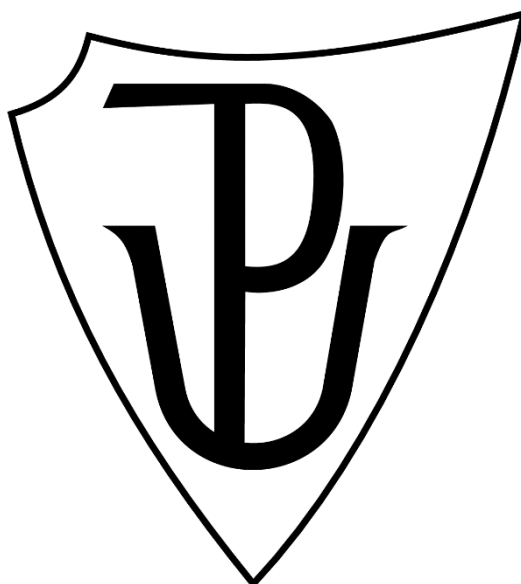


UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Bakalářská práce

DFT výpočty povrchových vlastností a reaktivity dopovaného MoB₂

Autor práce:

Filip Dohnal

Studijní program:

Chemie

Obor:

Nanomateriálová chemie

Forma studia:

Prezenční

Vedoucí bakalářské práce:

Mgr. Petr Lazar Ph.D.

Olomouc, 2020

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Petra Lazara, Ph.D. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

Podpis.....

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu Mgr. Petru Lazarovi Ph.D. za pohodový přístup, trpělivost, podporu a rychlou komunikaci, kdykoliv jsem měl nějaký problém a samozřejmě za jeho snahu se mnou tyto problémy řešit. Rovněž mu děkuji za všechny cenné rady a zajímavé články, které mi doporučil.

Dále bych chtěl poděkovat své rodině za toleranci mých občasných panických stavů a snahu o vytvoření toho nejlepšího prostředí pro práci.

Nakonec bych rád poděkoval mé druhé rodině ze Sekty Chemokatolické za to, že mě hodiny poslouchali mluvit o své práci, za všechny ty hodiny nuceného čtení této práce a za všechny rady, kterých se mi od nich dostalo. Ze všeho nejvíc jim chci vyjádřit svou vděčnost za podporu během celého studia a za to, že mě nenechali zapomenout, že existují i jiné věci v životě.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Filip Dohnal
Název práce:	DFT výpočty povrchových vlastností a reaktivity dopovaného MoB ₂
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie, Univerzita Palackého v Olomouci
Vedoucí práce:	Mgr. Petr Lazar, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2020
Klíčová slova	Diborid molybdenu, DFT, HER
Počet stran	53
Počet příloh	0
Jazyk	Čeština

Abstrakt:

Jedním z největších současných problémů je změna klimatu, se kterou velice úzce souvisí intenzivní využívání fosilních paliv. Jako o palivu budoucnosti se často hovoří o vodíku, jeho produkce je ale velmi drahá, protože se na jeho výrobu používá vzácná platina. Tu by mohly vyměnit diboridy kovů, které v posledních studiích vykazují vysokou účinnost. Tato práce je zaměřena na teoretické výpočty diboridu molybdenu hlavně z pohledu možnosti dopace jeho povrchu pro zvýšení elektrokatalytické aktivity při reakci vývoje vodíku. Aktivita byla posuzována *in silico* výpočty ΔG_{H^*} pomocí teorie funkcionálu hustoty za využití programu VASP. Nejprve byla prozkoumána povrchová energie povrchů (0001) ukončených molybdenem nebo borem ve vztahu k chemickému potenciálu molybdenu. Byla studována formační energie substitučního defektu v závislosti na jeho poloze v krystalové mřížce a dopad substituce vybranými atomy přechodných kovů (Cr, Ta, W, Re) na elektrokatalytické vlastnosti MoB₂ při nízkém nasycení povrchu. Pro povrch dopovaný Re byla prozkoumána závislost ΔG_{H^*} na nasycení povrchu vodíkem až do 1.25 monovrstvy.

Bibliographical identification

Authors first name and surname:	Filip Dohnal
Title:	DFT calculations of surface properties and reactivity of doped MoB ₂
Type of thesis:	Bachelor
Department:	Department of Physical Chemistry, Palacky University in Olomouc
Supervisor:	Mgr. Petr Lazar, Ph.D.
Year of presentation:	2020
Keywords	Molybdenum diboride, DFT, HER
Number of pages	53
Number of appendices	0
Language	Czech

Abstract:

One of the most alarming issues nowadays is the climate change, which is closely linked to intense usage of fossil fuels. Hydrogen may possibly replace fossil fuels in the future, yet its production is highly expensive, because it uses precious platinum electrodes. Platinum could be replaced by metal diborides, which exhibited high effectivity in recent studies. This thesis focuses on theoretical calculations of molybdenum diboride, predominantly from the perspective of possible doping on its surface in order to improve its electrocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction. The activity was evaluated by means of *in silico* calculations of ΔG_{H^*} with the aid of the density functional theory implemented in the VASP software. Firstly, the surface energy of the molybdenum- and boron-terminated (0001) surface was studied as a function of the chemical potential of molybdenum. Secondly, the formation energy of the substitutional defect in different sites in the crystalline lattice was calculated and compared. The effect of the substitution by selected transition metals (Cr, Ta, W, Re) on electrocatalytic properties in low hydrogen coverage was then evaluated. The relationship between ΔG_{H^*} and hydrogen coverage was studied for the Re-doped surface for coverages up to 1.25 monolayer.

Obsah

1. Úvod.....	7
2. Teoretická část	8
2.1 Diboridy kovů	8
2.1.1 Diborid titanu (TiB ₂)	9
2.1.2 Diborid hořčíku (MgB ₂)	9
2.1.3 Diborid zirkonu (ZrB ₂).....	10
2.1.4 Diborid molybdenu (MoB ₂)	10
2.2 Hydrogen Evolution Reaction (HER)	12
2.2.1 Katalýza HER.....	13
2.3 Kvantově-mechanické výpočty	17
2.3.1 Kvantová mechanika	17
2.3.3 Teorie funkcionálu hustoty (DFT).....	19
2.3.4 Výpočty pevných látek	24
3. Praktická část	26
3.1 Výpočetní detaily	26
3.2 Optimalizace výpočtu.....	27
3.3 Formační energie povrchu.....	33
3.4 Poloha dopantu.....	36
3.5 Adsorpce vodíku	38
3.6 Pokrytí vodíkem.....	41
4. Závěr	45
5. Summary.....	47
6. Seznam literatury	49

1. Úvod

V současnosti je jedním z největších globálních problémů změna klimatu. Velkým přispěvatelem k této krizi je i masivní využití fosilních paliv, které výrazně prohlubují globální oteplování. Jedním z mnoha opatření potřebných pro zkrocení této krize je tedy výměna fosilních paliv za méně škodlivou alternativu. Tou by se mohl stát právě vodík, jehož spalováním se uvolní velké množství energie, a navíc je voda jediným odpadním produktem. Vodík se masivně jako palivo nepoužívá hlavně kvůli problému s bezpečným skladováním elementárního vodíku a také protože se k jeho získávání z vody nejčastěji používá vzácná platina. Tato práce se zabývá právě hledáním náhrady platiny za méně drahý materiál s podobnou nebo lepší účinností.

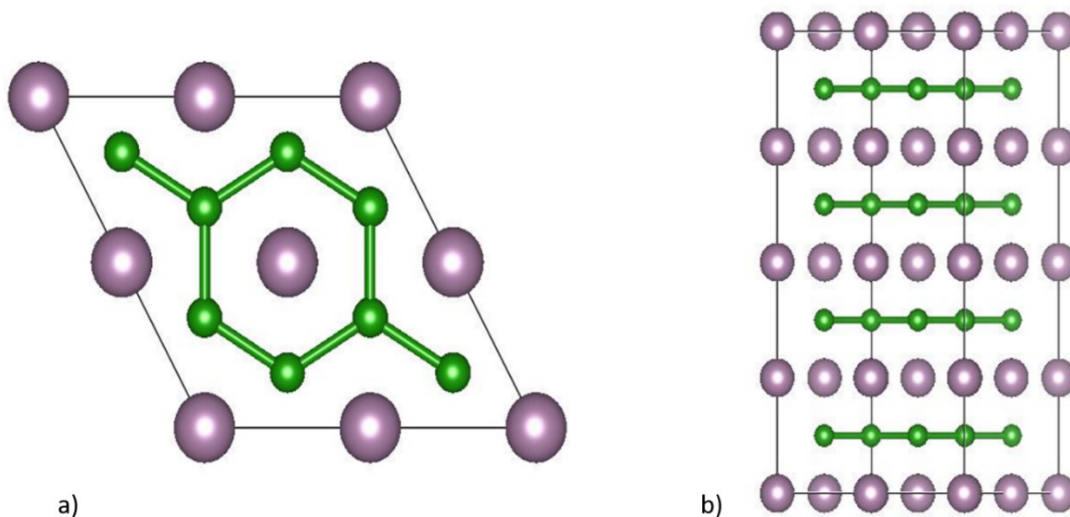
Objektem zájmu práce je diborid molybdenu, který se již dříve ukázal jako vhodný kandidát pro katalýzu vývoje vodíku. V této práci je zkoumána jeho katalytická aktivita a zároveň možnost tuto aktivitu vylepšit přidáním atomů kovů jiných prvků – dopantů. Jako dopanty jsou posuzováni sousedi molybdenu z periodické tabulky a to chrom, tantal, wolfram a rhenium. Katalytická aktivita je zhodnocena teoreticky pomocí výpočtů teorie funkcionálu hustoty, která v minulosti dokázala, že pro podobné problémy je schopná přinášet poměrně spolehlivé předpovědi. Možnosti této teorie předpovídat vhodné katalyzátory je diskutována v teoretické části. V praktické části jsou pak prezentovány efekty dopantů na katalytickou aktivitu diboridu molybdenu a je prozkoumána závislost katalytické aktivity povrchu dopovaného rheniem na množství adsorbovaných atomů vodíku.

2. Teoretická část

2.1 Diboridy kovů

Po velkém rozmachu grafenu se začaly hojně zkoumat další vrstevnaté materiály, a to například chalcogenidy kovů a nitrid boru, které vytvořily další třídy 2D materiálu s rozličnými vlastnostmi.¹ Dalším logickým krokem byly vrstevnaté diboridy kovů. Oproti vrstvám grafitu nebo chalcogenidů jsou ale diboridy kovů vázány většími silami.² Z toho vyplývá, že jsou tyto látky méně vhodné pro tvorbu 2D materiálů, nicméně u nich byly zjištěny jiné potenciálně využitelné vlastnosti.

Diboridy kovů tvoří hexagonální strukturu typu C32 (prototyp struktury AlB_2),³ což je typ vrstevnaté struktury, ve které se ve směru $[0001]$ střídají hexagonální vrstvy boru s vrstvami kovu (M), jak je vidět na obrázku 1. Strukturu lze popsat jako vrstvy borofenu, tzn. grafenu podobného allotropu boru, v kovovém rámu. Atomy boru leží v rozích šestiúhelníku a atomy kovu leží v polovině vzdálenosti mezi vrstvami boru ve středu šestiúhelníků. Každý atom boru má tedy ve svém nejbližším okolí 3 další atomy boru a 6 atomů kovu a každý atom kovu má ve svém nejbližším okolí 12 atomů boru a 6 atomů kovu.²



Obrázek 1: a) Struktura jednotlivých vrstev; b) Vrstevnatá struktura MB_2 ; zelená – B, fialová – M (kov)

Diboridy kovů jsou dobře známé svojí vysokou tvrdostí. Bylo dokázáno, že existuje přímá závislost mezi tvrdostí a silou vazeb B-B a B-M, díky čemuž se dá tato vlastnost považovat za kvalitativní indikátor síly těchto vazeb.⁴ U diboridů je délka mřížkové konstanty c určená poloměrem atomu kovu a délka mřížkové konstanty a je určena rovnováhou mezi dvěma silami: (1) kovalentní interakcí mezi atomy boru a (2) odpuzováním atomů ve vrstvě kovu.⁵ Kvůli tomuto je délka mřížkové konstanty a , tedy i délka vazby B-B, lineárně závislá na poloměru atomu M. Malé atomy kovů způsobují zkracování vazeb B-B a velké tuto vazbu zase roztahují, proto neexistují stabilní diboridy typu AlB_2 s atomy menšími než Cr (příliš velká repulze atomů boru) a většími než Zr (oslabení vazby B-B).⁶

2.1.1 Diborid titanu (TiB_2)

Diborid titanu je dobře známý keramický materiál s relativně vysokou pevností a odolností, kterou způsobuje jeho vysoká teplota tání, vysoká tvrdost, tržná délka a odolnost vůči opotřebení.⁷ V současnosti se diborid titanu používá hlavně ve specializovaných aplikacích, jako jsou nárazu odolné zbroje, řezací nástroje, tavící kotlíky a v nátěrech proti opotřebení.⁸ Dále se využívá vysoká smáčivost roztaveným hliníkem a zároveň nízká rozpustnost diboridu titanu v roztaveném hliníku k výrobě lodiček na odpařování hliníku pro tvorbu hliníkových filmů nebo k očkování taveniny hliníku.⁸

2.1.2 Diborid hořčíku (MgB_2)

Ačkoliv byl diborid hořčíku poprvé syntetizován s potvrzenou strukturou už v roce 1951,⁹ výrazné pozornosti se mu dostalo až o 50 let později, když byly objeveny jeho supravodivé vlastnosti.¹⁰ Jeho kritická teplota 39 K (-234°C) je nejvyšší ze všech známých intermetalických supravodičů.¹¹ Supravodivost diboridu hořčíku lze popsat Bardeen-Cooper-Schriefferovou (BCS) teorií. BCS teorie vysvětluje supravodivost vznikem Cooperových párů tvořených dvěma elektrony, které jsou při nízkých teplotách provázané vibracemi mřížky, tj. elektron fonon couplingem. MgB_2 patří tedy mezi konvenční supravodiče, nicméně nepatří ani do skupiny supravodičů typu 1 ani typu 2, nýbrž u něj byla reportována tzv. supravodivost typu 1.5.¹²

Díky nízké ceně diboridu hořčíku se začala rychle využívat nejen jeho supravodivost, ale i jeho schopnost se úplně spalovat. V současnosti již existuje řada funkčních aplikací. Například v roce 2006 vznikla první magnetická rezonance se supravodivými magnety z cívek MgB_2 .¹³ V roce 2014 testovali v CERNu dva 20 m kabely z MgB_2 a naměřili na nich rekordní proud 20 kA, v experimentu, který měl zjistit jejich využitelnost pro přenos energie na velké vzdálenosti.¹⁴ Dále bylo zjištěno, že má diborid hořčíku větší efektivitu, oproti hořčíku samotnému v obranných světlicích letadel.¹⁵

2.1.3 Diborid zirkonu (ZrB_2)

Diborid zirkonu je ultra vysoce teplotní keramický materiál (Ultra High Temperature Ceramics; UHTC) s teplotou tání $3246\text{ }^\circ\text{C}$. V současnosti je diborid zirkonu jedna z hlavních látek, na které se zaměřuje vývoj kompozitů s ultra vysoce teplotní keramickou maticí (Ultra High Temperature Ceramic Matrix Composite; UHTCMCs), které by našly využití hlavně v letectví, kosmonautice a dalších odvětvích, kde musí materiály vydržet vysoké teploty a tření.¹⁶ Diborid zirkonu je pro toto využití výhodný díky své teplotě tání nad $3000\text{ }^\circ\text{C}$, také díky relativně nízké hustotě a vysokému poměru tvrdosti k hustotě. Bohužel stejně jako ostatní tvrdé materiály vykazuje nízkou pevnost a tedy náchylnost ke katastrofickému selhání.¹⁷ Vlastnosti ZrB_2 lze vylepšit vytvořením UHTCMC jeho kombinací s uhlíkovými trubičkami.¹⁸

2.1.4 Diborid molybdenu (MoB_2)

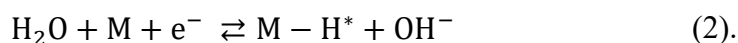
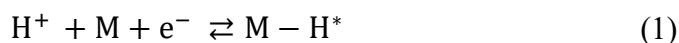
Diborid molybdenu je v současnosti intenzivně studovaný materiál, pro své potenciální elektrokatalytické vlastnosti. Hlavním směrem těchto studií byla katalýza reakce vývoje vodíku (Hydrogen Evolution Reaction; HER).^{19–21} Bylo zjištěno, že by tento materiál mohl být vhodným nástupcem platinových katalyzátorů, které jsou pro vysokou cenu a vzácnost platiny nevhodné pro masovou aplikaci. Pomocí *ab initio* výpočtů teorie funkcionalu hustoty bylo zjištěno, že makroskopický diborid molybdenu má podobnou elektrokatalytickou aktivitu jako v současnosti nejpoužívanější platinová elektroda a při větším nasycení vodíkem i lepší aktivitu. U platinové elektrody totiž při nasycením vyšším než jedna monovrstva, dochází k energeticky nevýhodnému přeuspořádání atomů, což má za důsledek nižší katalytickou aktivitu. K tomuto jevu

na povrchu MoB_2 nedochází.²¹ Dále byla zkoumána i elektrokatalytická aktivita nanočástic MoB_2 . Studie dokládá větší výhodnost nanočástic oproti makroskopickému materiálu, díky většímu počtu druhů aktivních povrchů u MoB_2 a tím pádem vyšší aktivitě.¹⁹ Chen *et al* tuto aktivitu zkoumali i experimentálně a zjistili, že pro platinovou elektrodu vychází výměnná proudová hustota 0.989 mA/cm^2 , pro MoB_2 0.132 mA/cm^2 .²¹ To znamená nižší aktivitu MoB_2 , než má platinová elektroda, nicméně stále dosahuje o 1-2 řády vyšších proudových hustot, než jiný často zmiňovaný substituent platiny, MoS_2 . Využitím MoB_2 na katalýzu HER se zabývá i tato práce.

