



Bimetalik CuPt Nanoparçacıkların Stabilitesi, Yapısal ve Elektronik Özellikleri

Mikail Aslan*

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Gaziantep Üniversitesi, 27310, Şehitkâmil, Gaziantep
aslanm@gantep.edu.tr ORCID: 0000-0003-0578-5049, Tel: +90 (342) 317-3904

Geliş: 31.12.2018, Kabul Tarihi: 29.04.2019

Öz

Pt temelli Nanoparçacıklar oksijen azaltma reaksiyonları, polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde metanol oksidasyonu, heterojen NO_x azaltımı ve fotokatalitik olarak hidrojen üretimi gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, bimetalik CuPt nanoparçacıkların süper bilgisayarlar kullanarak modelleme ve simülasyonu yapılmıştır. Yöntem olarak genetik algoritma tabanlı yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanılmıştır. CuPt nanoparçacıklarının stabilitesi, yapısal ve elektronik özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenildi. Ayrıca nanoparçacıkların geometrik yapıları modellendi. Geometrik yapının belirlenmesi ve değiştirilme kabiliyeti katalizör olarak tasarlanan malzemenin aktif olan yüzeyini ayarlanması için önemlidir. Elde edilen sonuçlara göre Cu elementi yapının merkezinde, Pt elementi yapının kenarında durma eğiliminde olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca Cu₃Pt₂ nanoparçacığın kısmi yoğunluk durumu ve XRD analizleri hesaplandı. İlk aşama olarak, Pt katalizör maliyetlerinin azaltılması için Pt tabanlı Cu nanoparçacıklarının alternatif olarak düşünülebileceğini öneriyoruz.

Anahtar Kelimeler: Nanoparçacıklar; DFT, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Bimetaller, Katalizörler, Genetik Algoritma

* Yazışmaların yapılacağı yazar

Giriş

Son yıllarda süper bilgisayar alanındaki hızlı gelişmeler, hesaplamalı modelleme ve simülasyonların malzeme alanında kullanım ağının genişlemesine ve yaygınlaşmasına olanak sağlamış ve bunun sonucu olarak büyük firmalar, maliyetleri azaltmak ve zaman tasarrufu sağlamak için bilgisayar üzerindeki hesaplamalara yönelmiştir. Bu hesaplamalar ile araştırmacılar ve mühendisler malzemelerin yapısal, elektronik, manyetik, optiksel ve mekanik özelliklerini atomik ölçekte inceleyebilmektedir.

Süper bilgisayar alanındaki gelişmeler malzemelerin atomik ölçekte anlaşılmasına, deneylerin yorumlanmasına ve yeni deneylerin planlanmasına yardımcı olan, istenilen özellikte malzeme tasarımının sağlanması ve henüz deneysel çalışmaların konusu olmamış fakat yeni ufuklar açabilecek malzemelerin incelenmesi için birçok metodun geliştirilmesine katkı sağlamıştır. Bu metodlardan biri de yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT). DFT yaygın olarak gaz durumundaki izole edilmiş nanotopaklar ve moleküller, nanoparçacıklar (NP), kristal yapılar, ara yüzler ve periyodik yüzeyler gibi sistemlerin incelenmesi ve özelliklerinin araştırılmasında tercih edilen hesaplamalı yöntemlerden biridir. DFT yönteminin tercih edilmesinde iki önemli etkenin varlığından söz edebiliriz. Bunlardan ilki, DFT'nin farklı alanlarda mevcut olan zorlayıcı bilimsel sorulara tatmin edici cevaplar vermesi iken diğeri de deneylerle belirlenmesi mümkün olmayan önemli bilgilerin elde edilebilmesidir (Neugebauer ve Hickel, 2013).

DFT metodu kullanılarak NP'ler üzerine yapılmış pek çok çalışma mevcuttur. Bu yöntem NP'lerin yapısal karakterizasyonunu, potansiyel birçok uygulamayı gerçekleştirecek şekilde nanometrik malzemelerinin boyutuna bağlı özelliklerini aydınlatmanın anahtarıdır.

Küçük nanopartiküllerin veya alt nanometre kümelerinin nanometrik ya da daha küçük boyuttaki geometrik yapıları, deneysel ölçümleri kompüsyonel hesaplamalarla birleştirilerek belirlenebilir (Heiles, Logsdail, Schäfer, & Johnston, 2012). Bu yöntemde, NP'lerin yapısal özelliklerini bulmak için yapının en kararlı halini gösteren küresel minimum (KM) enerjilerini hesaplamak gerekiyor. Deneysel bulguları açıklamak için sezgi ile geometrik izomerler oluşturularak NP'lerin KM enerjileri hesaplanabilir ancak büyük hacimli sistemlerde sezgi ile geometrik izomer oluşturmak çok zordur ya da güvenilmeyen ön yargılı sonuçlar doğurur. Ön yargılı sonuçlardan kurtulmak için kullanılan yaklaşımlardan biri NP'lerin en kararlı halinin bulunmasını sağlayan KM enerjilerini hesaplamak için geometrik izomerlerin oluşmasını araştıran bir algoritmanın kullanılmasıdır. KM'yi belirlemek için birçok hesaplama yöntemi mevcuttur. İstatistiksel mekanik yöntemler (Montejano-Carrizales ve Morán-López, 1990), basing hoping (Wales ve Doye, 1997) ve genetik algoritmalar (GA) (Johnston, 2003) gibi yöntemler bunlardan bazılarıdır.

