti & S. V. Mentus, "Surface charge storage properties of selected graphene samples in pH-neutral aqueous solutions of alkali metal chlorides - particularities and universalities," *Int. J. Electrochem. Sci.* **11**(10), 8662–8682 (2016).
- [105] W. Humphrey, A. Dalke & K. Schulten, "VMD: Visual molecular dynamics," *J. Mol. Graph.* **14**(1), 33–38 (1996).
- [106] H. Jung, S. J. Yang, T. Kim, J. H. Kang & C. R. Park, "Ultrafast room-temperature reduction of graphene oxide to graphene with excellent dispersibility by lithium naphthalenide," *Carbon* **63**, 165–174 (2013).
- [107] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang & F. Zhang, "Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation," *Adv. Mater.* **20**(23), 4490–4493 (2008).
- [108] H. Wang, H. Tian & X. Wang, "Electrical Conductivity of Alkaline-Reduced Graphene Oxide," *Chem. Res. Chinese Univ.* **27**(5), 857–861 (2011).
- [109] C. Chen, W. Kong, H.-M. Duan, J. Zhang, T. Emilsson, S. Park, A. Velamakanni, J. An, R. S. Ruoff, H.-B. Sun, Y. H. Lee, P. N. First & W. A. de Heer, "Theoretical simulation of reduction mechanism of graphene oxide in sodium hydroxide solution," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**(25), 12858 (2014).
- [110] O. C. Compton, B. Jain, D. A. Dikin, A. Abouimrane, K. Amine & S. T. Nguyen, "Chemically Active Reduced Graphene Oxide with Tunable C/O Ratios," *ACS Nano* **5**(6), 4380–4391 (2011).

- [111] 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**, 185–195 (2017).
- [112] D. S. Pyle, E. M. Gray & C. J. Webb, "Hydrogen storage in carbon nanostructures via spillover," *Int. J. Hydrogen Energy* **41**(42), 19098–19113 (2016).
- [113] H.-Y. Wu, X. Fan, J.-L. Kuo & W.-Q. Deng, "DFT Study of Hydrogen Storage by Spillover on Graphene with Boron Substitution," *J. Phys. Chem. C* **115**(18), 9241–9249 (2011).
- [114] Y. Liu, L. Ren, Y. He & H.-P. Cheng, "Titanium-decorated graphene for high-capacity hydrogen storage studied by density functional simulations," *J. Phys. Condens. Matter* **22**(44), 445301 (2010).
- [115] A. Lebon, J. Carrete, L. J. Gallego & A. Vega, "Ti-decorated zigzag graphene nanoribbons for hydrogen storage. A van der Waals-corrected density-functional study," *Int. J. Hydrogen Energy* **40**(14), 4960–4968 (2015).
- [116] M. D. Ganji, S. N. Emami, A. Khosravi & M. Abbasi, "Si-decorated graphene: A promising media for molecular hydrogen storage," *Appl. Surf. Sci.* **332**, 105–111 (2015).
- [117] H. Valencia, A. Gil & G. Frapper, "Trends in the Hydrogen Activation and Storage by Adsorbed 3d Transition Metal Atoms onto Graphene and Nanotube Surfaces: A DFT Study and Molecular Orbital Analysis," *J. Phys. Chem. C* **119**(10), 5506–5522 (2015).
- [118] M. Gallouze, A. Kellou & M. Drir, "Adsorption isotherms of H<sub>2</sub> on defected graphene: DFT and Monte Carlo studies," *Int. J. Hydrogen Energy* **41**(12), 5522–5530 (2016).
- [119] N. Wagner & E. Gülzow, "Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell," *J. Power Sources* **127**(1–2), 341–347 (2004).
- [120] Y. Suchorski, J. Beben, R. Imbihl, E. W. James, D.-J. Liu & J. W. Evans, "Fluctuations and critical phenomena in catalytic CO oxidation on nanoscale Pt facets," *Phys. Rev. B* **63**(16), 165417 (2001).
- [121] H. J. Yan, B. Xu, S. Q. Shi & C. Y. Ouyang, "First-principles study of the oxygen adsorption and dissociation on graphene and nitrogen doped graphene for Li-air batteries," *J. Appl. Phys.* **112**(10), 104316 (2012).
- [122] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock & L. Dai, "Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction," *Science* **323**(5915), 760–764 (2009).
- [123] 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**(3), 1321–1326 (2010).
- [124] L. Zhang & Z. Xia, "Mechanisms of Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Graphene for Fuel Cells," *J. Phys. Chem. C* **115**(22), 11170–11176 (2011).
- [125] H. Kim, K. Lee, S. I. Woo, Y. Jung, D. Wilkinson, R. Li, T. K. Sham, X. Sun, S. Ye, S. Knights & M. Muhler, "On the mechanism of enhanced oxygen reduction reaction in nitrogen-doped graphene nanoribbons," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**(39), 17505 (2011).