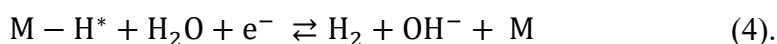
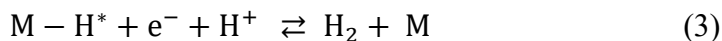
2.2 Hydrogen Evolution Reaction (HER)

Reakce vývoje vodíku (HER) je reakce, při které se elektrokatalyticky rozkládá voda za vývoje vodíku. Tato reakce byla poprvé pozorována na konci 18. století.²² Podrobněji byla prozkoumána až ve 20. století, ale její skutečný význam se ukazuje až v posledních letech. HER může být klíčovou reakcí pro uschování energie získané z obnovitelných zdrojů do zásoby na dobu, kdy bude spotřeba energie vyšší. Zpětné získání energie pak umožňuje reakce oxidace vodíku HOR.

HER je možné rozdělit do dvou kroků pojmenovaných dle svých objevitelů – Volmer, Heyrovský a Tafel. Volmerovy rovnice popisují první krok reakce, tzn. chemisorpci vodíku na povrch katalyzátoru (M) zvláště pro kyselé (1) a zásadité prostředí (2)



Následuje druhý krok, kterým je chemická desorpce vodíku. Ta může probíhat dvěma mechanismy. Podle Heyrovského rovnic pro kyselé (3) a zásadité prostředí (4) reaguje adsorbovaný vodík s částicemi v roztoku



A podle Tafelovy rovnice (5) spolu reagují dva vodíky adsorbované na katalyzátoru bez ohledu na prostředí

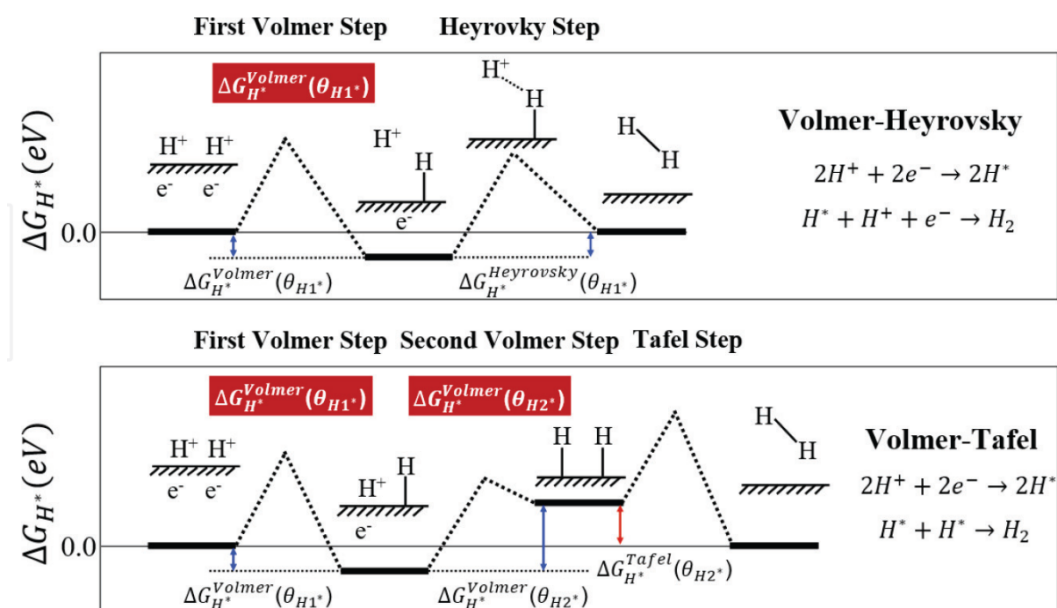


V celé reakci hraje významnou roli materiál elektrody M, který určuje rychlost celé reakce. Experimentálně byla testována celá řada materiálů jak v kyselém, tak bazickém prostředí a zdaleka nejlépe dnes vychází platina, ta je ovšem velice drahá, a tedy nevhodná pro masové využití pro vývoj vodíku.

2.2.1 Katalýza HER

Efektivita katalyzátoru se posuzuje ze dvou hledisek, (1) termodynamického a (2) kinetického.²³ V případě HER je vhodnou termodynamickou veličinou změna Gibbsovy energie při adsorpci vodíku na povrch katalyzátoru (ΔG_{H^*}) a kinetickou veličinou je výměnná proudová hustota j_0 .

Na obrázku 2 jsou znázorněny oba mechanismy HER (Volmer-Heyrovský a Volmer-Tafel) v kyselém prostředí. Počáteční i koncový stav jsou si energeticky ekvivalentní a jediným neekvivalentním krokem společným oběma mechanismům je první Volmerův krok, tj. adsorpce vodíku na povrch katalyzátoru. Z termodynamického hlediska nezáleží na průběhu reakce, ale pouze na koncových stavech. Díky tomu tyto tři stavy plně popisují termodynamický průběh HER při nízkém nasycení katalyzátoru vodíkem (k druhému Volmerově kroku dochází při vyšším nasycení). Aby reakce mohla probíhat při normální teplotě, nesmí v žádném kroku reakce dojít k velkým změnám volné energie. To znamená, že $|\Delta G_{H^*}|$ se v případě ideálního katalyzátoru bude blížit nule. Tato veličina ale, jak už bylo řečeno, popisuje pouze termodynamický průběh a nezabývá se kinetikou reakce, např. energetickými bariérami mezi jednotlivými stavy. Nízká hodnota $|\Delta G_{H^*}|$ je tedy důležitým, ale ne jediným kritériem pro hodnocení kvality katalyzátoru HER. Vhodnost této veličiny jako markeru HER aktivity potvrdil Nørskov *et al.* pro kovové povrchy²⁴ a Hinnemann *et al.* pro enzymy.²⁵



Obrázek 2: Diagram průběhu HER mechanismem Volmer-Heyrovského (nahore) a Volmer-Tafela (dole) s ohledem na změny volné energie, převzato z Lee²⁶.

K předpovězení vhodných katalyzátorů lze využít *in silico* metod pomocí kvantově-mechanických výpočtů volné energie, protože hodnotu ΔG_{H^*} lze vypočítat z rovnice (6)

$$\Delta G_{H^*} = \Delta E_{H^*} + \Delta ZPE - T\Delta S_{H^*} \quad (6),$$

kde ΔE_{H^*} je adsorpční energie H^+ na povrch katalyzátoru, ΔZPE je změna energie nulových kmitů adsorbovaného vodíku, T je termodynamická teplota a ΔS_{H^*} je změna entropie při adsorpci na povrch. Hodnota ΔE_{H^*} vychází ze vztahu (7)

$$\Delta E_{H^*} = E_{\text{povrch}+H^*} - E_{\text{povrch}} + \frac{1}{2}E_{H_2} \quad (7).$$

Změnu energie nulového bodu odpovídá rozdílu frekvence vibrací Δv_i molekuly H_2 a vodíku adsorbovanému na povrchu H^* ze vztahu (8)

$$\Delta ZPE = \frac{1}{2} \sum h \cdot \Delta v_i \quad (8).$$

Změna entropie vychází ze změny translační, vibrační, rotační a elektronové entropie molekuly H_2 a H^* , které lze získat z DFT výpočtu vibračních vlastností.²⁷ Další možností je vyjít z předpokladu, že změna vibrační frekvence adsorbovaného vodíku bude malá, a je tedy možné změnu entropie adsorpce aproximovat vztahem (9)

$$\Delta S_{H^*} = -\frac{1}{2} S_{H_2}^0 \quad (9),$$

kde $S_{H_2}^0$ je entropie molekuly vodíku za standardních podmínek.

Rychlost HER, jako elektrochemické reakce, udává hodnota výměnné proudové hustoty j_0 ,²⁸ která vystupuje v Butler-Volmerově rovnici (10) pro výpočet elektrodové proudové hustoty j jako exponenciální funkce aktivačního přepětí η

$$j = j_0 \left(e^{\frac{-\alpha_a F \eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}} \right) \quad (10),$$

kde α jsou koeficienty přenosu náboje pro anodu (a) a katodu (c), F je Faradayova konstanta, R je molární plynová konstanta a T je termodynamická teplota. Dále se j_0 dá vyjádřit vztahem (11)

$$j_0 = F \cdot k^\circ \cdot C_{\text{total}} \cdot [(1 - \theta)^{1-\alpha} \cdot \theta^\alpha] \quad (11),$$

kde k° je standartní rychlostní konstanta reakce (pro Pt byla experimentálně určena jako $200 \text{ s}^{-1} \cdot \text{aktivní místo}^{-1}$ a tato hodnota je hojně využívána i pro ostatní povrchy),²⁴ C_{total} je celkový počet HER aktivních míst a θ je pokrytí povrchu vodíkem, vyjadřuje se jako frakce monovrstvy s ohledem na počet aktivních míst. θ se dá vyjádřit vztahem (12)

$$\theta = \frac{K}{1 + K} \quad (12),$$

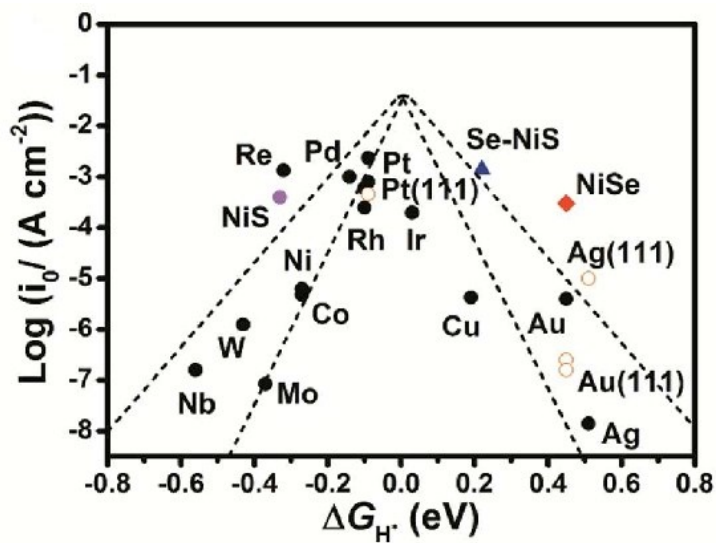
kde K je rovnovážná konstanta, ta se dá vyjádřit pomocí ΔG_{H^*} vztahem (13)

$$K = e^{\frac{\Delta G_{\text{H}^*}}{k_{\text{B}}T}} \quad (13),$$

což dovoluje vyjádřit j_0 jako funkci ΔG_{H^*} .

Díky tomuto vyjádření (rovnice 13) je možné vykreslit graf závislosti j_0 na ΔG_{H^*} . Výsledná křivka takzvaného sopečného tvaru (volcano shape), poprvé navržena Balandinem,²⁹ dovoluje předpovídat efektivitu katalyzátorů, přičemž ty nejlepší katalyzátory by měly být na vrcholu sopky. Tato křivka je vyobrazena na obrázku 3. Lze si všimnout, že vrchol sopky je v bodě $\Delta G = 0$, tato hodnota stanovuje nejlepší katalyzátor a zároveň se v tomto bodě dosahuje nejvyšší výměnné hustoty náboje. Látky nalevo od vrcholu pak váží atomy vodíku příliš silně, ten se stává na povrchu imobilní a snižuje se pravděpodobnost jeho uvolnění za vzniku H_2 . Na druhou stranu, látky napravo od vrcholu váží vodík příliš slabě, čímž se snižuje pravděpodobnost vůbec toho, že se vodík na povrch katalyzátoru naadsorbuje.²⁴ Nejblíže vrcholu leží Pt, což je zároveň v současnosti nejběžnější a nejpoužívanější katalyzátor HER. Dokazuje to užitečnost ΔG jako markeru katalytické aktivity při HER. Což je v souladu se Sabatierovým principem, který říká, že pro efektivní katalýzu musí být meziproduct reakce (zde atom H

adsorbovaný na povrchu kovu) dostatečně stabilní na to, aby se vytvořil, ale ne tak stabilní, aby bránil dalšímu průběhu reakce.²³



Obrázek 3: Křivka sopečného tvaru pro HER s experimentálně získanými hodnotami pro různé kovy, převzato z Sholl³⁰.

2.3 Kvantově-mechanické výpočty

Vlastnosti látek a materiálů jsou přímo dané jejich elektronovou strukturou a elektronová struktura je popsatelná pomocí Schrödingerovy rovnice a kvantové mechaniky (QM). Většina kvantově-mechanických problémů je pro svou složitost analyticky neřešitelná a musí se řešit numerickými postupy, proto se kvantově-mechanické výpočty provádí pomocí počítačových výpočtů a simulací. Ty mohou přispět při studiu a vysvětlení vlastností látek, které by byly při použití experimentálních metod těžko zjistitelné.³¹ Mezi takové vlastnosti patří například struktura látky, hustota elektronických stavů (DOS), nebo vliv defektů a nečistot na vlastnosti materiálu jako celku.^{31,32} V průběhu posledních 50 let byla vyvinuta řada přístupů k řešení QM problémů, tato práce využívá teorie funkcionálu hustoty (DFT), a proto ji bude věnována větší pozornost. Tato teorie se již dříve ukázala jako vhodný nástroj k popisu HER a dalších elektrochemických reakcí.^{19–21,24,27,30}

2.3.1 Kvantová mechanika

Kvantově mechanické metody jsou založeny na řešení Schrödingerovy rovnice, respektive časově nezávislé Schrödingerovy rovnice (SE)

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (14),$$

kde ψ je vlnová funkce, E jsou vlastní energie systému a \hat{H} je Hamiltonův operátor, též Hamiltonián; jedná se o operátor celkové energie. Nerelativistický tvar Hamiltoniánu se pro pevnou látku dá vyjádřit vztahem (15)

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (15).$$

Jedná se o součet operátorů kinetických energií elektronů (\hat{T}_e) a atomových jader (\hat{T}_n), coulombických interakcí elektronů s elektrony, elektronů s jádry a interakce jader mezi sebou (\hat{V}_{ee} , \hat{V}_{en} , \hat{V}_{nn}). Rovnici jde v tomto tvaru řešit analyticky jen pro velmi malý počet případů, takže je nutné zavést aproximace.