NP'lerin karakteristik özelliklerini yalnızca boyutla değil aynı zamanda bileşim ve kimyasal sıralamayla ayarlamak için iki veya daha fazla metal alaşımlanması gerekir. Bunun sonucu olarak, NP'ler daha karmaşık hale gelir ve muhtemelen bu "nano-alaşım" için özel sinerjik etkilere neden olur (Ferrando, Jellinek, & Johnston, 2008). Bu karmaşıklığı üstesinden gelmek için potansiyeller geliştirilmiştir. Son yıllarda, ampirik potansiyeli kullanılarak bimetalik NP'ler incelenmiştir. Bu potansiyelle beraber GA kullanılarak KM enerjileri tahmin edildi ve deneylerle uyumlu sonuçlar elde edildi (Tran ve Johnston, 2011). Ayrıca küçük (altnanometre) bimetalik NP'lerin bağ özelliklerinin araştırılması ancak elektronik yapı yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bir diğer motivasyon ise katalitik olarak aktif değerli metallerin bir kısmını veya tamamını nispeten ucuz metallerle değiştirerek katalizör

maliyetlerini azaltmaktır. Örneğin, Pt iyi bir katalizör ve hem bilimsel araştırma hem de endüstriyel uygulamalar için kullanılan yaygın bir metaldir. Ancak Pt nadir bulunan ve pahalı olan bir metaldir. Pt metal yüklemelerini azaltmak ve potansiyel olarak katalitik etkinliğini ve kullanım verimliliğini arttırmak için, Pt' nin diğer metallerle alaşımlanması giderek artan bir ilgi ile karşılanmaktadır. Biz bu çalışmada katalizör maliyetlerinin azaltılması üzerine odaklanmamakla birlikte, NP 'lerin yapısı ve kararlılığı üzerinde alaşımlama etkilerinin incelenmesinin gelecekteki katalizör maliyetlerini düşürme çalışmalarına katkı sağlayacağı kanısındayız. Ayrıca atomik ölçekte alaşımlanmış NP 'lerle tek elementli NP 'ler karşılaştırıldığında alaşımlanmış olanların üstün kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olma potansiyeli gösterebilmesi bu yapılarla ilgili çalışmaları artırmıştır.

Geciş metalleri arasında Pt temelli NP 'ler yoğun araştırmaların odağı olmuştur. Pt bazlı NP 'ler önemli ve etkili katalizörlerdir. Oksijen azaltma reaksiyonları (ORR) polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinde (PEMFCs)(Choi vd., 2013), metanol oksidasyonu(Li, Luo, Peng, Wang ve Yu, 2018), heterojen NO_x azaltımı(Lindholm, Currier, Fridell, Yezerets, & Olsson, 2007) ve fotokatalitik olarak hidrojen üretimi(Du, Knowles, & Eisenberg, 2008) gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle Pt elementinin farklı metallerle karışımlanması, spesifik reaksiyonların reaktivitesini artırabilirken daha düşük Pt yüklerinin kullanılması nedeniyle de üretim maliyetlerini düşürür(Tao vdl, 2008). Örneğin, CO ve O₂ emilim reaksiyonu için, birçok ikinci metal (Ru, Fe, Co, Ni, ve Cu) Pt ye eklenmiştir(Du vd., 2008; C. Li vd., 2018; Tian vd., 2018). Ping ve arkadaşları(Fang vd., 2011) Pt atomlarını AuPd çekirdek kabuğu NP 'leri üzerine kümelenendirerek, formik asit elektrooksidasyonu için olağan dışı yüksek aktivite olduğu sonucuna vardılar. John ve arkadaşları(York, Llobet, Cramer, & Tolman, 2007) CuPd ve CuPt bimetalik komplekslerin

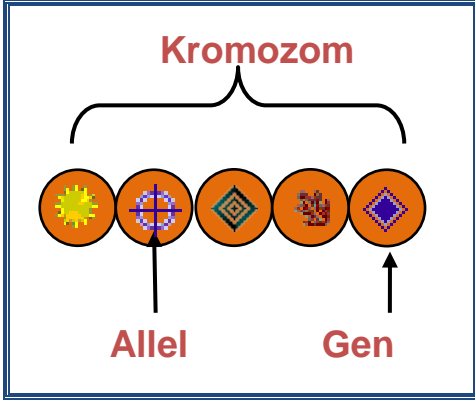
üretilmesini başararak Raman, UV ve MNR spektroskopik analizlerini yaptılar. Fengjiao ve arkadaşları(Yu vd., 2014) sudan hidrojen elde etmek için ürettikleri CuPt nanorodlarını kullandılar. Monica ve arkadaşları(Assumpção vd., 2014) amonyak yakıt hücresi (DAFC) performansını anot PtIr /C elektrokatalistleri kullanılarak araştırdılar. PtIr/C (50:50) kullanılarak en yüksek akım yoğunluğu ve açık devre voltajı elde edildi.

Biz bu makelede, Cu ile Pt elementlerinin alaşımlanması ile NP' nin stabilitesinde, yapısında ve elektronik özelliklerinde değişiklikleri genetik algoritma tabanlı yoğunluk fonksiyon metodu kullanılarak yorumlayacağız. Elde ettiğimiz verileri topolojik yapı, yoğunluk enerjisi, bağlanma enerjisi, karıştırma enerjisi ve ikinci sonlu fark enerjisi ile analiz edeceğiz.