- [126] M. Li, L. Zhang, Q. Xu, J. Niu & Z. Xia, "N-doped graphene as catalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions: Theoretical considerations," *J. Catal.* **314**, 66–72 (2014).
- [127] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard & H. Jónsson, "Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode," *J. Phys. Chem. B* **108**(46), 17886–17892 (2004).
- [128] I. C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martínez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov & J. Rossmeisl, "Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces," *ChemCatChem* **3**(7), 1159–1165 (2011).
- [129] S. Wang, L. Zhang, Z. Xia, A. Roy, D. W. Chang, J.-B. Baek & L. Dai, "BCN Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction," *Angew. Chemie Int. Ed.* **51**(17), 4209–4212 (2012).
- [130] L. Zhang, J. Niu, M. Li & Z. Xia, "Catalytic Mechanisms of Sulfur-Doped Graphene as Efficient Oxygen Reduction Reaction Catalysts for Fuel Cells," *J. Phys. Chem. C* **118**(7), 3545–3553 (2014).
- [131] 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**(2), 159–165 (2013).
- [132] 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**, 291–295 (2016).
- [133] A. Mohsenzadeh, K. Bolton & T. Richards, "DFT study of the adsorption and dissociation of water on Ni(111), Ni(110) and Ni(100) surfaces," *Surf. Sci.* **627**, 1–10 (2014).
- [134] W. Sheng, M. Myint, J. G. Chen, Y. Yan, D. M. Kolb, R. J. Behm, I. Chorkendorff & J. K. Nørskov, "Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces," *Energy Environ. Sci.* **6**(5), 1509 (2013).
- [135] B. Baranowski, *Hydride Formation at high Hydrogen Pressure*, in *Met. Hydrides* (Springer US, 1981).
- [136] J. G. Highfield, E. Claude & K. Oguro, "Electrocatalytic synergism in Ni/Mo cathodes for hydrogen evolution in acid medium: A new model," *Electrochim. Acta* **44**(16), 2805–2814 (1999).
- [137] T. Sharifi, G. Hu, X. Jia & T. Wagberg, "Formation of active sites for oxygen reduction reactions by transformation of nitrogen functionalities in nitrogen-doped carbon nanotubes," *ACS Nano* **58**(10), 1203–1204 (2013).
- [138] W. C. Conner & J. L. Falconer, "Spillover in Heterogeneous Catalysis," *Chem. Rev.* **95**(3), 759–788 (1995).

## БИОГРАФИЈА

Ана С. Доброта рођена је 16. јуна 1990. године у Вараждину. Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду завршила је 2013. године као дипломирани физикохемичар, а 2014. године као мастер физикохемичар. Докторске академске студије физичке хемије уписала је 2014. године. Од 2015. године запослена је као истраживач-приправник на Факултету за физичку хемију, а од 2016. и као асистент на истом факултету. Учествује у реализацији наставе на предметима који припадају областима опште физичке хемије и електрохемије. Укључена је у бројне националне и међународне пројекте. Аутор је десет радова објављених у међународним научним часописима. Редовни је учесник конференција младих истраживача, а бави се и популаризацијом науке кроз различите манифестације. Посебно се интересује за моделовање материјала, прорачуне базиране на теорији функционала густине, функционализацију површина и материјале на бази графена.