Základní aproximací je adiabatická nebo také Born-Oppenheimerova (BO) aproximace³³. Tato aproximace vychází z faktu, že jádra mají o 4 až 5 řádů větší hmotnost než elektrony, a tudíž při stejné kinetické energii by měla jádra o 2 až 3 řády nižší rychlost než elektrony. Dá se tedy říct, že elektrony se svým základním stavem přizpůsobují polohám atomových jader.³⁴ Do výpočtu hamiltoniánu elektronů (16) tedy vstupují jádra jako stacionární body popsané pouze potenciálem jakým působí na elektrony. Podobnou úvahou lze odvodit i druhý hamiltonián pro energii jader (17)

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (16)$$

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (17).$$

Pro velkou hmotnost jader se kvantové efekty jejich pohybu často zanedbávají a popisují se pouze pomocí klasické pohybové rovnice (18)

$$M_n \frac{\partial^2 R_n}{\partial t^2} = - \frac{\partial E_{el}}{\partial R_n} \quad (18),$$

kde M_n je hmotnost jádra, R_n je poloha jádra, t je čas a E_{el} je vlastní hodnota energie elektronového hamiltoniánu, nebo také BO energetický povrch³⁵.

BO aproximace tedy dovoluje zabývat se pouze hamiltoniánem elektronů, nicméně je to jen první z řady nutných zjednodušení, protože hamiltonián i v tomto tvaru obsahuje operátor energie vzájemného působení elektronů \hat{V}_{ee} , který se nedá analyticky řešit. Z tohoto důvodu, bylo potřeba zjednodušit pohled na vzájemnou interakci elektronů. Toto zjednodušení se nazývá jednoelektronová aproximace, ve které se uvažuje interakce elektronu pouze se zprůměrovaným polem tvořeným ostatními elektrony. Díky tomu lze celkovou vlnovou funkci zapsat jako lineární kombinaci jednočásticových vlnových funkcí. Lineární kombinace se využívá, aby takto zapsaná funkce splňovala podmínku antisymetricity a tedy i Pauliho vylučovací princip. Pro dvoučásticovou vlnovou funkci má lineární kombinace tvar:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1)] \quad (19),$$

kde $\frac{1}{\sqrt{2}}$ je normalizační faktor. Pro větší množství částic, by bylo vypisování takových lineárních kombinací náročné, a proto byl představen zápis pomocí Slaterova determinantu (20)

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1) & \varphi_N(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (20),$$

který antisymetricitu jako determinant zajišťuje snadněji svou konstrukcí.

Jak již bylo zmíněno výše, SE je pro velké systémy příliš složitá, než aby se dala řešit analyticky a všechna řešení budou aproximativní. Naštěstí je možné na řešení SE pro základní stav systému aplikovat variační princip. Podle tohoto principu bude jakákoliv aproximativní hodnota energie pro základní stav systému vyšší, než je její skutečná hodnota. Díky tomu jde říct, že každá vlnová funkce základního stavu s nižší energií bude vždy správnější než vlnová funkce základního stavu s vyšší energií.

2.3.3 Teorie funkcionalu hustoty (DFT)

DFT je metoda, kterou vymysleli v letech 1964 a 1965 Kohn, Hohenberg a Sham,^{32,36} přičemž první jmenovaný za ni dokonce roku 1998 obdržel Nobelovu cenu.³⁷ Od jejího vzniku stále roste její popularita a v současnosti je populárnější než Hartree-Fock metody.³⁸ DFT se od ostatních kvantově-mechanických metod liší tím, že nepopisuje kvantový systém mnohočásticovou vlnovou funkcí, ale pouze hustotou náboje, tj. zde elektronu.³⁵ Díky tomu se problém značně zjednodušuje, jelikož se optimalizuje množství proměnných z $3N$ na pouhé 3 prostorové souřadnice, ve kterých musí být hustota definována.

Celá DFT stojí na dvou teorémech Hohenberga a Kohna, (1) existenčním a (2) variačním. Existenční teorém říká, že vlnová funkce ψ je jednoznačným funkcionalém elektronové hustoty $\rho(\mathbf{r})$. Variační teorém aplikuje variační princip na funkcional hustoty, čímž konstatuje, že pro správnou hustotu se energie získaná tímto funkcionalém rovná energii základního stavu systému.³² Funkcional energie je dán vztahem (21)

$$E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (21),$$

kde V_{ext} je externí potenciál (typicky coulombické interakce s jádry) a $F[\rho(r)]$ je univerzální funkcionál zahrnující kinetickou energii elektronů a mezielektronové interakce.³⁹

Hlavním problémem rovnice 21 je, že přesný tvar univerzálního funkcionálu $F[\rho(r)]$ není známý. Kohn a Sham navrhli jej aproximovat jako sumu tří funkcionálů (22): (1) kinetické energie, (2) Coulombické energie interakce elektron-elektron a (3) výměnné korelační energie³⁶

$$F[\rho(r)] = E_{\text{KE}}[\rho(r)] + E_{\text{CI}}[\rho(r)] + E_{\text{VK}}[\rho(r)] \quad (22).$$

První dva funkcionály jsou přesně definované, naneštěstí přesný tvar funkcionálu výměnné korelační energie známý není. K jeho vyjádření se používají aproximace, které budou osvětleny dále v práci.

Kohn a Sham dále definovali elektronovou hustotu jako funkci jednoelektronových vlnových funkcí

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (23).$$

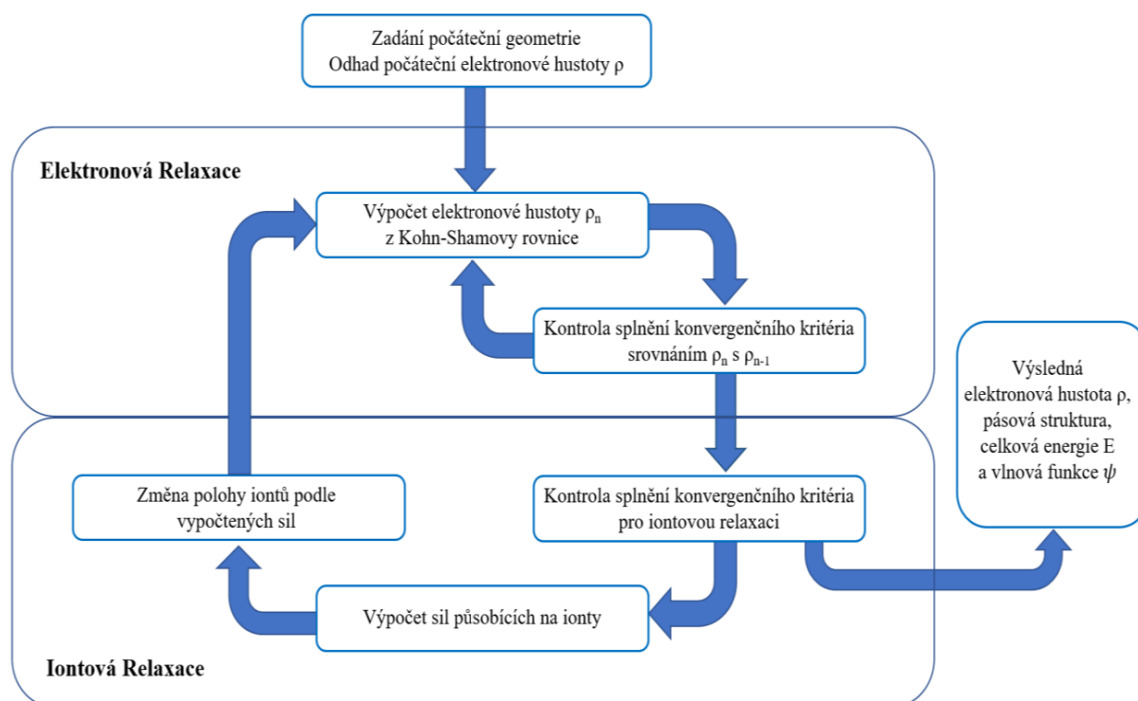
Díky tomuto vyjádření byli Kohn a Sham schopni odvodit Kohn-Shamovu rovnici (24) pro výpočet celkové energie (21) pomocí jednoelektronový vlnových funkcí

$$\{v_{\text{KE}}(r) + v_{\text{ext}}(r) + v_{\text{CI}}(r) + v_{\text{VK}}(r)\}\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (24),$$

kde $v_{\text{KE}}(r)$ je funkce kinetické energie neinteragujícího elektronu, $v_{\text{ext}}(r)$ je funkce vnějšího potenciálu, $v_{\text{CI}}(r)$ je funkce coulombické interakce elektron-elektron, $v_{\text{VK}}(r)$ je funkce výměnné korelační energie, $\varphi_i(r)$ je vlnová funkce i -tého elektronu a ε_i je energie i -tého elektronu.

K vyřešení této rovnice se využívá self-konzistentní přístup, protože členy rovnice jsou funkce, a tudíž nemůžeme rovnici řešit přímo. Všechny veličiny v rovnici 24 jsou

funkcí polohy elektronu a poloha elektronu je dána elektronovou hustotou daného systému, takže na výpočet elektronové hustoty je potřeba znát elektronovou hustotu. Tento problém se obchází vytvořením odhadu podoby elektronové hustoty a tento odhad se dosadí do rovnice 24, jejímž řešením bude přesnější funkce hustoty, která se použije pro opakování výpočtu. Takto se postupuje tak dlouho, dokud se hustota náboje systému upřesněním téměř nemění. Je třeba mít na paměti, že tento výpočet počítá s konstantní polohou jader. Pokud se touto cestou hledá optimální geometrie, musí se po dosažení minima změnit polohy jader a poté se znovu hledá minimum energie pro novou geometrii. Těmto dvěma krokům se říká elektronová a iontová relaxace, pro ilustraci jsou znázorněny na obrázku 4.



Obrázek 4: Schéma self-konzistentního výpočtu DFT.

Jak bylo zmíněno výše, není známá přesná podoba funkcionálu výměnné korelační energie pro systémy s heterogenní hustotou náboje. Toto je největší komplikací při snaze o přesné výpočty s využitím DFT. Výměnná korelační energie na rozdíl od energie coulombovské nebo energie kinetické je velice malá a vychází pouze z kvantové mechaniky. Přestože jde o tak malou energii, často právě její rozdíly rozhodují o konečném výsledku. Z tohoto důvodu se tato energie nedá zanedbat a aproximuje se. Prvním přiblížením je známý a dobře definovaný funkcionál výměnné korelační energie pro elektrony v homogenním elektronovém plynu. Toho využívá aproximace lokální hustoty (Local Density Approximation – LDA), která předpokládá homogenní rozložení náboje – rozděluje systém na body a počítá výměnnou korelační energii jakoby celý systém měl stejnou hustotu elektronů jako daný bod. Celková výměnná korelační energie je pak sumou těchto energií přes všechny body. Problémem této aproximace je, že absolutně ignoruje fakt, že reálná výměnná korelační energie není lokální. I přes tuto vadu lze touto aproximací získat relativně přesné předpovědi hlavně pro kovové systémy. Ty jsou v prostoru hodně homogenní, protože nejsou anizotropní a jejich valenční elektrony lze aproximovat jako plyn. Naopak pro předpovídání vlastností vycházejících z rozdílu energií v různých hustotách, jako je vazebná energie, je tato aproximace nevhodná. Dá se tedy říct, že LDA je vhodná pro výpočty vlastností kovů, ale nevhodná pro výpočty termodynamických vlastností. Pro tuto práci je ale nejdůležitější, že LDA předpovídá mnohem vyšší kohezní síly a kratší vazby pro systémy s povrchy nebo systémy v plynné fázi,⁴⁰ proto jsou funkcionály z této rodiny pro naše účely nevhodné.

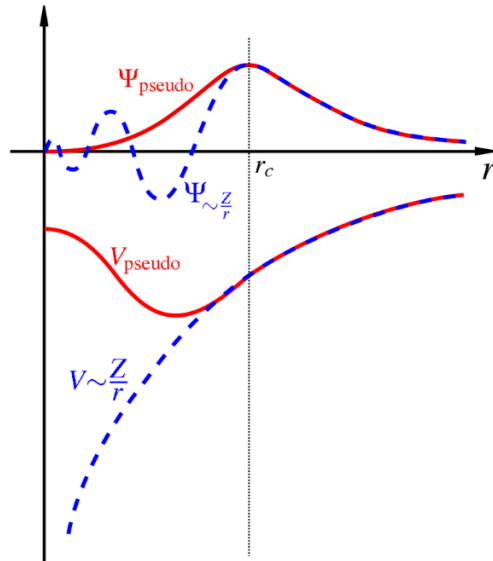
Významného posunu bylo dosaženo s nástupem aproximace využívající gradientu elektronové hustoty (General Gradient Approximation – GGA). Ta formuluje E_{VK} v daném bodu v prostoru jako funkci hustoty a jejího gradientu. Díky této změně jsou GGA funkcionály vhodné pro výpočty s přechodnými kovy, stejně jako pro výpočty povrchů nebo vazebných energií. Do GGA rodiny funkcionálů patří významné funkcionály vytvořené Perdewem, Burkem a Ernzerhofem (PBE funkcionály), které stály na počátcích DFT výpočtů přechodných kovů.⁴⁰

Další rodinou funkcionálů jsou nelokální funkcionály, ty rozdělují výměnnou korelační energii na dva příspěvky: (1) lokální, získaný pomocí LDA, a (2) nelokální příspěvek. Nelokální příspěvek v sobě zahrnuje interakce elektronového plynu na velké vzdálenosti. Funkcionály z této rodiny jsou schopné předpovídat Van der Waalsovy

vazby a Londonovy disperzní síly. V této práci je využit nelokální funkcionál VdW-DF2, který byl svými tvůrci využit pro předpovězení struktury vrstevnatých materiálů a výpočty klastrů vzácných plynů.⁴¹

Výběr správného funkcionálu je pro výpočty v DFT zásadní a různé funkcionály mohou vést k různým výsledkům, protože každá rodina funkcionálů je jinou aproximací. Bohužel není známa ani cesta ke správné formulaci tohoto funkcionálu, takže neexistuje systematický přístup pro vylepšení výsledků a nalezení toho správného funkcionálu často musí probíhat metodou „pokus-omyl“.

Pomocí popsaných nástrojů je možné využít DFT k výpočtům více-elektronových systémů s využitím výpočetní techniky. Technika má bohužel svá omezení a není možné s ní takto řešit větší systémy. Už při několika desítkách atomů narůstá výpočetní čas do velmi vysokých hodnot, proto se uvažují další zjednodušení. Je obecně známo, že chemické vlastnosti atomu jsou dané především strukturou valenčních orbitalů. Díky přirozenému prostorovému a energetickému rozdělení valenčních a vnitřních vrstev je možné tyto dva fenomény oddělit. Do výpočtů složitějších systémů se pak zahrnují pouze valenční elektrony a vnitřní elektronové slupky se aproximují takzvaným pseudopotenciálem, čímž se výrazně sníží výpočetní nároky. Nepředpokládá se, že by chemické okolí atomu mělo vliv na jeho vnitřní elektronovou strukturu, proto se pro dané jádro pseudopotenciál uvažuje být konstantní. Tvar pseudopotenciálu se dá získat buď experimentálně⁴² nebo pomocí výpočtu volného atomu se započtením všech elektronů. Pseudopotenciál musí dobře popisovat interakce jádra a za hranicí vnitřních orbitalů se musí pseudo vlnová funkce shodovat s úplnou vlnovou funkcí, jak ilustruje obrázek 5.