Yöntem

GA yöntemi birçok alanda kullanılma özelliğine sahiptir. GA metodu 1990' ların başından beri kimya, fizik, malzeme bilimi ve biyolojinin çeşitli alanlarında global minimum (GM) enerjisi bulmak için kullanıldı(Núñez-Valdez, Allahyari, Fan, & Oganov, 2018; Rodemerck, Baerns, Holena, & Wolf, 2004; Sharifpour vd., 2018; Song & Zhang, 2001). Bu çalışmamızda, GA metodu önyargısız olarak optimize edilmemiş farklı izomer yapılarını oluşturmak için kullanıldı. Optimize edilecek değişkenler ("genler") bir kod ("kromozom") oluşturacak şekilde farklı dizildiğinde her biri izomerleri oluştururlar. KM enerjisini bulmak için her bir kromozom (izomer) deneme çözümünü temsil eder. Genlerin karakteristiği "allel" olarak bilinir.(Johnston, 2003). Şekil 1 'de GA metodunda kullanılan kromozom, gen ve allel arasındaki ilişki gösterilmiştir. Ayrıntılı bilgi için Johnston ve Mitchell 'in çalışmalarına bakılabilir.(Johnston, 2003; Mitchell, 1998). Bu çalışmada, DFT koduyla bağlantı yapılarak Roy L. Johnston ve ekibi tarafından yazılan Birmingham Nanoparçacık Genetik Algoritma

(BCGA) açık kaynak kodu kullanılmıştır(Johnston, 2003). BCGA nanoparçacıkların ve nanoalaşımların yapısal karakterizasyonu için uygulanan bir genetik algoritma kodudur.



Şekil 1. Genetik algoritma optimizasyonunda bir bireyin genel olarak şematik gösterimi

Bu kaynak kod ile tahmini aday KM izomerleri üretilir ve sonra BCGA koduna arayüz olarak kullanılan Kuantum Espresso (QE)(Giannozzi vd., 2009) programıyla bu izomerlerin KM enerji düzeyleri hesaplanır. QE arayüz programı bir sistemin en düşük enerji düzeyli (en kararlı halinin) yapısının DFT yöntemiyle hesaplanmasını sağlar. BCGA kodunda, ilk olarak 10 kişilik bir nüfusu oluşturmak için bir grup yapı rastgele yerleştirilir. Her bir yapı için gerçek değerli kartezyen koordinatları seçilir ve koordinatların bir fonksiyonu olan potansiyel enerji optimize edilerek her bir yapı serbest bırakılır. Nüfusun her bir üyesinin enerjisi PWscf DFT hesaplamasından elde edilir. En düşük enerjili yapı en yüksek uygunluğa karşılık gelecek şekilde yapılara değer atanır. Sonra bu bireylerden yavrunun (offspring) üretilmesi için (crossover), rulet çarkı seçim kriteri ve Deaven-Ho kesme ve birleştirme yöntemi kullanılarak yapılır(Deaven ve Ho, 1995) ve ayrıca bu yavrular mutasyona da uğrar. Mutasyon, BCGA'da, atom yer değiştirmesi, nanoparçacık bükümü, nanoparçacık yer değiştirme gibi bir dizi şema kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu çalışmada, nanoparçacık yerdeğiştirme kullanılmıştır. Crossover ve mutasyon işlemi önceden belirlenmiş maksimum sayıya kadar

iterasyona devam edebilir. Bu çalışmada maksimum sayı 200 olarak belirlenmiştir. Bu döngü süresince, belli sayıda neslin ardından nüfusun en düşük enerjili üyesi değişmezse, popülasyonun yakınsadığı düşünülür ve GA sonlandırılır(Aslan, Davis, & Johnston, 2016).

QE hesaplamaları için, skalar relativistik etki dikkate alınarak PAW psödopotansiyelleri kullanıldı(Blöchl, 1994). Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) değişim-korelasyon fonksiyonu, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) ile kullanıldı(Ernzerhof ve Scuseria, 1999; Perdew, Burke, ve Wang, 1996). Kullanılan PBE küçük hacimdeki karışık metallere hesaplamalarında genişçe kullanılan bir fonksiyondur. Programın varsayılan yoğunluk kesme yakınsama kriteri olan 50 Ry'nin enerji kesilmesi (E_{cut}) uygulandı. Metalik yakınsamayı arttırmak için 0.01'lik bir değerde Fermi-Dirac tekniği kullanıldı.

Atom başına düşen ortalama bağlanma enerjisi (E_b) aşağıdaki formülden hesaplandı:

$$E_b = \frac{E_{Cu_mPt_n} - mE_{Cu} - nE_{Pt}}{m+n} \quad (1)$$

Burada, Cu atomlarının sayısı m ve n ise Pt atomlarının sayısıdır. Elementlerin ve NP 'lerin hesaplanan en düşük enerji seviyeleri sırasıyla E_{Cu} , E_{Pt} ve $E_{Cu_mPt_n}$ şeklinde gösterilmiştir. NP içerisindeki bakırın platinyum atomları ile karıştırılmasının etkisi, Karıştırma (Fazla) Enerji (Δ) ile aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı:

$$\Delta = E_{Cu_mPt_n} - \frac{mE_{Cu}}{N} - \frac{nE_{Pt}}{N} \quad (2)$$

Burada, m ve n atom sayılarının toplamı N şeklinde verilmiştir.

Saf Cu, Pt ve karışık Cu-Pt NP 'lerin kararlı durumlarını tespit etmek için, ikinci sonlu fark enerjisi ($\Delta_2 E$) aşağıda verilmiştir:

$$\Delta_2 E = E(A_{m+1,n-1}) + E(A_{m-1,n+1}) - 2E(A_{m,n}) \quad (3)$$

Burada, Cu_mPt_n nin en düşük seviyeli enerjisi $E(A_{m,n})$ şeklinde ifade edilmiştir.