# ПРИЛОЗИ

## Прилог 1

Пример улазног фајла за програмски пакет *Quantum ESPRESSO*, за оптимизацију ( $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ )R30° ћелије чистог графена, без спинске поларизације и корекције за дисперзионе интеракције

```
-----  
&CONTROL  
  calculation      = 'vc-relax',  
  prefix          = 'graphene_hexag',  
  outdir          = 'Rezultati',  
  pseudo_dir      = 'Pseudo',  
  forc_conv_thr   = 2.0D-3,  
  nstep           = 150,  
  wfcdir          = '/scratch',  
  wf_collect      = .true.,  
/  
&SYSTEM  
  nosym           = .TRUE.,  
  ibrav           = 0,  
  celldm(1)      = 1.0  
  nat             = 24,  
  ntyp            = 1,  
  ecutwfc        = 36.D0,  
  ecutrho        = 576.D0,  
  occupations     = 'smearing',  
  smearing       = 'gauss',  
  degauss        = 0.007D0,  
/  
&ELECTRONS  
  conv_thr        = 1.D-5,  
  mixing_mode     = 'local-TF',  
  mixing_beta     = 0.7D0,  
/  
&IONS  
  ion_dynamics    = 'bfgs',  
/  
&CELL  
  cell_dofree     = 'xy',
```



```

/
ATOMIC_SPECIES
C 1.D0 C.pbe-van_ak.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
C -0.000002728 -0.000003558 0.499999996
C 0.166669399 0.000003565 0.499999997
C 0.499997269 -0.000003565 0.500000003
C 0.666669394 0.000003559 0.500000003
C 0.000002735 0.166670230 0.499999998
C 0.333330601 0.166663108 0.500000000
C 0.500002730 0.166670228 0.500000002
C 0.833330604 0.166663105 0.500000000
C 0.166663932 0.333329768 0.499999997
C 0.333336063 0.333336890 0.500000000
C 0.666663937 0.333329778 0.500000002
C 0.833336069 0.333336900 0.500000000
C -0.000002737 0.499996438 0.499999998
C 0.166669398 0.500003560 0.499999998
C 0.499997268 0.499996439 0.530000003
C 0.666669403 0.500003560 0.500000002
C 0.000002730 0.666670223 0.499999997
C 0.333330605 0.666663109 0.500000001
C 0.500002733 0.666670232 0.500000003
C 0.833330598 0.666663100 0.499999999
C 0.166663938 0.833329771 0.499999997
C 0.333336065 0.833336894 0.500000000
C 0.666663934 0.833329770 0.500000003
C 0.833336062 0.833336895 0.500000000
K_POINTS { automatic }
4 4 1 0 0 0
CELL_PARAMETERS
16.213848982 0.000000000 0.000000000
-8.106924491 14.041605111 0.000000000
0.000000000 0.000000000 22.6767118632
-----

```

## Прилог 2

Пример улазног фајла за програмски пакет *Quantum ESPRESSO*, за оптимизацију ћелије графена допираног фосфором, узимајући у обзир спинску поларизацију и корекцију за дисперзионе интеракције

```
-----
&CONTROL
  calculation      = 'relax',
  prefix          = 'P-graphene_vdW',
  outdir          = 'Rezultati',
  pseudo_dir      = 'Pseudo',
  forc_conv_thr   = 2.0D-3,
  nstep           = 150,
/
&SYSTEM
  nosym           = .TRUE.,
  ibrav           = 0,
  celldm(1)      = 1.0
  nat             = 24,
  ntyp            = 2,
  ecutwfc        = 36.D0,
  ecutrho        = 576.D0,
  occupations     = 'smearing',
  smearing        = 'gauss',
  degauss         = 0.007D0,
  nspin           = 2,
  starting_magnetization(2) = 1,
  london         = .TRUE.,
/
&ELECTRONS
  conv_thr        = 1.D-5,
  mixing_mode     = 'local-TF',
  mixing_beta     = 0.7D0,
/
ATOMIC_SPECIES
  C  1.D0 C.pbe-van_ak.UPF
  P  1.D0 P.pbe-van_ak.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
  C   -0.002179017 -0.002164151  0.492697872
  C   0.164058730 -0.003133560  0.490723928
  C   0.500037347  0.002254701  0.493362346
  C   0.667150480  0.003084416  0.491033181
  C   -0.003110193  0.164043179  0.490669320
  C   0.328979214  0.161449485  0.500807718
```

```

C    0.500000106  0.166579920  0.500438847
C    0.833401138  0.166720250  0.488143817
C    0.161487325  0.328997867  0.500703150
C    0.317550950  0.317516457  0.514621199
C    0.671177826  0.332369939  0.501121796
C    0.835907923  0.332705850  0.491142815
C    0.002238790  0.500051950  0.493202367
C    0.166632094  0.500000478  0.500313062
P    0.500115987  0.500144887  0.578736212
C    0.682458075  0.499827419  0.514778461
C    0.003084232  0.667127448  0.490902377
C    0.332357101  0.671199037  0.501108153
C    0.499861504  0.682491624  0.514827490
C    0.838610175  0.667522476  0.500657173
C    0.166688643  0.833411093  0.488142683
C    0.332721127  0.835900937  0.491215752
C    0.667553767  0.838681954  0.500750420
C    0.833216679  0.833216344  0.499899858
K_POINTS { automatic }
4 4 1 0 0 0
CELL_PARAMETERS
16.346015421 -0.064688273  0.000000000
-8.173007710 14.170981657  0.000000000
0.000000000  0.000000000 22.676711863

```

---

Редови означени шлавом бојом означавају:

<code>nspin = 2,</code>	спински поларизован прорачун
<code>starting_magnetization(2) = 1,</code>	почетна магнетизација друге атомске врсте
<code>london = .TRUE.,</code>	DFT-D2 корекција за дисперзионе интеракције

### Прилог 3

Пример улазног фајла за програмски пакет *VASP*, за адсорпцију врсте X на месту типа „шупљина“ на 4x4 ћелији чистог графена, узимајући у обзир спинску поларизацију и D2 корекцију за дисперзионе интеракције

---

#### INCAR

SYSTEM = graphene

NCORE = 8

NWRITE = 2

PREC = MEDIUM

ISPIN = 2

ENCUT = 600

LAECHG = .TRUE.