Obrázek 5: Ilustrace vlnové funkce a potenciálu získaných z výpočtu se všemi elektrony (modře přerušovaně) a z výpočtu s pseudoelektrony (červeně nepřerušovaně); r_c je hranice vnitřních elektronů, za kterou se funkce shodují.⁴³

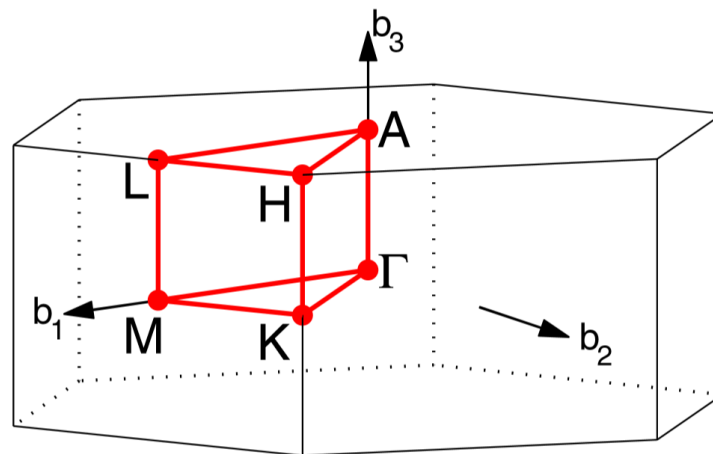
2.3.4 Výpočty pevných látek

Pro výpočty vlastností pevných látek je důležité zachovat jejich makroskopický charakter, jinak by mohlo dojít k dramatickým změnám vlastností. V praxi by to znamenalo počítat s astronomickým počtem atomů, což by bylo výpočetně nezvladatelné. Naštěstí se dá využít periodického opakování základní buňky v krystalové mřížce, čímž je možné modelovat makroskopický materiál s využitím i jen jednoho atomu. Zavedení periodické okrajové podmínky umožňuje Blochův teorém. Ten tvrdí, že vlastní hodnoty energie elektronu v krystalu mohou být zapsány jako rovinné vlny s vlnovou funkcí ve tvaru

$$\psi(r) = e^{ikr}u(r) \quad (25),$$

kde ψ je vlnová funkce Blochovy vlny, r je poloha, u je periodická funkce se stejnou periodicitou jako krystal a k je vlnový vektor. Zavedení Blochova teorému má tu výhodu, že nahrazuje báze z atomových orbitalů bází z rovinných vln, které jsou v periodických systémech výpočetně výhodnější, dají se snadno regulovat nastavením maximální energie rovinné vlny a snadno se převedou Fourierovou transformací do reciprokého prostoru.

V periodické aproximaci probíhá výpočet celkové energie systému v recipročném prostoru, jako integrál všech obsazených energetických pásů v první Brillouinově zóně. Brillouinova zóna je jasně definovaná primitivní mřížka v recipročném prostoru. Díky periodicitě systému se uplatní Blochův teorém a pro zjištění všech vlastností stačí pouze první Brillouinova zóna. Navíc se s využitím operací symetrie dá první Brillouinova zóna zredukovat na menší prostor, což dále šetří výpočetní čas. Spojitý integrál přes Brillouinovu zónu se dá aproximovat zavedením diskrétní mřížky k-bodů do první Brillouinovy zóny, výpočet celkové energie pak probíhá v těchto k-bodech a z jejich vlastních hodnot se poté poskládá pásová struktura látky. Nemělo by být překvapením, že přesnost výpočtu bude přímo závislá na množství k-bodů a jejich nedostatek může vést k chybám v pásové struktuře a hodnotách energie.



Obrázek 6: Tvar Brillouinovy zóny (BZ) pro hexagonální krystalovou mřížku, písmenem b jsou označeny vektory recipročné mřížky; červeně je vyznačená redukovaná BZ získaná aplikací operací symetrie; body ve vrcholech redukované BZ jsou takzvané kritické body o vysoké symetrii. Obrázek převzat z Setyawan⁴⁴.

3. Praktická část

Cílem práce bylo prozkoumat možné vylepšení elektrokatalytické aktivity MoB₂ při HER pomocí dopace povrchu katalyzátoru přechodnými kovy. Za tímto účelem bylo potřeba nejprve zjistit, jestli je molybdenový povrch energeticky výhodnější než povrch ukončený vrstvou bóru, a tedy vhodný pro dopaci. Tomuto tématu je věnována kapitola 3.3. V kapitole 3.4 bylo prozkoumáno, zda je pro dopanty energeticky výhodnější zabudovat se do povrchu materiálu nebo do některé z nižších vrstev. Elektrokatalytická aktivita povrchů s různými dopanty na aktivních místech materiálu pomocí výpočtů Gibbsovy adsorpční energie ΔG_{H^*} byla zhodnocena v kapitole 3.5. Na závěr byla prozkoumána závislost ΔG_{H^*} na velikosti pokrytí povrchu vodíkem.

3.1 Výpočetní detaily

Všechny výpočty v této práci byly provedeny na programu Vienna *ab initio* simulation package (VASP)⁴⁵⁻⁴⁸, který využívá DFT a reprezentuje vlnovou funkci bází rovinných vln. VASP využívá Projector Augmented Wave method (PAW metoda), která kombinuje pseudopotenciály s lineárními posílenými rovinnými vlnami. Tato metoda by měla lépe popisovat interakce elektronů s jádry a při zachování výpočetní efektivity pseudopotenciálu.⁴⁹ Pro výpočty výměnné korelační energie byl použit funkcionál dobře popisující slabé Van der Waalsovské interakce mezi jednotlivými vrstvami a to vdW-DF2.^{50,51}

Báze rovinných vln byla parametrem ENCUT nastavena, aby obsahovala vlny s kinetickou energií do 400 eV. Podmínka elektronové konvergence byla u všech výpočtů 10⁻⁵ eV. Pro relaxaci jader byla konvergenční podmínka stanovena na 10⁻⁴ eV u strukturních optimalizací a 5 · 10⁻³ eV pro výpočty adsorpce vodíku. Mřížka k-bodů byla nastavena jako Γ centrovaná a sestávala se z 8×8×8 bodů pro výpočty ideálních krystalů (*bulk*) a volné molekuly vodíku a z 8×8×2 bodů pro všechny výpočty povrchů. Během všech kroků bylo obsazení elektronových stavů okolo Fermiho meze řízeno Gaussovským rozdělením o šířce 0.02 eV, které umožňuje jejich částečné obsazení. Pro strukturní optimalizaci byl použit algoritmus RMM-DIIS.

3.2 Optimalizace výpočtu

Prvním krokem před začátkem výpočetní práce je správné nastavení parametrů výpočtu. V programu VASP jsou těmito parametry hlavně: nastavení počtu k-bodů, nastavení parametru ENCUT a nastavení mřížkových parametrů. Při nastavování těchto parametrů je potřeba dbát na dostatečnou přesnost výpočtu, ale zároveň vzít v potaz i časovou náročnost výpočtu, která se zvýšením přesnosti stoupá. Je důležité, aby bylo nastavení všech výpočtů stejné, jinak by výsledné energie odpovídaly jiným podmínkám a jejich srovnání bylo fyzikálně bezvýznamné.

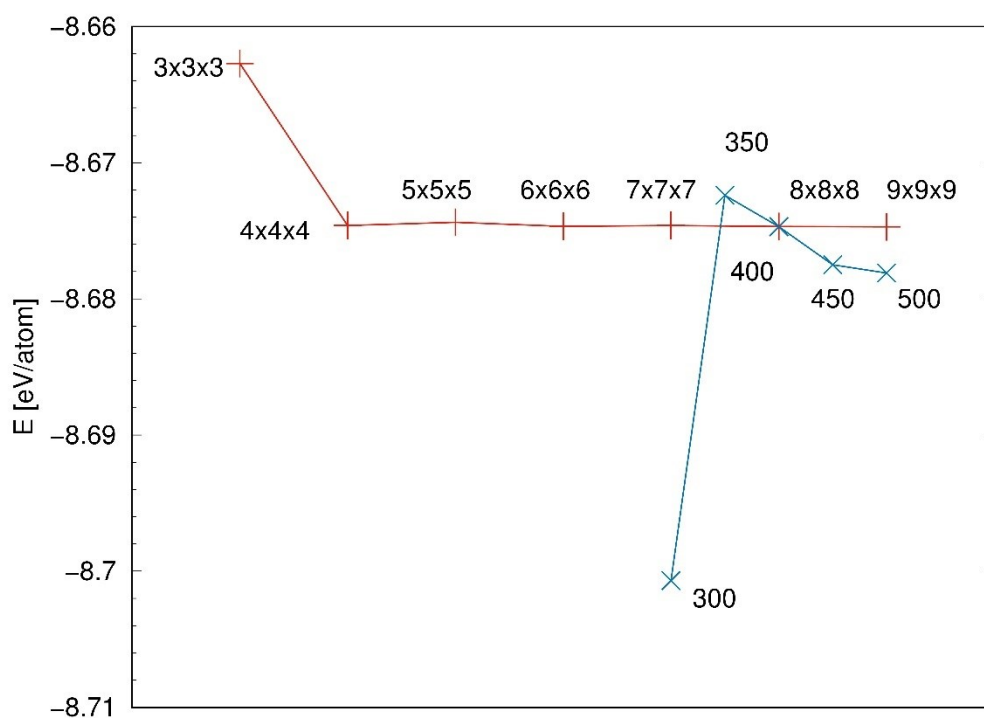
Prvním parametrem, který byl prozkoumán, byl počet k-bodů v první Brillouinově zóně. Následující výpočty byly provedeny na modelu ideálního krystalu MoB₂ definovaného pomocí supercely 2×2×4, aby se vyzkoušela časová náročnost výpočtů takto velké supercely – většina výpočtů v této práci právě tuto supercelu využívá. V supercele 2×2×4 se opakují v ose X a Y primitivní buňky MoB₂ dvakrát a v ose Z čtyřikrát, tudíž dohromady supercela obsahuje 16 atomů Mo a 32 atomů B. Byly propočítány celkové energie s k-body 3×3×3, 4×4×4, 5×5×5, 6×6×6, 7×7×7, 8×8×8 a 9×9×9. Poté byly srovnány celkové energie a časová náročnost jednotlivých výpočtů. Výsledky jsou vyobrazeny na obrázcích 7 a 8.

Z výsledků prezentovaných na obrázcích 7 a 8 lze vydedukovat, že pro počítaný systém je možné použít jakékoliv množství k-bodů větší než 5×5×5, přičemž časová náročnost výpočtu se až na výjimky lineárně zvětšuje s počtem k-bodů tvořících mřížku. Výjimky jsou způsobeny tím, že program VASP redukuje Brillouinovu zónu s pomocí operací symetrie, a zvláště u lichého počtu k-bodů může docházet k výraznému snížení množství k-bodů v redukované Brillouinově zóně z důvodu obsazení bodů s vysokou symetrií. Pro další testování byly vybrány mřížky s k-body 7×7×7 a 8×8×8, aby se zajistilo husté obsazení Brillouinovy zóny při asymetrických výpočtech adsorpce.

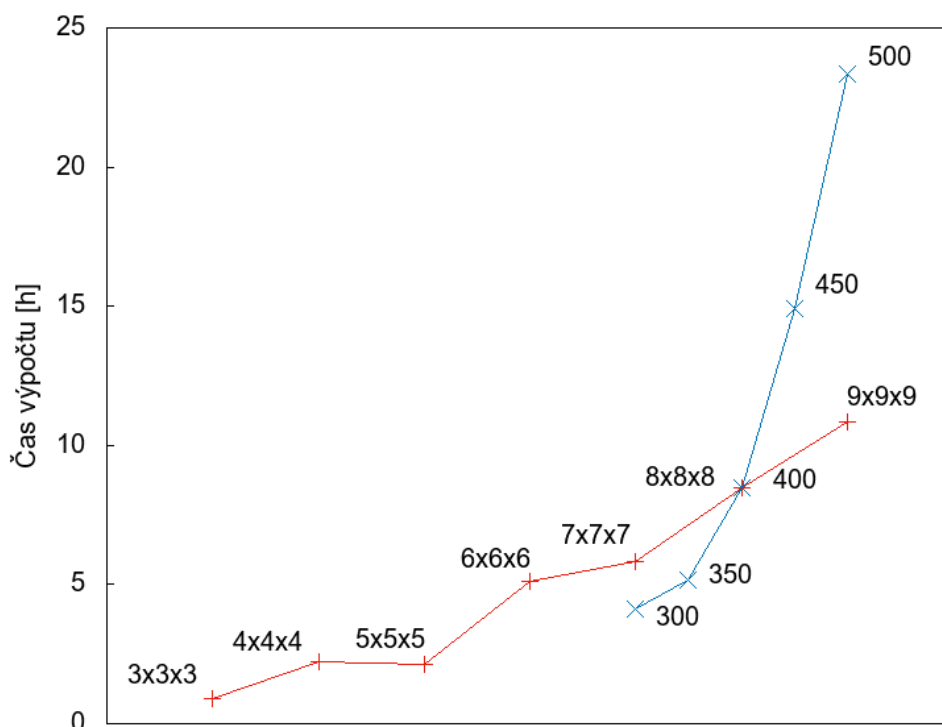
Druhým parametrem byla hodnota ENCUT, která udává maximální kinetickou energii rovinných vln v bázi. V souborech POTCAR, které v programu VASP popisují PAW potenciál, jsou napsány rozsahy kinetických energií rovinných vln, ve kterých byl potenciál konstruován. Databáze těchto souborů pro každý prvek tabulky je dodávána společně s programem VASP. Nejvyšší kinetickou energii měly rovinné vlny v potenciálu molybden, pro který byla hodnota ENMAX = 344.9 eV. Byly tedy vypočteny celkové energie ideálního krystalu tvořeným supercelami 2×2×4, v k-bodech 8×8×8, pro hodnoty ENCUT = 350, 400, 450 a 500 eV. Dále byla vypočítána celková energie pro hodnotu

ENCUT = 300 eV, aby se ukázalo, jaký efekt může mít nedostatečná báze na výsledek výpočtu. Výsledky byly srovnány z pohledu energie a časové náročnosti. Výsledky jsou vyobrazeny na obrázcích 7 a 8.

Parametr ENCUT pravděpodobně konverguje k minimu s hodnotou 500 eV, nicméně, výpočetní čas roste s druhou mocninou, což je dáno konstrukcí báze v programu VASP, která se zvětšuje s druhou mocninou kinetické energie planární vlny. Z důvodu ušetření výpočetního času byla vybrána hodnota 400 eV jako dostatečně přesná.



Obrázek 7: Vypočtené hodnoty energie pro ideální krystal MoB₂ v závislosti na počtu k-bodů na ose (červeně) a v závislosti na parametru ENCUT (modře).