Tablo 1. Bimetalik CuPt Nanoparçacıklarının Stabilitik Özellikleri

NP	BE (eV/atom)	KE (eV)	ISFE (eV)
Cu_0Pt_3	-2.315	0.000	-
Cu_1Pt_2	-2.105	-0.364	0.244
Cu_2Pt_1	-1.814	-0.484	0.603
Cu_3Pt_0	-1.322	0.000	-
Cu_0Pt_4	-2.588	0.000	-
Cu_1Pt_3	-2.454	-0.410	0.328
Cu_2Pt_2	-2.239	-0.493	0.305
Cu_3Pt_1	-1.946	-0.269	0.046
Cu_4Pt_0	-1.643	0.000	-
Cu_0Pt_5	-2.843	0.000	-
Cu_1Pt_4	-2.718	-0.428	-0.022
Cu_2Pt_3	-2.597	-0.877	0.117
Cu_3Pt_2	-2.452	-1.210	0.965
Cu_4Pt_1	-2.115	-0.578	-0.054
Cu_5Pt_0	-1.789	0.000	-

NP: Nanoparçacık, BE: Ortalama atom başına düşen bağlanma enerjisi, KE: Karıştırma Enerjisi, ISFE: İkinci Sonlu Fark Enerjisi

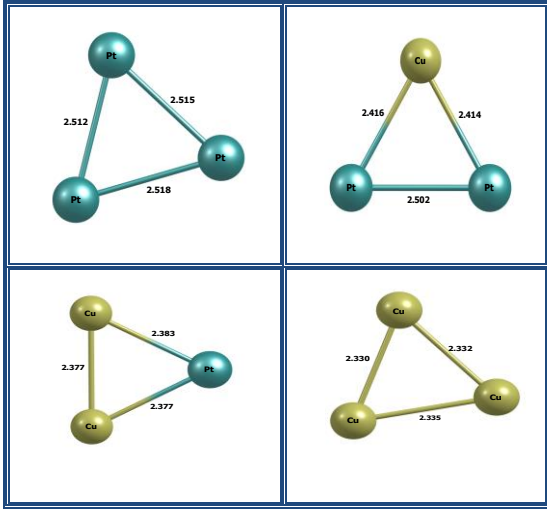
Tartışma ve Sonuç

Cu_mPt_n ($m+n = 3-5$) NP 'lerin en düşük enerji yapıları Şekil 2-4'de verilmiştir. Atom başına düşen ortalama bağlanma enerjisi (BE), Karıştırma (Fazla) Enerji (KE) ve ikinci sonlu fark enerjisi (ISFE) Tablo 1 'de verilmiştir. Şekil 2-4 ten anlaşılacağı gibi 3 ve 4 atomlu NP' lerin en düşük enerji seviyeleri 2 boyutlu (2D) yapıları tercih etmektedir. Bunun sebebi relativistik etkilere bağlı d ve s orbitallerinin güçlü melezleşmesi olarak açıklanabilir (Ginatempo, Guo, Temmerman, Staunton, & Durham, 1990). 5 atomlu yapılarda ise istisnalar olmakla birlikte 3 boyutlu (3D) yapıları tercih etmektedir.

3 atomlu CuPt NP' ler üçgensel bir geometrik

özellik göstermektedir ve ayrıca CuPt yapıları 2D olacak şekilde en kararlı durum enerjilerine geçmişlerdir. İki elementli alaşımlarla yapılan çalışmalardan 3 atomlu CoPd (Mokkath, 2014), CoPt (Hu, Yuan, Chen, Wang, & Zhang, 2014) ve CuNi (Derosa, Seminario, & Balbuena, 2001) NP ' lerin en düşük enerji seviyeleri 2D yapıları tercih etmektedir. Pt_3 trimerin en düşük enerjili geometrisi eşkenar üçgen olarak tanımlanmıştır. Elde ettiğimiz sonuçlara destek olarak Yank ve arkadaşları (Yang, Drabold, Adams, Ordejón, & Glassford, 1997) Pt_3 ' ün geometrik yapısını eşkenar üçgen olarak tanımlamıştır. Chaves ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre (Chaves, Rondina, Piotrowski, Tereshchuk, & Da Silva, 2014), elektron sayısını azaltığımızda Pt_3 ' ün üçgensel geometrik yapısı değişmiyor ama elektron sayısını bir artırdığımızda Pt_3 ' ün geometrik yapısı dogrusal bir çizgi halini alıyor. Bu çalışmadan NP 'nin elektron sayısı değiştirmek Pt_3 geometrik yapısını önemli derecede etkileyebilir sonucuna varabiliriz. Bu çalışmamızda, Pt-Pt ortalama bağ uzunluğunu 2.513 Å olarak hesapladık. BE (-2.315) ise 3 atomlu yapılar içerisinde en yüksek değere sahip olunan NP' dir. Pt atomunu bir Cu atomuyla değiştirdiğimizde, eşkenar üçgen yapı ikizkenar üçgen şeklini aldı. Bu yapının en kararlı halinde Cu atomu tepede Pt atomları da tabanda olacak şekilde yerleşti. Ayrıca, tepe atomuna olan uzaklıklar taban uzunluğundan daha kısadır (Şekil 2 ye bakınız). Pt-Pt atomları arasında bağ uzunluğunda önemli olmayacak derecede bir kısalma olmuştur. 2 bakır atomunun ve bir Pt atomunun oluşturduğu sistemde ise, yapı ikizkenar üçgen olma özelliğini korudu. Bir önceki yapıyla kıyasladığımızda, Cu-Pt atomlar arası uzaklık ortalama olarak 0.385 Å kısaldı. Saf Pt_3 gibi saf Cu_3 ' ün geometrik yapısı eşkenar üçgen özellik göstermektedir. Cu-Cu ortalama bağ uzunluğu 2.334 Å olarak hesaplandı. Bu yapının BE ' si Pt_3 , Cu_1Pt_2 ve Cu_2Pt_1 yapılarından sırasıyla 0.993, 0.783 ve 0.492 eV daha küçüktür. Deneysel olarak bu yapının BE 1.07 ± 0.12 eV/atom olarak bulundu (Spasov, Lee, & Ervin,