# Electronic Relaxation

EDIFF = 1E-06

LREAL = Auto

ALGO = All

NELMIN = 4

NELM = 100

IVDW = 10 # DFT-D2

LWAVE = .FALSE.

# Ionic relaxation

EDIFFG = -0.01

NSW = 150

IBRION = 2

ISIF = 2

ISYM = 2

LCORR = T

POTIM = 0.5

ISMEAR = 0

SIGMA = 0.2000

-----  
**KPOINTS**

graphene  
0  
Gamma  
10 10 1  
0 0 0  
-----

**POSCAR**

graphene\_4x4  
1.0000000000000000  
9.8745079784156307 0.0000000000000000 0.0000000000000000  
-4.9372535721178199 8.5532704716579797 0.0000000000000000  
0.0000000000000000 0.0000000000000000 20.0000000000000000

C X

32 1

Selective dynamics

Direct

0.1666666719999981	0.0833333360000026	0.5000000000000000	T	T	T
0.1666666719999981	0.3333333429999996	0.5000000000000000	T	T	T
0.1666666719999981	0.5833333129999971	0.5000000000000000	T	T	T
0.1666666719999981	0.8333333129999971	0.5000000000000000	T	T	T
0.4166666870000029	0.0833333360000026	0.5000000000000000	T	T	T
0.4166666870000029	0.3333333429999996	0.5000000000000000	T	T	T
0.4166666870000029	0.5833333129999971	0.5000000000000000	T	T	T
0.4166666870000029	0.8333333129999971	0.5000000000000000	T	T	T
0.6666666870000029	0.0833333360000026	0.5000000000000000	T	T	T
0.6666666870000029	0.3333333429999996	0.5000000000000000	T	T	T
0.6666666870000029	0.5833333129999971	0.5000000000000000	T	T	T
0.6666666870000029	0.8333333129999971	0.5000000000000000	T	T	T
0.9166666870000029	0.0833333360000026	0.5000000000000000	T	T	T
0.9166666870000029	0.3333333429999996	0.5000000000000000	T	T	T
0.9166666870000029	0.5833333129999971	0.5000000000000000	T	T	T
0.9166666870000029	0.8333333129999971	0.5000000000000000	T	T	T
0.0833333360000026	0.1666666719999981	0.5000000000000000	T	T	T
0.0833333360000026	0.4166666870000029	0.5000000000000000	T	T	T
0.0833333360000026	0.6666666870000029	0.5000000000000000	T	T	T
0.0833333360000026	0.9166666870000029	0.5000000000000000	T	T	T
0.3333333429999996	0.1666666719999981	0.5000000000000000	T	T	T
0.3333333429999996	0.4166666870000029	0.5000000000000000	T	T	T
0.3333333429999996	0.6666666870000029	0.5000000000000000	T	T	T
0.3333333429999996	0.9166666870000029	0.5000000000000000	T	T	T
0.5833333129999971	0.1666666719999981	0.5000000000000000	T	T	T
0.5833333129999971	0.4166666870000029	0.5000000000000000	T	T	T
0.5833333129999971	0.6666666870000029	0.5000000000000000	T	T	T
0.5833333129999971	0.9166666870000029	0.5000000000000000	T	T	T
0.8333333129999971	0.1666666719999981	0.5000000000000000	T	T	T

0.8333333129999971	0.4166666870000029	0.5000000000000000	T	T	T
0.8333333129999971	0.6666666870000029	0.5000000000000000	T	T	T
0.8333333129999971	0.9166666870000029	0.5000000000000000	T	T	T
0.7500000000000000	0.5000000150000000	0.6100000000000000	F	F	T

## Прилог 4

### ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Потписана *Ана Доброта*

Број индекса *2014/0303*

#### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

*Теоријска анализа функционализације графена за примене*

---

*у конверзији и складиштењу енергије*

---

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

У Београду, \_\_\_\_\_ године

Потпис докторанда

---

## Прилог 5

### ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ДОКТОРСКОГ РАДА

Име и презиме аутора [Ана Доброта](#)  
Број индекса [2014/0303](#)  
Студијски програм [докторске академске студије физичке хемије](#)  
Наслов рада [Теоријска анализа функционализације графена  
за примене у конверзији и складиштењу енергије](#)  
Ментор [др Игор Пашти, ванредни професор](#)

Потписана [Ана Доброта](#)

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

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

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

У Београду, \_\_\_\_\_ године

Потпис докторанда

---



## Прилог 6

### ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

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

*Теоријска анализа функционализације графена за примене*

*у конверзији и складиштењу енергије*

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

У Београду, \_\_\_\_\_ године

Потпис докторанда

1. Ауторство - Дозвољавање 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. Дозвољавање 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 прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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 прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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.