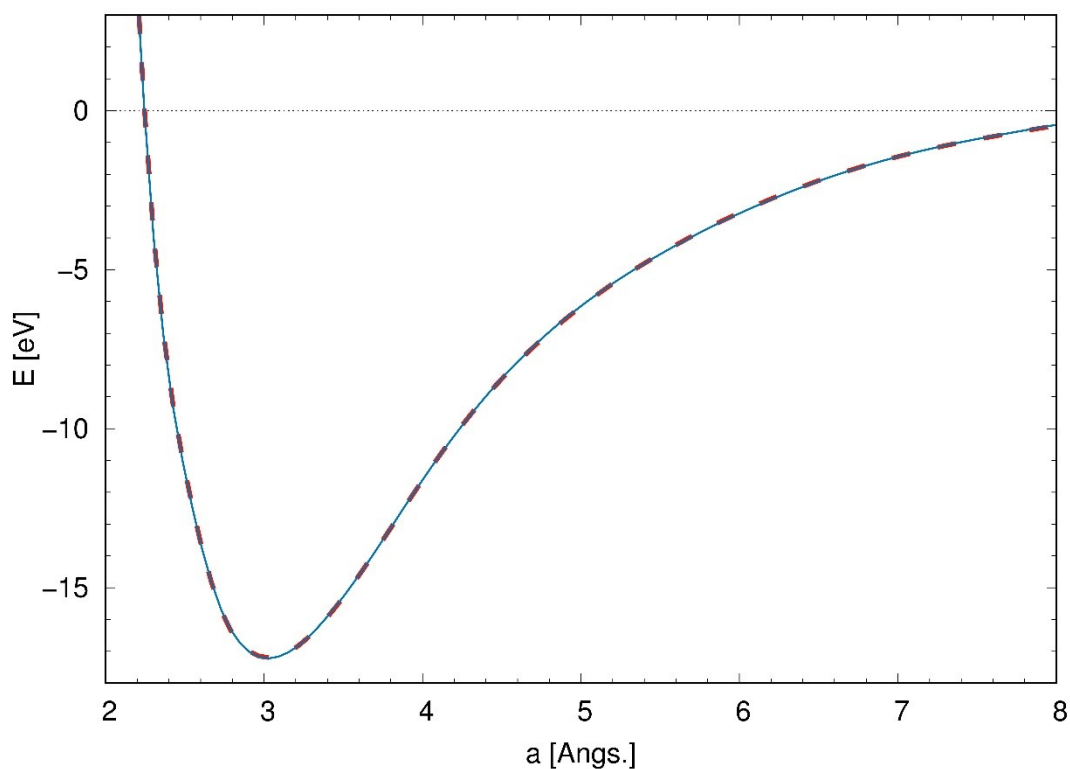
Obrázek 8: Časová náročnost výpočtů pro ideální krystal MoB₂ v závislosti na počtu k-bodů na ose (červeně) a v závislosti na parametru ENCUT (modře).

Nakonec byla vypočítána závislost energie na velikosti mřížkových konstant a a c . Byla zjištěna rovnovážná hodnota těchto konstant a porovnána s hodnotami prezentovanými v literatuře. Výpočty byly provedené pro k-body $8 \times 8 \times 8$, které by měly poskytovat přijatelný kompromis mezi časovou náročností a přesností výpočtu, a $7 \times 7 \times 7$, aby se ověřilo, zdali se dá použít méně náročné nastavení. Výsledky jsou vyobrazeny na obrázcích 9-12.

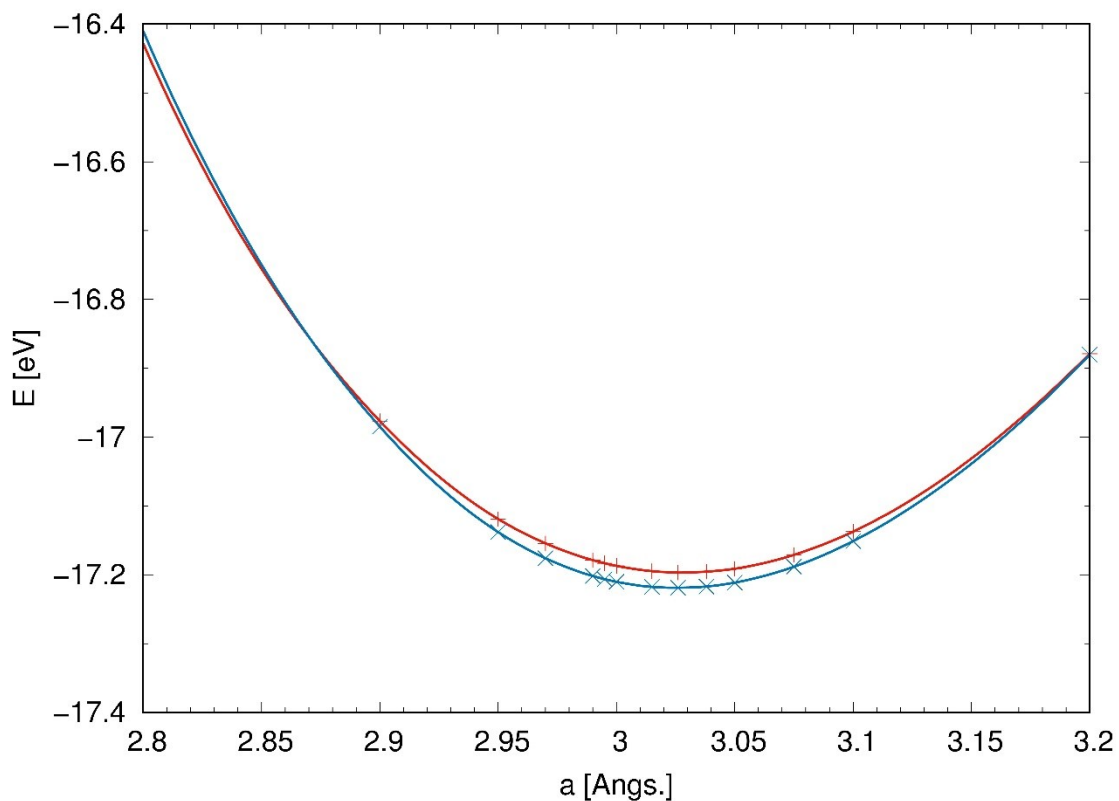
Obrázky 9 a 11 ukazují, že celkové tvary křivek obou mřížek k-bodů jsou téměř totožné. Při bližším prozkoumání oblasti kolem minima (obrázky 9 a 11) se ovšem ukazuje, že mřížka k-bodů $8 \times 8 \times 8$ dává nižší hodnoty energie a u mřížkové konstanty c má na rozdíl od $7 \times 7 \times 7$ plynulý průběh, proto bylo toto nastavení zvoleno jako vhodnější. Vypočítané hodnoty mřížkových konstant jsou prezentovány v tabulce 1. Mřížková konstanta a je ve velmi dobré shodě s publikovanými výsledky. Mřížková konstanta c se liší oproti experimentálním výsledkům o průměrně 12 %. To je dáno tím, že v reálných vzorcích se ve vrstvách boru často vyskytují vakance, které mají za důsledek zkrácení vazby Mo-B a tím i menší hodnotu c .⁵²

Tabulka 1: Srovnání vypočtených mřížkových konstant s experimentálně zjištěnými publikovanými hodnotami.

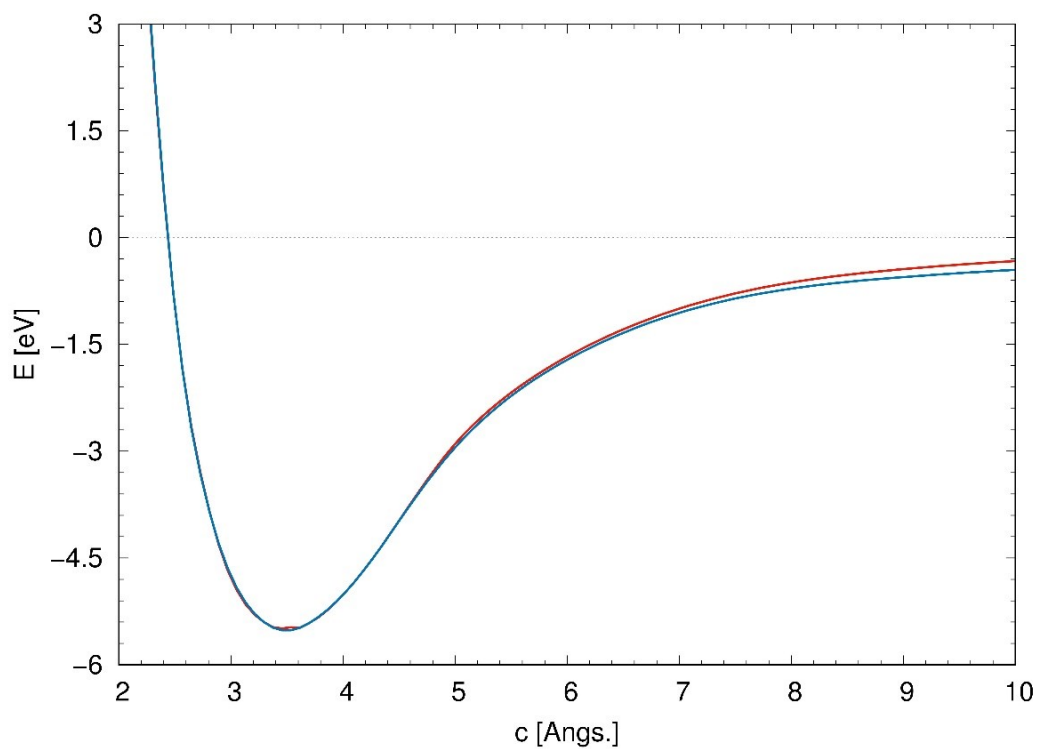
	a [Å]	c [Å]	Δa	Δc
Tato práce	3.026	3.500		
Tao <i>et al.</i> ⁵³	3.046	3.071	1 %	14 %
Kudaka <i>et al.</i> ⁵⁴	3.050	3.066	1 %	14 %
Klesnar <i>et al.</i> ⁵⁵	3.004	3.172	1 %	10 %
Rudy <i>et al.</i> ⁵⁶	3.026	3.120	0 %	12 %



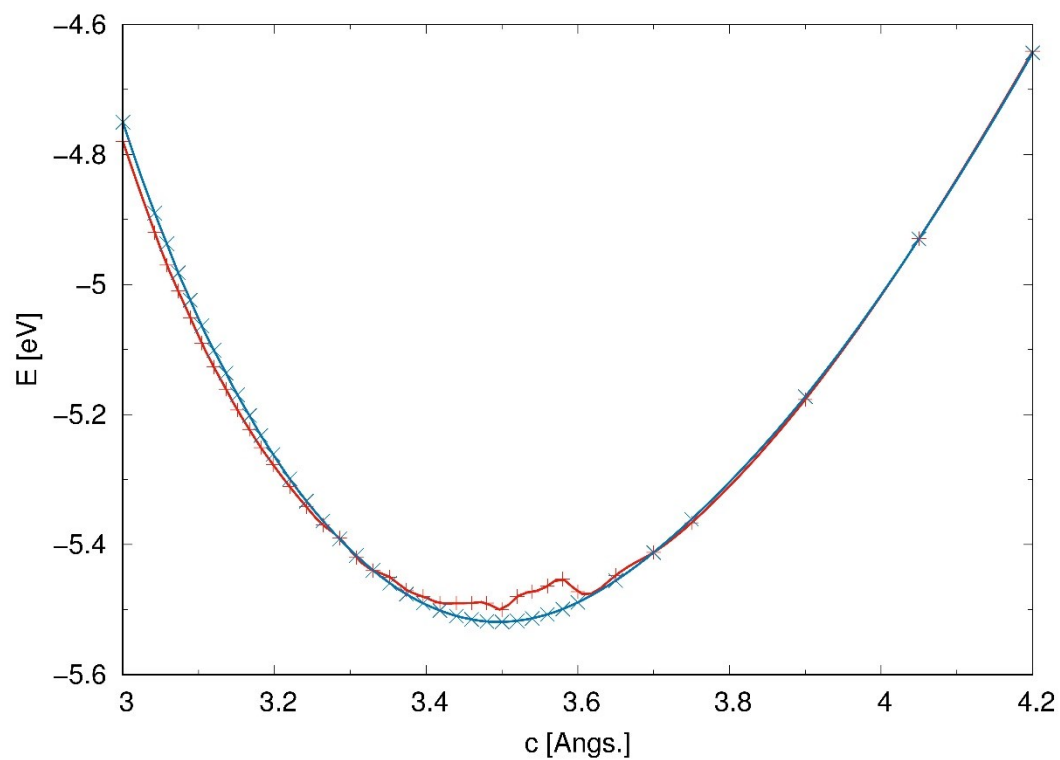
Obrázek 9: Závislost energie ideálního krystalu MoB₂ na velikosti mřížkové konstanty a pro $7 \times 7 \times 7$ (červeně přerušovaně) a $8 \times 8 \times 8$ (modře) k-bodů.



Obrázek 10: Detail minima závislosti energie ideálního krystalu MoB2 na velikosti mřížkové konstanty a pro $7 \times 7 \times 7$ (červeně) a $8 \times 8 \times 8$ (modře) k-bodů.



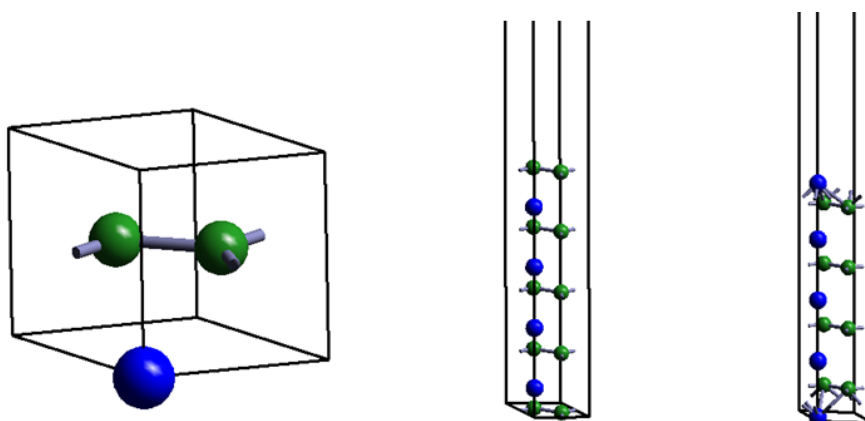
Obrázek 11: Závislost energie ideálního krystalu MoB2 na velikosti mřížkové konstanty a pro $7 \times 7 \times 7$ (červeně) a $8 \times 8 \times 8$ (modře) k-bodů.



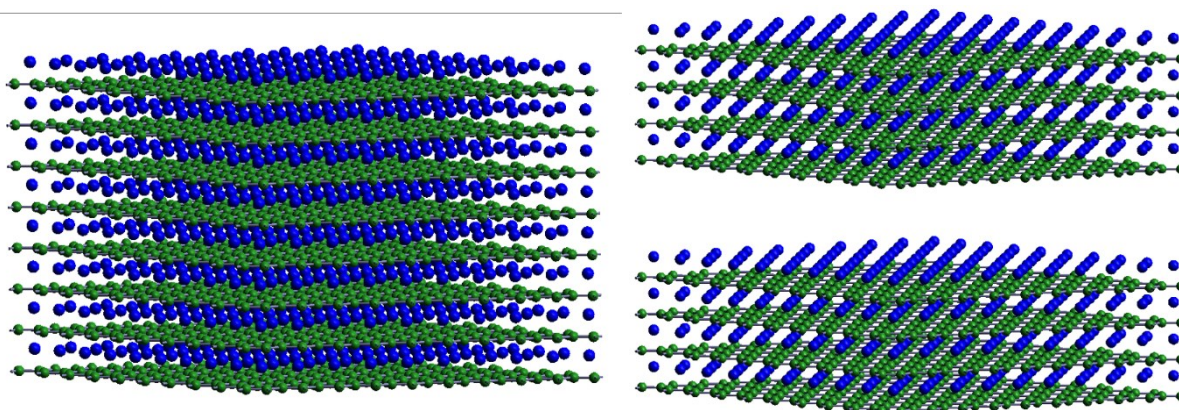
Obrázek 12: Detail minima závislosti energie ideálního krystalu MoB2 na velikosti mřížkové konstanty a pro $7 \times 7 \times 7$ (fialově) a $8 \times 8 \times 8$ (zeleně) k-bodů.