2000). Hernandez ve arkadaşları (Sosa-Hernández, Montejano-Carrizales, & Alvarado-Leyva, 2017) bakır-demir (3:1 ve 2:2) NP' lerin geometrik yapısını dörtgen şeklinde

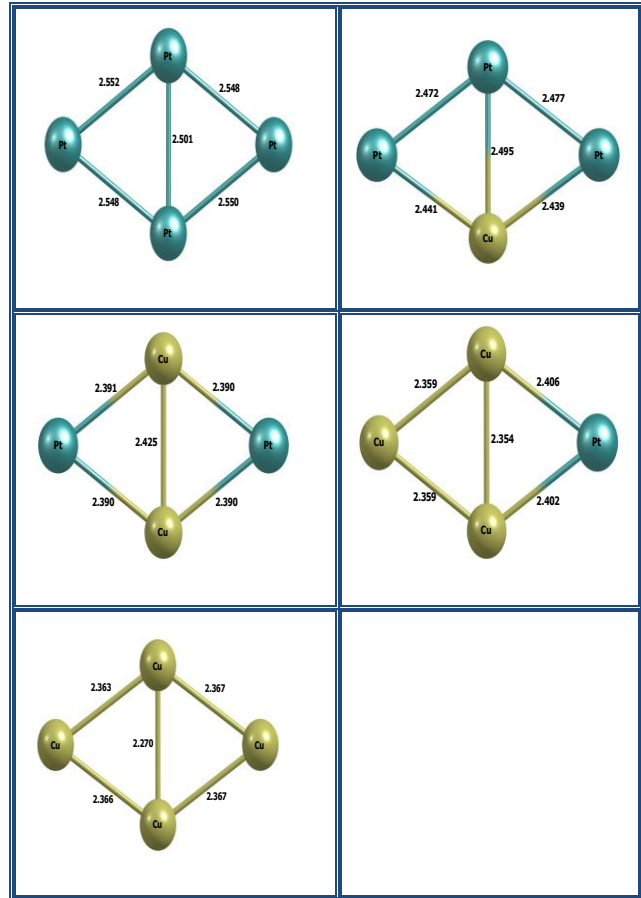


Şekil 2. En düşük enerjili bimetalik Cu_mPt_n ($m+n=3$) nanoparçacıklarının geometrik Yapısı

tanımladılar. Yuan ve arkadaşları aynı hacimdeki Pt-Co NP 'lerin bütün bileşiklerini eşkenar dörtgen ya da dört yüzlü şekil olarak tanımladılar. Geometrik yapının belirlenmesi ve değiştirilme kabiliyeti katalizör olarak tasarlanan malzemenin aktif olan yüzeyini tanımlamak için önemlidir. Bizim çalışmamızla birlikte yukarıdaki yapılan çalışmalardan şu sonuç çıkarılabilir; Cu ve Pt 'nin başka elementlerle alaşımılması değişik aktif yüzeylerin oluşmasını sağlayabilir. Saf Pt₄' ün geometrik yapısı ortalama bağ uzunluğu 2.55 Å olmakla birlikte eşkenar dörtgen yapısındadır. Chaves ve arkadaşları(Chaves vd., 2014) bu yapıyı bozulmuş eşkenar dörtgen şeklinde buldular. İlginç olarak Pt₄ NP 'nin elektron sayısında bir artırma ya da bir azaltma yaptıklarında daha önceden bahsedilen Pt₃ yapısı gibi geometrik yapısında önemli derecede değişiklik olduğu sonucuna vardılar. Bu çalışmada Pt₄ e bir elektron eklenmesi yapıyı kareye, bir elektron çıkarılması da dört yüzlü atoma dönüştürdü. Pt₃ ve Pt₄ elektron sayılarını değiştirmek ilginç olarak bu yapıların elektron sayılarını değiştirdi. Elde ettiğimiz sonuca göre Pt₃ yapısına bir tane Pt atomu eklenmesi komşu

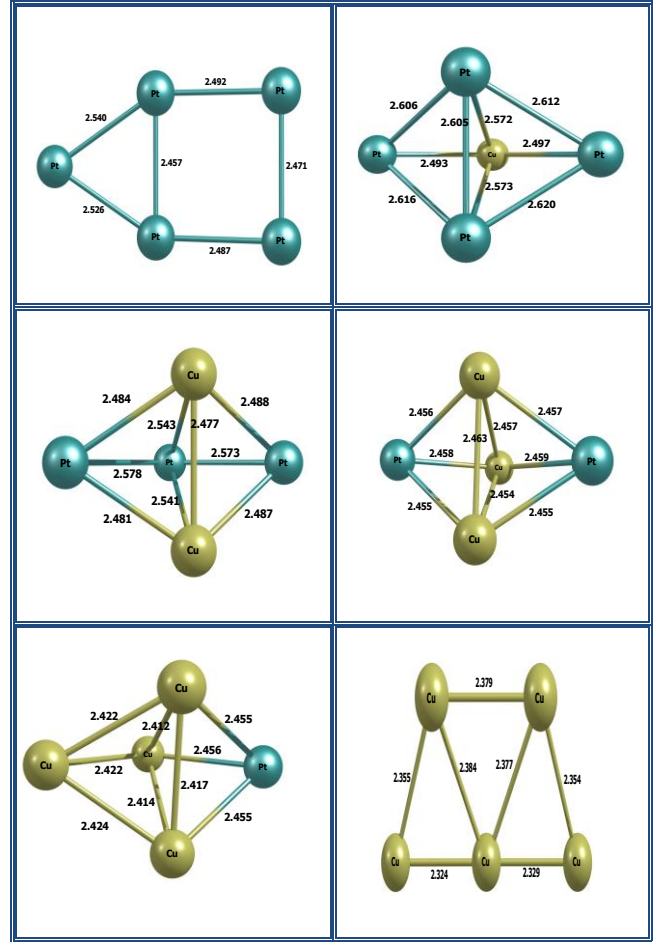
atomların birbiriyle olan uzaklıklarında önemli derecede bir değişikliğe sebep olmadı. Pt atomu yerine bir tane Cu atomunun eklenmesi yapının topolojik yapısında önemli derecede bir değişikliğe de sebep olmadı. Bu yapıyı Cu₁Pt₂ ile kıyaslarsak, yapının BE ' si Pt atomun etkisiyle 0.35 eV kadar arttı. Bunun sonucu olarak atomlar arasındaki uzunluklarda kısalma oldu. Cu₂Pt₂ NP' de ise Cu ve Pt atomları kendi arasında karşılıklı olarak dizildi. Cu₁Pt₃ yapısında ise, NP 'nin içerisinde bakır atomları arasında eşkenar üçgensel bir birim oluştu. (Şekil 3 bakınız). Ortalama Cu-Cu ve Cu-Pt atomları arası bağlar sırasıyla 2.36 ve 2.404 Å olarak hesaplandı. Deneysel olarak saf Cu₄ ün BE 'si 1.48 ± 0.14 eV/atom olarak bulundu (Spasov et al., 2000). Bizim bulduğumuz sonuçla deneysel olarak yapılan sonuç birbiriyle uyumludur(Tablo 1'e bakınız).

5 atomlu yapılarda istisnalar olmakla birlikte (Pt₅ ve Cu₅) NP' lerin yapısı 3D şeklindedir.



Şekil 3. En düşük enerjili bimetalik Cu_mPt_n ($m+n=4$) nanoparçacıklarının geometrik yapısı

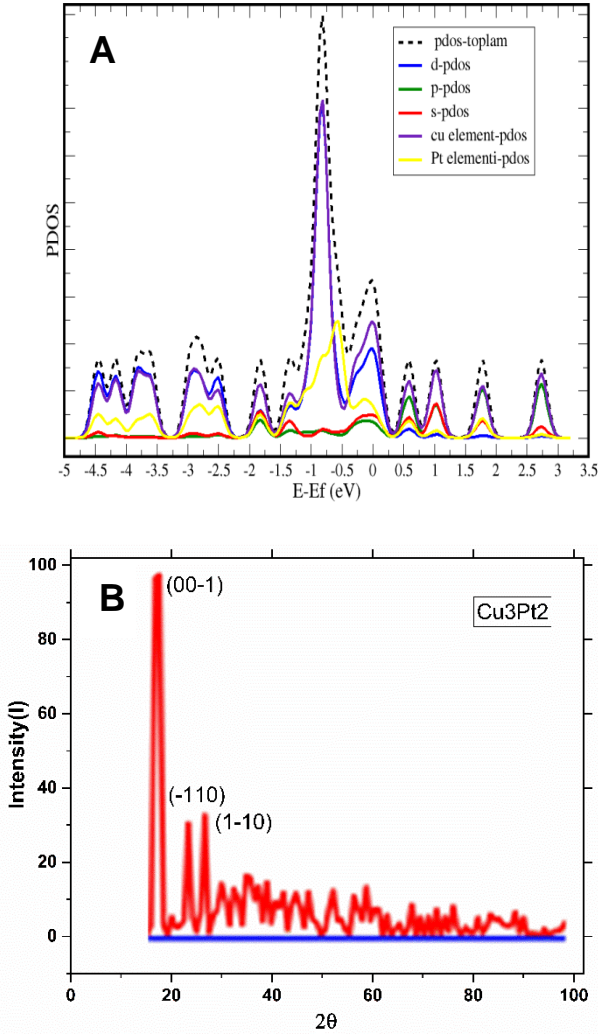
Bu hacimde saf yapıların 2D şeklinde, saf olmayan yapıların da 3D şeklinde olması gösteriyor ki bakır ve platinum alaşımlanması parçacığın topolojik yapısında önemli değişikliklere neden olmaktadır. CuPt nanoalaşımların geometrik yapıları bozulmuş üçgensel bipramit şeklindedir. Minimum enerjik yapı saf Pt₅ 'in yapısı hafif bozulmuş şapkalı kare şeklindedir. Pt-Pt ortalama bağ uzunluğu 2.50 Å şeklindedir. Bir Pt elementinin Pt₃ yapısına eklenmesi ile kazanılan BE enerjisi (0.273 eV/atom) ile Pt₄ yapısından Pt₅ yapısına geçerken kazanılan BE miktarı (0.255 eV/atom) arasında önemli bir fark yoktur. Kazanılan BE sebebi, Pt elementinin eklenmesi ile Platin atomları çevresinde daha çok komşu atomun oluşmasından dolayı bağ sayısının artmasıdır. Bir Pt elementi yerine bir bakırın yerleştirilmesi ile oluşan en düşük enerjilik yapının morfolojisi önemli derecede değişikliğe uğradı ve ayrıca Pt-Pt arasındaki bağların uzamasına sebep oldu. Cu-Pt atomları arasındaki ortalama bağ uzunluğu 2.53 Å' dur. 2 Bakır ve 3 Platin atomundan oluşan en düşük enerjili yapının geometrik morfolojisinde bir değişim olmadı. Bir önceki NP' e göre Cu-Pt ortalama bağ uzunluğunda 0.03 Å kısalma oldu ve Cu-Cu bağ uzunluğu 2.48 Å olarak bulundu. Cu₃Pt₂ yapısındaki Cu-Cu ortalama bağ uzunluğu ise 2.46 Å olarak bulundu. Bu yapıda, Cu elementleri tabanda üçgensel bir birim oluşturdu ve Pt elementleri tepe noktalarında geometrik olarak dizildi. Bu yapıdaki Cu ve Pt elementleri arasındaki etkileşimi daha d orbitallerinden dolayı olmaktadır(Şekil 5a' ya bakınız) ve bağ yapısına en çok katkısı bulunan element Cu elementidir. Ayrıca XRD analiz sonuçlarına göre en yüksek şiddet (00-1) de görülmüştür. Bir Pt elementinin yerine Cu elementi yerleştirdiğimizde oluşan NP 'de kazanılan BE 'si 0.337 eV/atom ' dur. Cu₄Pt₁ yapısını Cu₃Pt₁ ile kıyaslırsak, bir Cu elementinin eklenmesi Cu-Pt bağ uzunluğuna etkisi önemli derecede bir değişikliğe sebep olmadı. Saf Cu₅ yapısı 2D bir yapıdadır. Oluşan geometrik diziliş hafif bozulmuş yamuk şeklindedir.