3.3 Formační energie povrchu

Krystal MoB_2 může vytvářet několik možných povrchů podle toho, ve které rovině dojde k narušení periodicity krystalu. Tyto roviny se mohou značně lišit ve svých povrchových energiích. Logickou úvahou bylo usouzeno, že nejspíše se bude vytvářet povrch (0001) vzniklý přerušením vazeb mezi vrstvami. Povrch MoB_2 (0001) může mít povrchovou vrstvu tvořenou buď borem, nebo molybdenem, jak je zobrazeno na obrázku 13. Povrchová vrstva zásadně ovlivňuje katalytické vlastnosti, bylo tedy potřeba zjistit, která terminace je energeticky výhodnější. K tomu bylo využito výpočtů povrchové energie obou povrchů. Následně byla stanovena závislost povrchové energie na chemickém potenciálu Mo, díky které lze posoudit vliv koncentrace reagentů při vzniku povrchu.



Obrázek 13: Primitivní buňka ideálního krystalu (vlevo), B-ukončený povrch (střed) a Mo-ukončený povrch (vpravo) ve směru [0001].



Obrázek 14: Ilustrace modelování povrchu MoB_2 (001); ideální krystal (vlevo) se protažením mřížkového vektoru vytvoří povrchy (vpravo) oddělené vakuem.

Energii povrchu γ je možné vypočítat jako rozdíl celkové energie materiálu s povrchem E_{slab} a ideálního trojrozměrného krystalu E_{bulk} .

$$\gamma = E_{\text{slab}} - E_{\text{bulk}} \quad (26).$$

Povrch se v softwaru, který využívá 3D periodických podmínek, modeluje prodloužením mřížkového vektoru kolmého na rovinu povrchu. Tím se vytvoří tzv. slab, donekonečna se opakující kvazi-2D materiál oddělený vakuem od další periodicky opakované vrstvy, jak je ilustrováno na obrázku 14. Celkovou energii ideálního krystalu MoB_2 E_{bulk} je možné vyjádřit součtem chemických potenciálů μ , jednotlivých atomů v mřížce. Po dosazení do rovnice 26 je vztah

$$\gamma = E_{\text{slab}} - n_{\text{Mo}} \mu_{\text{Mo}} - n_{\text{B}} \mu_{\text{B}} \quad (27).$$

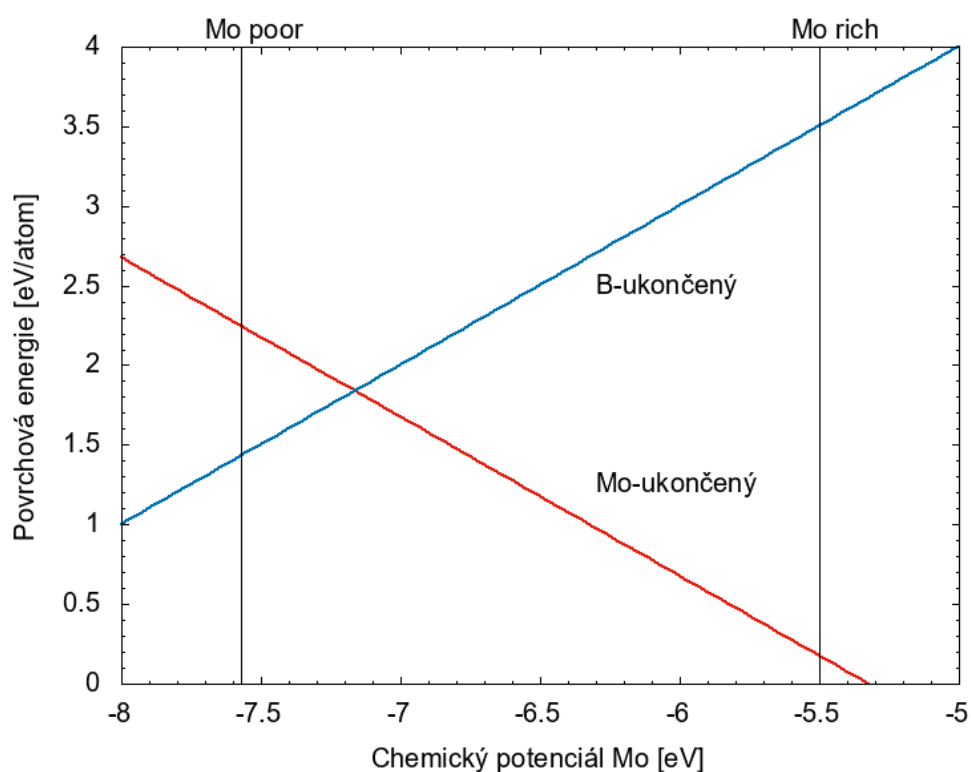
Chemické potenciály Mo a B jsou na sobě závislé díky existenci společné fáze MoB_2 , což dovoluje vyjádřit povrchovou energii jako funkci chemického potenciálu molybdenu rovnicí

$$\gamma = E_{\text{slab}} - \frac{1}{2} n_{\text{B}} \mu_{\text{MoB}_2} + \mu_{\text{Mo}} \left(\frac{1}{2} n_{\text{B}} - n_{\text{Mo}} \right) \quad (28).$$

Pro výpočty povrchové energie Mo a B terminovaných povrchů byla použita supercela $1 \times 1 \times 4$, aby se zajistila dostatečná tloušťka slabu pro zachování makroskopických vlastností materiálu uprostřed slabu, tj. aby byl opravdu simulován povrch makroskopického materiálu. Zároveň bylo potřeba u těchto výpočtů postavit supercelu symetrickou, tzn. shora i zdola ukončenou stejnými vrstvami, protože kvůli periodickým podmínkám jsou obě tyto vrstvy povrchové. Prostým prodloužením mřížkového vektoru by došlo k vytvoření asymetrické cely, jaká je zobrazena na obrázku 13. Asymetrická cela má každý povrch ukončený vrstvou jiného prvku, což je při výpočtu povrchové energie nežádoucí, protože by výsledná povrchová energie odpovídala průměrné energii obou povrchů. Nad každou supercelou bylo aspoň 14 Å vakua, aby se zabránilo interakcím mezi periodicky opakovanými povrchy. Dále byly

vypočteny referenční hodnoty chemického potenciálu BCC krystalu Mo a α -klencové allotropní modifikaci boru. Tyto potenciály udávají hraniční podmínky koncentrace prvků v reakční směsi, za kterými je energeticky nevýhodné, aby vznikala jejich společná fáze (bude krystalizovat pevná fáze Mo nebo B).

Ze získaných závislostí zobrazených na obrázku 15 vyplývá, že ve většině podmínek bude výhodnější povrch ukončený vrstvou molybdenu. Většina povrchu MoB₂ katalyzátoru bude tedy tvořena Mo-terminovaným povrchem a dopace tohoto povrchu vhodnými atomy může být cestou, jak vylepšit vlastnosti katalyzátoru.



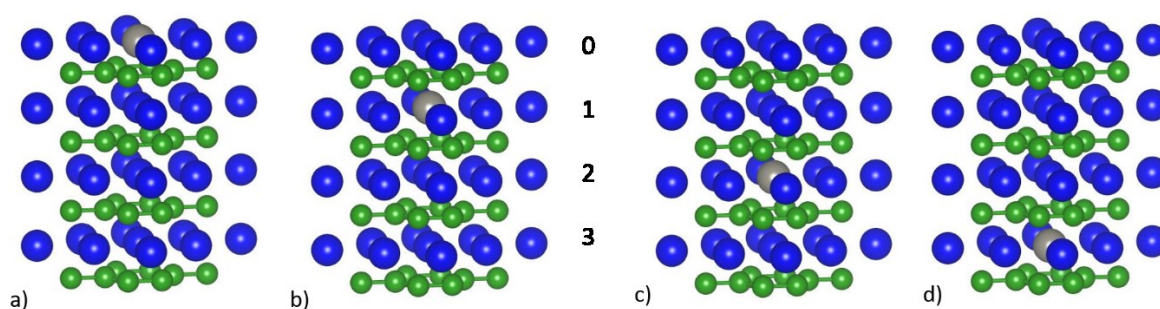
Obrázek 15: Graf závislosti povrchové energie pro (001) ukončeného borem (modře) nebo molybdenem (červeně) na chemickém potenciálu Mo.

3.4 Poloha dopantu

Dalším krokem bylo zjistit, zda dopanty segregují na povrch materiálu. Vhodnou termodynamickou veličinou pro popis tohoto procesu je formační energie možných defektů. Velikost atomů vybraných dopantů je srovnatelná s velikostí atomu Mo, což zvyšuje pravděpodobnost, že se dopant zabuduje do krystalové struktury jako substituční defekt. Výpočty tedy byla ověřena energetická náročnost substituce atomu Mo na povrchu i v různých hloubkách pod povrchem. K těmto a dalším výpočtům byla využita supercela s rozměry $2 \times 2 \times 4$ primitivních cel a s tloušťkou vakua více než 14 \AA . Použitá cela byla asymetrická, tzn. měla jeden povrch zakončený borem a druhý molybdenem. Byly vypočítány celkové energie systému bez dopantu a poté postupně s jedním atomem Mo nahrazeným atomem W v jednotlivých vrstvách. Cela se tedy skládala z 15 atomů Mo, 32 atomů B a jednoho atomu W. Wolfram byl zvolen, protože z testovaných dopantů je molybdenu nejbližší jak velikostí, tak elektronovou strukturou. Wolfram by tedy neměl příliš narušovat rovnovážné délky vazeb krystalu, což by zvyšovalo energetickou náročnost substituce v krystalové mřížce. Ze získaných hodnot byla vypočítána formační energie defektu podle rovnice

$$E_{\text{Form}} = E_{\text{slab s defektem}} - E_{\text{slab bez defektu}} - \mu_{\text{W}} + \mu_{\text{Mo}} \quad (29).$$

Jako referenční stav chemického potenciálu W μ_{W} byla vzata energie jednoho atomu v BCC krystalu kovového wolframu.



Obrázek 16: Struktury supercel použité při výpočtech formační energie substitučního defektu pro zjištění energeticky nejvýhodnější polohy; a) defekt na povrchu b) defekt ve vrstvě pod povrchem c) defekt ve vnitřní vrstvě d) defekt ve vrstvě pod borofenovým povrchem.

Tabulka 2: Celkové a formační energie substitučních defektů v různých vzdálenostech od kovového povrchu v krystalu MoB₂

	E_{Tot} (eV)	E_{form} (eV)	E_{form} (kJ/mol)
Bez defektu	-296.965	0.000	0.000
Defekt na povrchu (0)	-298.300	0.398	38.401
Defekt pod povrchem Mo (1)	-297.841	0.857	82.688
Defekt ve vnitřní vrstvě (2)	-297.803	0.895	86.354
Defekt pod povrchem B (3)	-298.105	0.593	57.216

Vypočítané energie ukazují, že pro atom dopantu je energeticky nejvýhodnější zabudovat se do povrchové Mo vrstvy krystalu. Díky tomu je možné povrch dopovat. Další výpočty vycházejí z předpokladu, že výsledky získané pro wolfram se dají aplikovat i na další testované dopanty.

3.5 Adsorpce vodíku

Jak již bylo vysvětleno, vhodnost katalyzátoru HER se posuzuje pomocí změny Gibbsovy volné adsorpční energie ΔG_{H^*} . Tato energie se vypočítá z rovnic 6 a 7

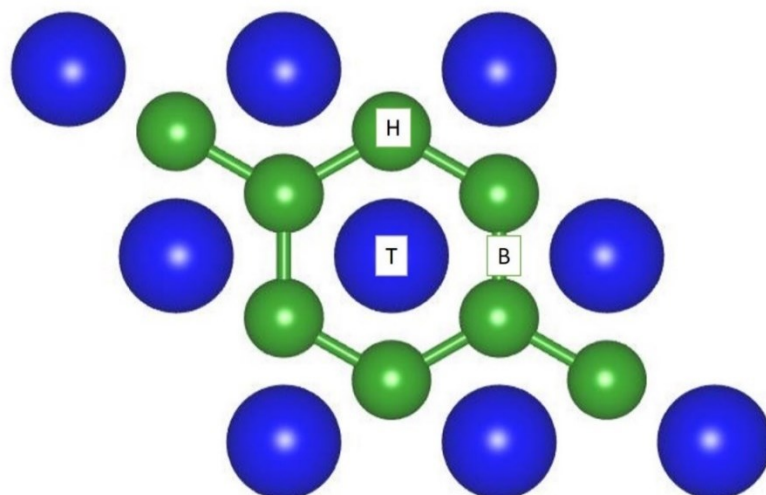
$$\Delta G_{H^*} = \Delta E_{H^*} + \Delta ZPE - T\Delta S_{H^*}$$
$$\Delta E_{H^*} = E_{\text{slab}+H^*} + E_{\text{slab}} + \frac{1}{2}E_{H_2}$$

poprvé prezentovaných v kapitole 2.2.1.

Výsledky výpočtů cely bez adsorbovaného vodíku na povrchu a cely s vodíkem navázaným na aktivním místě na povrchu jsou hodnoty celkové energie E_{slab} a $E_{\text{slab}+H^*}$. E_{H_2} odpovídá celkové energii izolované molekuly vodíku a hodnoty ΔZPE (změna energie nulových kmitů adsorbovaného vodíku) a ΔS_{H^*} (změna entropie vodíku při adsorpci na povrch) byly získány z publikací. $\Delta ZPE = -0.040$ eV byla vypočítána Nørskov *et al.*²⁴ a $\Delta S_{H^*}^\circ = 1.3544 \cdot 10^{-3}$ eV·K⁻¹ byla získána z tabulek Národního institutu standardů a technologií USA⁵⁷. To znamená, že celková korekce adsorpční energie ΔE_{H^*} při přepočtu na Gibbsovu volnou adsorpční energii ΔG_{H^*} je 0.243 eV.

Ze symetrie povrchu MoB₂ (0001) ukončeném Mo vyplývají 3 typy aktivních míst (obrázek 16), a to: nad atomem (top; T), nad Mo-Mo vazbou (bond; B) a mezi třemi atomy kovu (hollow; H). Tato místa byla použita jako výchozí body pro výpočty vazebné energie vodíku a ΔG_{H^*} . V průběhu výpočtu, ale došlo ke strukturní optimalizaci, takže výsledné energie odpovídají energeticky nejvýhodnější poloze atomu vodíku v blízkosti těchto aktivních míst. Při výpočtech dopovaných povrchů byl vždy zaměněn středový atom Mo, tak aby místo T leželo nad atomem dopantu. Použitím supercely 2×2×4 znamenala tato záměna substituci 25 % povrchových atomů Mo. Celkově měla cela stechiometrii Mo_{0.94}B₂Mo_{0.06} a byla tvořena 15 atomy Mo, 32 atomy B a 1 atomem substituentu.

V těchto prvotních výpočtech se předpokládalo, že defekt ovlivní jen své bezprostřední okolí a aktivní místa přímo nesousedící s defektem zůstanou beze změny. Jako možné dopanty byly počítány prvky Cr, Ta, W a Re, které sousedí s molybdenem v periodické tabulce prvků.



Obrázek 17: Aktivní místa na MoB₂ (001); top (T), bond (B) a hollow (H). Mo – modře, B – zeleně, přičemž atomy Mo tvoří povrch a atomy B jsou v nižší vrstvě ve vzdálenosti $c/2$.