Şekil 4. En düşük enerjili bimetalik Cu_mPt_n (m+n=5) nanoparçacıkların geometrik yapısı

Ho ve arkadaşlarının(Ho, Ervin, & Lineberger, 1990) yaptığı deneysel çalışmada bizimle aynı sonucu buldular. Ortalama Cu-Cu bağ uzunluğu 2.36 Å olarak bulundu. Jaque ve arkadaşları(Jaque ve Toro-Labbé, 2002) ortalma Cu-Cu bağ uzunluğunu 2.43 Å olarak buldular. Spasov ve arkadaşları(Spasov vd., 2000) deneysel olarak BE' yi 1.552 ± 0.37 eV/atom olarak buldular. Bizim bulduğumuz sonuçlarla uyum içerisinde (Tablo 1' e bakınız).

NP' lerin stabilesi (kararlılığı) önemli bir kavramdır. Nanoparçacığı ürettikten sonra mevcut yapısını koruyamaması istenilen bir durum değildir. Başka bir deyişle NP üretildikten sonra beklenmeyen başka bir yapıya dönüşmesi ya da istenilmeyen mekanik, manyetik, elektriksel ya da optiksel özellikler göstermesi tercih edilen bir durum değildir.



Şekil 5. Cu_3Pt_2 Nanoparçacığın (A) kısmı yoğunluk durumu (PDOS) (B) XRD analizi

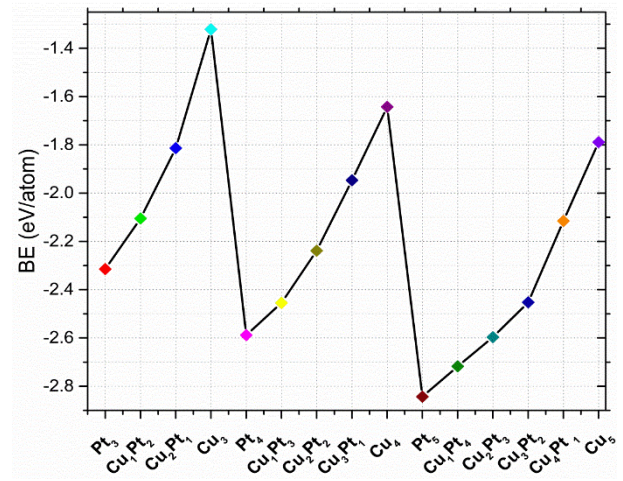
Nanopartikül stabilitesi çeşitli yollarla analiz edilebilir; en yaygın olan yöntemlerden biri, izole edilmiş atomlardan başlayarak metal nanoparçacıkların büyütülmesi sırasında açığa çıkan enerjinin hesaplanmasıdır. Biz bu enerjiye bağlanma enerjisi olarak tanımlıyoruz. Kısacası, bağlanma enerjisi bir NP' nin termodinamik kararlılığının bir ölçüsüdür.

Çalıştığımız CuPt yapılarının atom başına düşen bağlanma enerjileri (BE) Şekil 6' da gösterilmiştir. Ayrıca BE formülü Denklem 1 de verilmiştir. BE çekimsel bir enerji olduğundan dolayı negatif değer alır. Tablo 1 'de BE değerleri verilmiştir. En büyük BE değeri Pt_5 e ait en küçük ise Cu_3 e aittir. Tablo 1 'den anlaşılacağı üzere Cu elementinin Pt

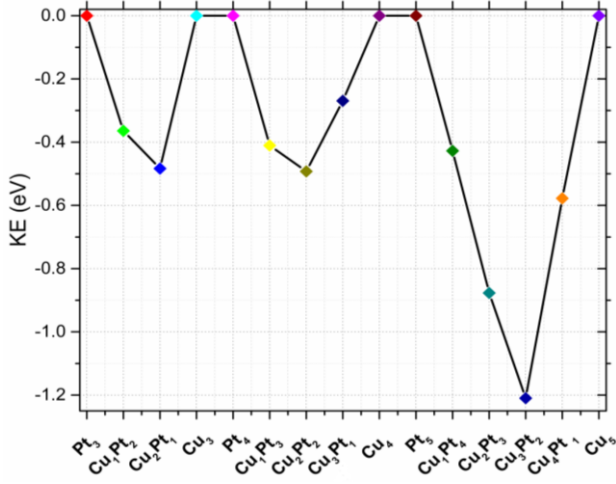
elementine katkısı BE değerlerinin düşürmüştür. Beklendiği gibi, artan nükleerlik, BE'yi daha büyük değerlere sahip olmasını sağlar. Bunun nedeni, büyüme süreci sırasında, en yakın komşuların sayısının artmasından dolayı, ortalama atom başına etkileşime giren atom sayısının artmasıdır.