Tabulka 3: Vypočtené energie a vzdálenost vodíku od povrchu katalyzátoru pro jednotlivé dopanty a aktivní místa při nasycení $\theta_{H^+} = 25\%$; všechny vyobrazené energie jsou v eV.

středový atom	akt. místo	E_{slab}	$E_{(\text{H}^*)}$	vzdálenost od povrchu (Å)	$\Delta E_{(\text{H}^*)}$	$\Delta G_{(\text{H}^*)}$	$\Delta G_{(\text{H}^*)}$ ref.
Mo	T	-296.81	-300.63	1.74	-0.25	-0.01	-0.10 ¹⁹
	B		-301.01	1.29	-0.62	-0.38	-0.42 ¹⁹
	H		-301.10	1.14	-0.72	-0.47	-0.52 ¹⁹
Cr	T	-296.47	-299.63	1.62	0.41	0.65	
	B		-299.96	1.34	0.08	0.32	
	H		-300.12	1.28	-0.08	0.16	
Ta	T	-298.31	-301.88	1.79	0.01	0.25	
	B		-302.60	1.24	-0.71	-0.47	
	H		-302.57	1.09	-0.69	-0.44	
W	T	-298.13	-302.15	1.74	-0.44	-0.20	
	B		-302.36	1.30	-0.66	-0.42	
	H		-302.42	1.14	-0.72	-0.47	
Re	T	-297.37	-301.33	1.68	-0.39	-0.14	
	B		-301.41	1.34	-0.47	-0.22	
	H		-301.30	1.17	-0.36	-0.12	

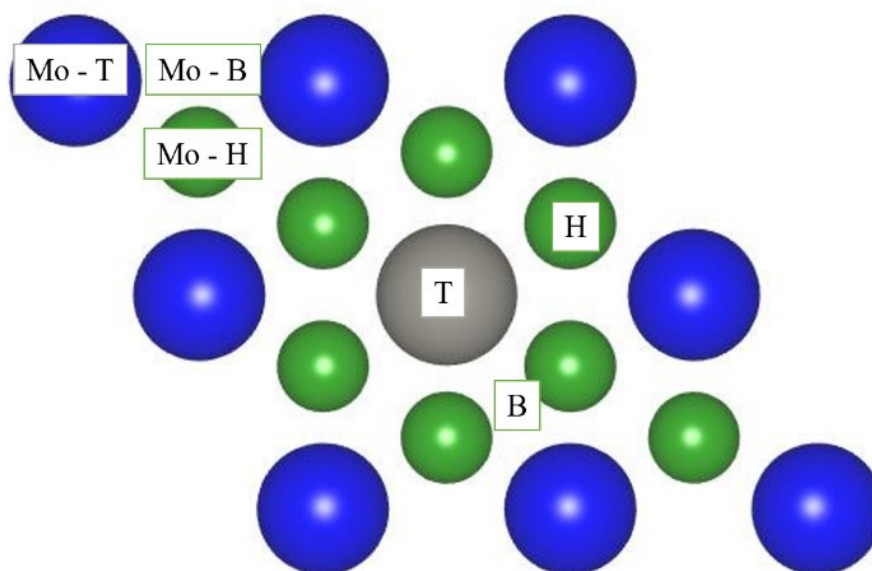
Pro vytvoření spolehlivé analýzy není vzorek čtyř dopantů, bohužel, dostatečný, přesto se dá pozorovat, že hodnota ΔG_{H^*} klesá ve skupině s rostoucím atomovým číslem dopantu. V periodě se $|\Delta G_{H^*}|$ s rostoucím atomovým číslem blíží 0. Studie od Li *et al.*⁵⁸ zabývající se elektrokatalytickou aktivitou diboridů IV-VIII.B skupiny naznačuje vylepšení této aktivity s rostoucím číslem skupiny. Tento efekt se projevil i na dopantech Ta, W a Re.

S výjimkou povrchu dopovaném Re má na všech površích nejnižší energii, nebo energii velice blízkou nejnižší energii, aktivní místo H. To je pravděpodobně způsobené kombinovaným efektem 3 blízkých atomů kovu, které stabilizují adsorbovaný vodík. Naopak nejvyšší energii, v průměru o 0.4 eV má aktivní místo T. Jediný povrch, který se tomuto výrazně vymyká je právě dopovaný Re. Na tomto povrchu dochází ke změně pořadí aktivních míst, kdy nejvýhodnější je místo B, a přiblížení hodnot ΔG_{H^*} všech aktivních míst k sobě. Tato změna oproti ostatním testovaným prvkům může být dána právě polohou v tabulce jak naznačuje Li *et al.*⁵⁸

Všechny hodnoty Gibbsovy energie v tabulce 3 byly počítány při procentuálním pokrytí vodíkem $\theta_{H^*} = 25\%$ a pro vyšší pokrytí tyto energie s největší pravděpodobností porostou, jak bylo spočítáno Jothi *et al.*¹⁹ a Chen *et al.*²¹ Pro MoB_2 bez defektu se vypočtené hodnoty dobře shodují s hodnotami vypočtenými Jothi *et al.*¹⁹ a nad atomem Mo (T) se Gibbsova energie velmi blíží nule, což značí vysokou katalytickou aktivitu této polohy. Nicméně aktivní místo H váže vodík mnohem silněji, a proto se na něj bude vodík vázat preferenčně. Dokud tedy nedojde k nasycení polohy H ($\theta_{H^*} = 100\%$) není pro vodík energeticky výhodné vázat se na katalyticky aktivnější místo T. Toto snižuje celkovou účinnost katalyzátoru a je možné, že při tak vysokém nasycení bude ΔG_{H^*} ze sterických důvodů výrazně vyšší. Nabízí se využití dopantu, který by zvýšil katalytickou aktivitu místa B nebo H a tím i celkovou účinnost. Takovým dopantem by mohlo být Re, jehož Gibbsovy energie se na všech aktivních místech pohybují relativně blízko nuly a při vyšším nasycení by se jí mohly ještě přiblížit.

3.6 Pokrytí vodíkem

Jak již bylo řečeno, hodnoty Gibbsovy adsorpční energie se mění spolu s množstvím adsorbovaných atomů na povrchu, což by mohlo zlepšit katalytickou aktivitu katalyzátoru. Tato změna je způsobena adsorpcí do méně výhodných aktivních míst (s ΔG_{H^*} blíže nule) a také vzájemným odpuzováním vodíkových atomů adsorbovaných na povrchu. Aby bylo možné tuto hypotézu ověřit, bylo nejprve zapotřebí vypočítat hodnoty ΔG_{H^*} aktivních míst ve větší vzdálenosti od defektu na povrchu. Pro tyto výpočty byl vybrán pouze povrch dopovaný Re, který se podle dřívějších výpočtů zdál být nejvhodnějším kandidátem. Vypočtené hodnoty ΔG_{H^*} byly srovnány s hodnotami vypočtenými pro povrch bez defektu. Podle těchto výsledků byly postupně zaplňovány jednotlivá aktivní místa. Během těchto výpočtů došlo k další relaxaci povrchu, protože adsorpce atomů H narušila symetrii celý simulující povrch. Proto bylo nutné hodnoty ΔG_{H^*} přepočítat na nově relaxovaný čistý povrch získaný odebráním atomů vodíku a následnou relaxací. Vypočtené hodnoty jsou v tabulce 4.



Obrázek 18: Schéma aktivních míst, které vychází ze symetrie povrchu se substitučním defektem

Tabulka 4: Hodnoty Gibbsovy energie v eV pro aktivní místa na povrchu (001) se substitučním defektem Re. Hodnoty označené jako „před“ jsou hodnoty prezentované v tabulce 3 vypočtené před další relaxací povrchu. Hodnoty označené „po“ jsou hodnoty získané po úplné relaxaci. Dále je přidáno srovnání s hodnotami vypočtenými pro čistý povrch.

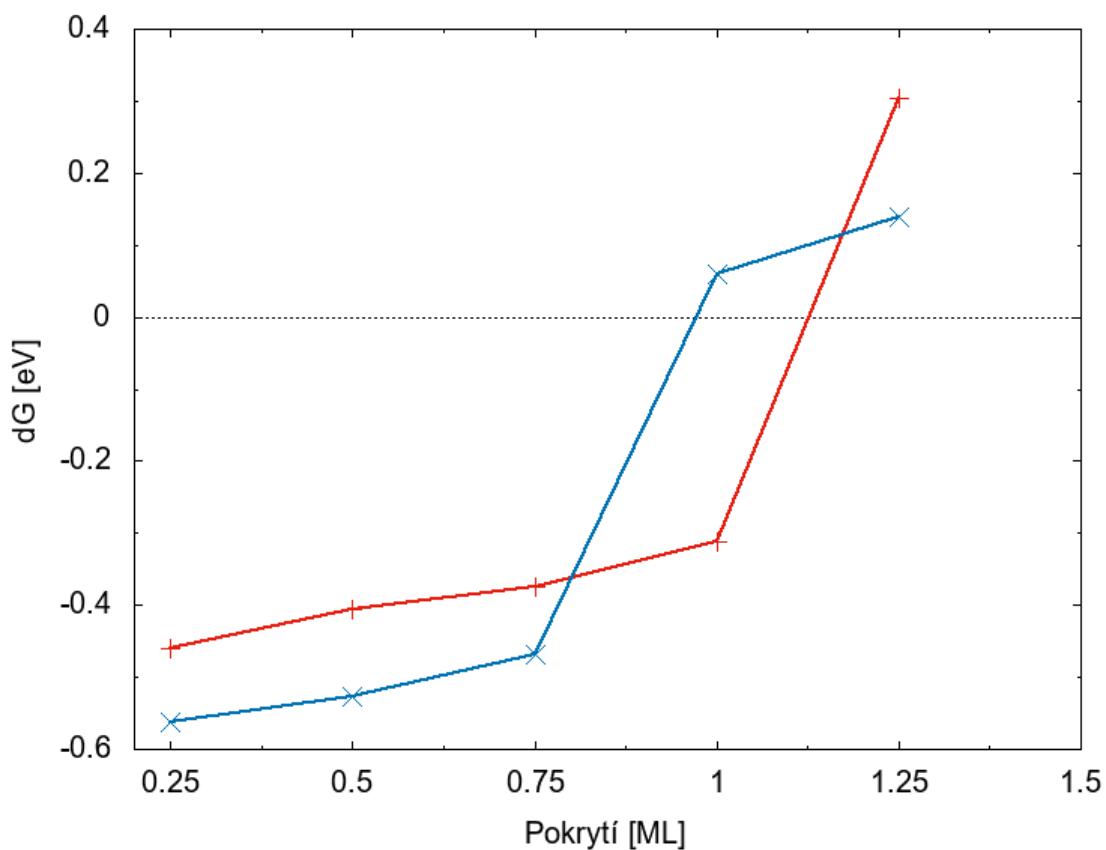
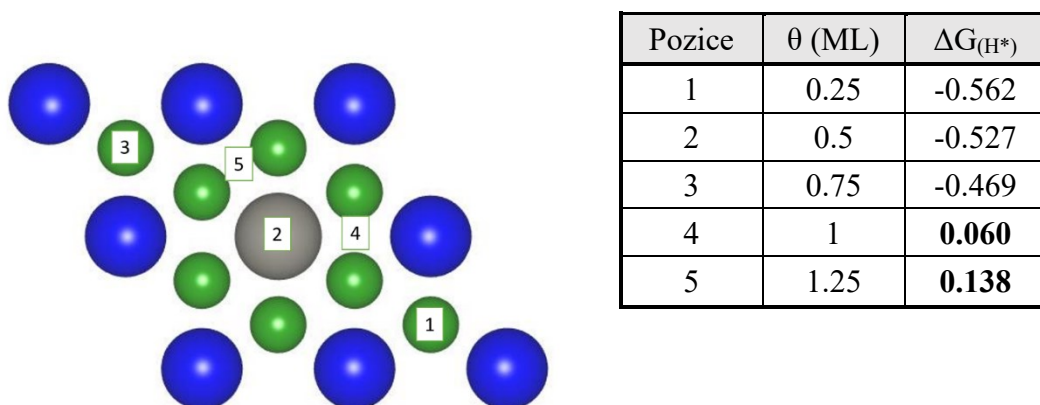
Re	$\Delta G_{(H^*)}$ před	$\Delta G_{(H^*)}$ po	$\Delta G_{(H^*)}$ čistý	$\Delta G_{(H^*)}$ rozdíl
T	-0.14	-0.55	-	-
B	-0.22	-0.45	-	-
H	-0.12	-0.48	-	-
Mo – T	0.27	-0.10	-0.005	-0.099
Mo – B	-0.23	-0.44	-0.381	-0.055
Mo – H	-0.27	-0.56	-0.473	-0.089

Ze získaných výsledků vyplývá, že defekt výrazně nemění volné adsorpční entalpie na aktivních místech, které s defektem přímo nesousedí. Relaxace povrchu navíc změnila pořadí zaplňování aktivních míst oproti situaci prezentované v tabulce 3.

Dalším krokem bylo postupné zaplňování jednotlivých aktivních míst, podle dříve vypočtených adsorpčních energií. Rovněž byly vypočteny adsorpční energie pro povrch MoB₂ bez dopantu, které slouží jako reference pro studium změny způsobené přidáním defektu na povrch. Pokrytí je uvedeno v monovrstvách (Monolayer; ML). Monovrstva je definována jako podíl množství adsorbovaných atomů vodíku na povrchu a množství kovových atomů v povrchové vrstvě supercely

$$\theta_{H^*} = \frac{n_{H^*}}{n_{kov}} \quad (30).$$

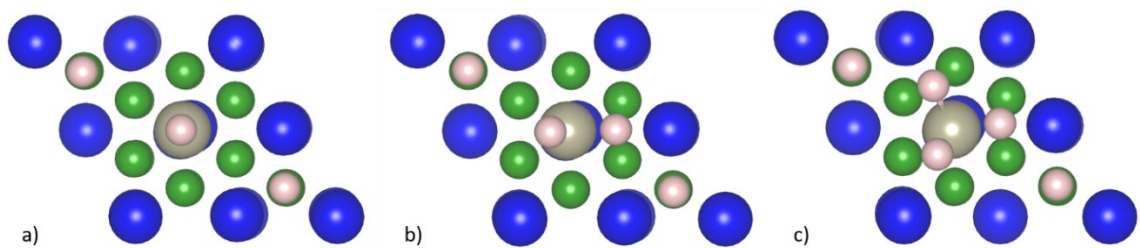
Tabulka 5: Vypočtené adsorpční Gibbsovy energie pro povrch s Re jako substitučním defektem, v závislosti na pokrytí vodíkem. Výchozí pozice vodíkových atomů pro povrch s defektem jsou zobrazeny na obrázku vlevo. Tučně jsou vyznačeny hodnoty $\Delta G_{(H^*)}$ blízko nule.



Obrázek 19: Graf závislosti ΔG_{H^*} na pokrytí povrchu adsorbovanými atomy vodíku. Fialově je znázorněn MoB_2 (001) bez defektu a zeleně je znázorněn povrch MoB_2 (001) dopovaný Re.

Při zaplňování první monovrstvy jsou adsorbované atomy dostatečně daleko od sebe a neodpužují se. To má za důsledek malé zvyšování energie při adsorpci dalšího vodíku. Po zaplnění nejvýhodnějších míst se začnou atomy vodíku adsorbovat na aktivní

místa blíže k sobě, což má za důsledek strmý růst energie způsobený vzájemným odpuzováním atomů. Pro čistý povrch toto nastává až po zaplnění celé jedné monovrstvy, protože tehdy dojde k nasycení aktivních míst H. U dopovaného povrchu, ale došlo ke změně pořadí při zaplňování jednotlivých aktivních míst a mezi prvními se atom vodíku adsorbuje do polohy T nad atom Re (obrázek 20a). To má za důsledek dřívější vzrůst energie kvůli odpuzování vodíku v poloze T a dalšího adsorbovaného vodíku (na obrázku 13 značený „4“) a hodnoty ΔG_{H^*} se začínají pohybovat velice blízko nule. Navíc při adsorpci dalšího vodíku od pokrytí 1 ML (obrázek 20b) dojde k energeticky výhodné reorganizaci adsorbovaných atomů, což zpomaluje další růst energie a udržuje hodnoty ΔG_{H^*} blízko nule.



Obrázek 20: Polohy adsorbovaných atomů vodíku na povrchu při a) $\theta_{H^*} = 0.75$ ML, b) $\theta_{H^*} = 1$ ML a c) $\theta_{H^*} = 1.25$ ML

4. Závěr

Cílem této bakalářské práce, bylo prozkoumat povrchové vlastnosti a elektrokatalytickou aktivitu MoB_2 dopovaného přechodnými kovy. Jako dopanty byly vybrány Cr, Ta, W a Re. Látka byla zkoumána teoretickými výpočty v programu VASP, který využívá teorii funkcionálu hustoty. Pro všechny výpočty byl využit nelokální funkcionál vdW-DF2, ten by měl dobře popisovat slabé vazebné a disperzní síly.

Byla vypočítána povrchová energie MoB_2 pro povrchy (0001) zakončené buď molybdenem nebo borem a byla zobrazena závislost povrchové energie pro tyto zakončení na chemickém potenciálu molybdenu. Bylo zjištěno, že, v intervalu chemického potenciálu ohraničeném chemickými potenciály čistých prvků Mo a B, je v 80 % stabilnější povrch ukončený molybdenem. Je tedy pravděpodobné, že se bude na reálném vzorku tento povrch vyskytovat a bude přístupný dopaci.

Dále byly studovány formační energie substitučních defektů v MoB_2 . Při těchto výpočtech se vycházelo z předpokladu, že nejvýhodnějším defektem bude nahrazení atomu Mo díky podobné velikosti atomu Mo s testovanými dopanty. Byly počítány formační energie pro defekty na povrchu a v nižších vrstvách. Bylo zjištěno, že nejnižší energii má dopant na povrchu, kde dochází k nejmenšímu narušení struktury krystalu. Dá se tedy očekávat, že dopanty budou segregovat na povrch materiálu, což jim umožní ovlivnit elektrokatalytickou aktivitu materiálu.

Elektrokatalytická aktivita jednotlivých povrchů byla posuzována výpočty ΔG_{H^*} , která je považována za dobrý marker pro elektrokatalytickou aktivitu katalyzátoru pro reakci vývoje vodíku. Výsledky pro čistý povrch MoB_2 bez defektu nasvědčují tomu, že nejstabilnější adsorpční místo je pro vodík místo hollow (H), mezi třemi atomy kovu, poté místo bridge (B), nad vazbou mezi dvěma atomy kovu, a nejméně stabilní je místo top (T), přímo nad atomem kovu. Z tohoto důvodu se při adsorpci většího množství atomů vodíku budou do jedné monovrstvy zaplňovat místa H a nad jednu monovrstvu místa T. Na místo B se vodík neadsorbují z důvodu velkého odpuzování mezi místy H a B. Z testovaných dopantů jedině Re svým působením změnilo charakter povrchové adsorpce vodíku – nejstabilnější aktivní místo na povrchu se z hollow změnilo na bridge. Díky tomu se při adsorpci většího počtu atomů vodíku, nebude povrch pokrývat rovnoměrně. To má za důsledek přiblížení atomů vodíku a jejich větší odpuzování, díky čemuž hodnota ΔG_{H^*} s pokrytím stoupá.

Na závěr byla vyšetřena závislost mezi ΔG_{H^*} a pokrytím vodíkem pro čistý povrch a povrch dopovaný Re. Výsledky potvrzují, že nesymetrickým zaplňováním povrchu se ΔG_{H^*} přiblíží k nule dříve než u povrchu bez defektu. Navíc díky podobnosti energií jednotlivých aktivních míst v okolí atomu Re je při vyšším nasycení možná reorganizace adsorbovaných atomů vodíku, což zpomaluje růst ΔG_{H^*} . Výsledky prezentované v této práci ukazují, že dopace Re by měla zlepšit aktivitu v režimu vysokého pokrytí.

Nabízí se pokračovat s výpočty dalších dopantů, které by mohly ukázat systematickou závislost mezi prvkem dopantu a ΔG_{H^*} . Toto by mohlo pomoci lepšímu porozumění mechanismu působení dopantů na elektrokatalytickou aktivitu MoB₂.

5. Summary

The aim of this bachelor thesis was to study surface properties and electrocatalytic activity of MoB₂ doped by transition metals. Cr, Ta, W and Re were selected as dopants. The substance was studied by means of theoretical calculations in the VASP software, which employs the density functional theory. Nonlocal functional vdW-DF2 was used for all the calculations, as it should accurately describe weak bonding and dispersion forces. Firstly, the surface energy of MoB₂ surface (0001) was calculated for both possible terminations, by molybdenum and boron. The calculated energies were plotted as functions of the chemical potential of molybdenum. The results show that in the interval within the chemical potentials of pure Mo and B, the more energetically stable surface is terminated by Mo atoms in 80% of the cases. This termination is therefore likely to appear on a real sample and to be accessible to doping.

The formation energies of the substitutional defects in MoB₂ were studied next. These calculations were based on the assumption that the substitution of the Mo atom would be the most favourable defect, as the atomic size of Mo is similar to the of studied dopants. The formation energies of substitutional defects on the surface and in various lower layers were then calculated. According to the results, the defect on the surface has the lowest formation energy out of all the tested positions, which presumably happens because there is the lowest disruption of crystalline structure on the surface. It can be expected that dopants will segregate on the surface and will affect electrocatalytic activity of the material.

Electrocatalytic activity was evaluated by calculations of ΔG_{H^*} , which is considered to be a good marker of electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction. The results for the pristine surface of MoB₂ suggest that the most stable adsorption site for hydrogen is the hollow site (H), between three metal atoms, then bridge site (B), above the bond between two metal atoms, and the position on top of the metal atom (T) is the least stable. For this reason, the first monolayer consists of hydrogen atoms adsorbed on hollow sites, and the second one starts to build up on top sites, which are most catalytically active. Bridge sites are not filled because of the high repulsion between hollow and bridge sites. Out of all the tested dopants, only Re changed the order of adsorption sites – the most stable site shifted from hollow to bridge. Thanks to this shift, hydrogen atoms do not adsorb equally on the surface. This results in a smaller distance

between the hydrogens, which means that the repulsion forces will be higher. It is because of this that ΔG_{H^*} rises with hydrogen coverage.

Lastly, the relation between ΔG_{H^*} and hydrogen coverage was studied for pristine and Re doped surfaces. The calculations confirm that asymmetric surface covering results in the earlier approaching of ΔG_{H^*} to zero in comparison to pristine surface. Moreover, it is possible for adsorbed hydrogen atoms to rearrange themselves when coverage rises thanks to the similar adsorption energies of active sites close to Re. This rearrangement effectively slows down the rise of ΔG_{H^*} and keeps it close to zero. The results presented in this work show that rhenium doping of the surface of MoB_2 has the potential to improve its activity in high coverage regime.

Further research could be focused on the calculations of other dopants, which might possibly discover the systematic relation between the dopant's element and ΔG_{H^*} . This could bring more insight into the mechanism in which the dopant affects the electrocatalytic activity of MoB_2 .

6. Seznam literatury

1. Kaul, A. B. Graphene and two-dimensional layered materials for device applications. in *2013 13th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 2013)* 1–4 (IEEE, 2013). doi:10.1109/NANO.2013.6720961
2. Vajeeston, P., Ravindran, P., Ravi, C. & Asokamani, R. Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB₂-type transition-metal diborides. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **63**, 1–12 (2001).
3. Castaing, J. & Costa, P. Properties and Uses of Diborides. in *Boron and Refractory Borides* 390–412 (Springer Berlin Heidelberg, 1977). doi:10.1007/978-3-642-66620-9_22
4. Lundstrom, T. Structure, Defects and Properties of some Refractory Borides. *Pure Appl. Chem.* **57**, 1383–1390 (1985).
5. Post, B., Glaser, F. W. & Moskowitz, D. Transition metal diborides. *Acta Metall.* **2**, 20–25 (1954).
6. Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E., Talmy, I. G. & Zaykoski, J. A. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium. *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 1347–1364 (2007).
7. Matkovich, V. I. *Boron and Refractory Borides*. (Springer Berlin Heidelberg, 1977). doi:10.1007/978-3-642-66620-9
8. Munro, R. G. Material properties of titanium diboride. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **105**, 709 (2000).
9. Jones, M. E. & Marsh, R. E. The Preparation and Structure of Magnesium Boride, MgB₂. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1434–1436 (1954).
10. Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y. & Akimitsu, J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature* **410**, 63–64 (2001).
11. Prudilová, B. *et al.* Surface termination of MgB₂ unveiled by a combination of adsorption experiments and theoretical calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 7313–7320 (2019).
12. Moshchalkov, V. *et al.* Type-1.5 superconductivity. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 117001 (2009).
13. Braccini, V., Nardelli, D., Penco, R. & Grasso, G. Development of ex situ processed MgB₂ wires and their applications to magnets. *Phys. C Supercond. its Appl.* **456**, 209–217 (2007).

14. Del Rosso, A. World-record current in the MgB₂ superconductor. *CERN Bulletin* (2014). Dostupné z: <http://cds.cern.ch/journal/CERNBulletin/2014/16/NewsArticles/1693853>. (Viděno: 20. únor 2020)
15. Koch, E. C., Hahma, A., Weiser, V., Roth, E. & Knapp, S. Metal-fluorocarbon pyrolants. XIII: High performance infrared decoy flare compositions based on MgB₂ and Mg₂Si and polytetrafluoroethylene/Viton®. *Propellants, Explos. Pyrotech.* **37**, 432–438 (2012).
16. Sciti, D., Silvestroni, L., Monteverde, F., Vinci, A. & Zoli, L. Introduction to H2020 project C³ HARME – next generation ceramic composites for combustion harsh environment and space. *Adv. Appl. Ceram.* **117**, s70–s75 (2018).
17. Ritchie, R. O. The conflicts between strength and toughness. *Nat. Mater.* **10**, 817–822 (2011).
18. Galizia, P., Failla, S., Zoli, L. & Sciti, D. Tough salami-inspired Cf/ZrB₂ UHTCMCs produced by electrophoretic deposition. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 403–409 (2018).
19. Jothi, P. R., Zhang, Y., Scheifers, J. P., Park, H. & Fokwa, B. P. T. Molybdenum diboride nanoparticles as a highly efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Sustain. Energy Fuels* **1**, 1928–1934 (2017).
20. Guo, F. *et al.* A class of metal diboride electrocatalysts synthesized by a molten salt-assisted reaction for the hydrogen evolution reaction. *Chem. Commun.* **55**, 8627–8630 (2019).
21. Chen, Y. *et al.* Highly Active, Nonprecious Electrocatalyst Comprising Borophene Subunits for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 12370–12373 (2017).
22. Paets van Troostwijk, A. & Deiman, J. R. Sur Une Manière de Décomposer l'Eau En Air Inflammable et En Air Vital. *Obs. Phys* 369–384 (1789).
23. Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K. & Turek, T. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 3. Industrial Applications. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (2011). doi:10.1002/14356007.o05_o03
24. Nørskov, J. K. *et al.* Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution. *J. Electrochem. Soc.* **152**, J23 (2005).
25. Hinnemann, B. *et al.* Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5308–5309 (2005).
26. Ho Lee, C. & Uck Lee, S. Theoretical Basis of Electrocatalysis. in *Electrocatalysts*

- for Fuel Cells and Hydrogen Evolution - Theory to Design* (IntechOpen, 2018). doi:10.5772/intechopen.77109
27. Zheng, Y., Jiao, Y., Jaroniec, M. & Qiao, S. Z. Advancing the electrochemistry of the hydrogen- Evolution reaction through combining experiment. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 52–65 (2015).
 28. Vetter, K. J. Electrochemical Thermodynamics. in *Electrochemical Kinetics* 1–103 (Elsevier, 1967). doi:10.1016/B978-1-4832-2936-2.50005-6
 29. Balandin, A. A. The Nature of Active Centers and the Kinetics of Catalytic Dehydrogenation. *Adv. Catal.* **10**, 96–129 (1958).
 30. Meng, H. *et al.* Self-Supported Ternary Ni-S-Se Nanorod Arrays as Highly Active Electrocatalyst for Hydrogen Generation in Both Acidic and Basic Media: Experimental Investigation and DFT Calculation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 2430–2441 (2018).
 31. Sholl, D. S. & Steckel, J. A. *Density Functional Theory*. (John Wiley & Sons, Inc., 2009). doi:10.1002/9780470447710
 32. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* (1964). doi:10.1103/PhysRev.136.B864
 33. Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **389**, 457–484 (1927).
 34. Amusia, M. Y., Msezane, A. Z. & Shaginyan, V. R. Density Functional Theory versus the Hartree Fock Method: Comparative Assessment. (2003). doi:10.1238/Physica.Regular.068aC0133
 35. Groß, A. *Theoretical Surface Science. Theoretical Surface Science* (2009). doi:10.1007/978-3-540-68969-0
 36. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* (1965). doi:10.1103/PhysRev.140.A1133
 37. The Nobel Prize in Chemistry 1998. Dostupné z: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/summary/>. (Viděno: 29. únor 2020)
 38. Argaman, N. & Makov, G. Density functional theory: An introduction. *Am. J. Phys.* **68**, 69–79 (2000).
 39. Leach, A. R. Advanced ab initio methods, Density Functional Theory and Solid-state Quantum Mechanics. in *Molecular Modelling Principles and Applications* 126–137 (Pearson Prentice Hall, 2001).

40. Leszczynski, J. *Handbook of computational chemistry. Handbook of Computational Chemistry* (2012). doi:10.1007/978-94-007-0711-5
41. Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D. C. & Lundqvist, B. I. *Van der Waals Density Functional for General Geometries*. (2004).
42. Hellmann, H. A new approximation method in the problem of many electrons. *The Journal of Chemical Physics* **3**, 61 (1935).
43. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. & Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045–1097 (1992).
44. Setyawan, W. & Curtarolo, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Comput. Mater. Sci.* **49**, 299–312 (2010).
45. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* (1993). doi:10.1103/PhysRevB.47.558
46. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* (1994). doi:10.1103/PhysRevB.49.14251
47. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* (1996). doi:10.1016/0927-0256(96)00008-0
48. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* (1996). doi:10.1103/PhysRevB.54.11169
49. Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (1999).
50. Klimeš, J., Bowler, D. R. & Michaelides, A. Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 022201 (2010).
51. Klimeš, J., Bowler, D. R. & Michaelides, A. Van der Waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B* **83**, 195131 (2011).
52. Dahlqvist, M., Jansson, U. & Rosen, J. Influence of boron vacancies on phase stability, bonding and structure of MB₂ (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) with AlB₂ type structure. *J. Phys. Condens. Matter* **27**, (2015).
53. Tao, Q. *et al.* Enhanced Vickers hardness by quasi-3D boron network in MoB₂. *RSC Adv.* **3**, 18317–18322 (2013).
54. Kudaka, K., Iizumi, K., Sasaki, T. & Okada, S. Mechanochemical synthesis of

- MoB₂ and Mo₂B₅. *J. Alloys Compd.* **315**, 104–107 (2001).
55. Klesnar, H., Aselage, T. L., Morosin, B., Kwei, G. H. & Lawson, A. C. The diboride compounds of molybdenum: MoB_{2-x} and Mo₂B_{5-y}. *J. Alloys Compd.* **241**, 180–186 (1996).
 56. Rudy, E., Benesovsky, F. & Toth, L. Untersuchung der dreistoffsysteme der Va-metalle und VIa-metalle Mit Bor und kohlenstoff. *Zeitschrift für Met.* **54**, 345–353 (1963).
 57. Franck, E. U., Cox, J. D., Wagman, D. D. & Medvedev, V. A. CODATA - Key Values for Thermodynamics, aus der Reihe: CODATA, Series on Thermodynamic Properties. in *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **94**, 93–93 (1990).
 58. Li, Q. *et al.* Revealing Activity Trends of Metal Diborides Toward pH-Universal Hydrogen Evolution Electrocatalysts with Pt-Like Activity. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1–8 (2019).