Karıştırma (Fazla) Enerjileri (KE) iki metalli alaşımların tek elementli olan yapılara göre stabilitesinin bir ölçüsünü sağlamak için hesaplanan bir enerjidir. KE' nin negatif değer alması kullanılan iki farklı metallerin alaşımlanmasının enerjistik olarak desteklendiğini gösterir. Çalışılan bimetalik CuPt alaşımların hepsi negatif değer aldığından dolayı enerjistik olarak desteklenmektedir. Denklem 2 de verilen KE formülünden anlaşılacağı üzere saf metaller için bu denklem tanımlanmamıştır. NP 'deki Cu ve Pt oranlarının değişiminin KE 'ye etkisi için herhangi bir eğilim gözlenmemiştir. Şekil 6'dan de anlaşılacağı üzere Cu_3Pt_2 değeri KE açısından stabilitesi en yüksek olan yapıdır. Elde ettiğimiz sonuç yapılan ISFE hesaplamaları ile uyumluluk göstermektedir. Ayrıca NP' nin hacmini artırdığımızda KE açısından belirli bir eğilim gözlenmemiştir.

NP kararlılığını ve hacme bağlı davranışlarını daha fazla incelemek için, Çalıştığımız yapıların ikinci sonlu fark enerjilerini hesapladık (ISFE).



Şekil 6. $CuPt$ Nanoparçacıklarının atom başına düşen ortalama bağlanma enerjileri (BE)

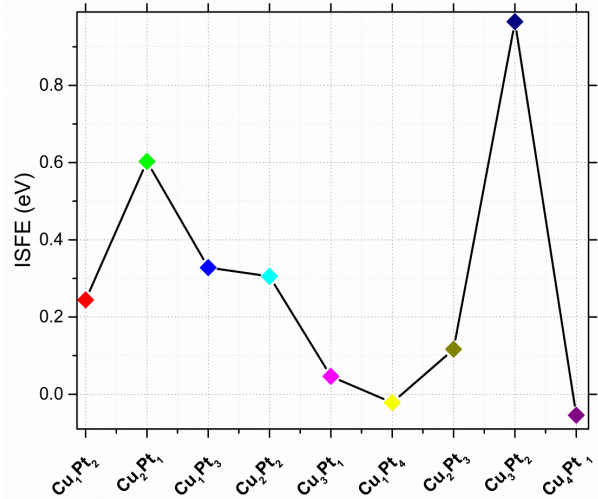


Şekil 7. CuPt Nanoparçacıklarının Karıştırma (Fazla) Enerjileri (KE)

Bu enerji ile bir nanoalaşımın komşu yapılara göre nispi stabilitesi hassas bir şekilde ölçülebilir. Elde edilen sonuçlar genellikle kütle spektroskopisi deneylerinde belirlenen sonuçlarla doğrudan karşılaştırılırlar. Kütle spektroskopisi deneylerinde bazı yapılar daha çok bulunurlar. Bunlara "büyülü sayılar" denir. Eğer bir yapı stabilitesi yüksek ise bu sayının "büyülü sayılı" olma ihtimali yüksektir. Elde ettiğimiz sonuçlara göre, (Şekil 8' e bakınız) Cu_2Pt_1 ve Cu_3Pt_2 yapılarının komşularına göre stabilitesi yüksek olduğundan kütle spektrometer deneylerinde daha çok bulunma ihtimali vardır.

Sonuç

Bu çalışmada, bimetalik CuPt NP 'lerin bütün bileşimlerinde GA-DFT metodunu uygulayarak global en düşük enerji seviyeli yapıları hesaplanmıştır. İki boyutlu yapıdan üç boyutlu yapıya geçişte 5 atomlu yapılar da görüldü. 3 ve 4 atomlu yapılarda iki boyutlu topolojik yapıların oluşmasının sebebi relativistik etkilere bağlı s ve d orbitallerinin güçlü melezleşmesi olabilir. Şekil 4 'ten anlaşılacağı üzere Cu elementleri yapının merkeze yerleşme eğiliminde, Pt elementleri ise kenar pozisyonlarına yerleşme eğiliminde olduğunu söyleyebiliriz. Buradan hareketle, daha büyük hacimli CuPt katolizör malzeme olarak



Şekil 8. CuPt Nanoparçacıklarının İkinci Sonlu Fark Enerjileri (ISFE)

kullanılırsa aktif olan tarafın Pt yüzeyi olabileceği tahmin edilebilir. CuPt'nin elde ettiğimiz yapısal ve stabilitik özelliklerinden dolayı, başlangıç seviyesi olarak kimyacılar, malzeme ve kimya mühendislerine katalizör üretim maliyetlerini azaltmak için CuPt' leri saf Pt NP' lere alternatif olarak kullanmalarını bu çalışmayla önerebiliriz.

Bu çalışmanın devamı olarak, daha büyük hacimde Cu-Pt NP 'leri ve farklı metallerle alaşımlanması üzerinde durmayı planlıyoruz.

Kaynaklar

- Aslan, M., Davis, J. B., ve Johnston, R. L. (2016). Global optimization of small bimetallic pd-co binary nanoalloy clusters: A genetic algorithm approach at the dft level. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 9, 6676-6682.
- Assumpção, M. H. M. T., da Silva, S. G., de Souza, R. F. B., Buzzo, G. S., Spinacé, E. V., Neto, A. O., ve Silva, J. C. M. (2014). Direct ammonia fuel cell performance using ptir/c as anode electrocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 10, 5148-5152.
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, **50**, 24, 17953.

- Boulbazine, M., Boudjahem, A.-G., ve Bettahar, M. (2017). Stabilities, electronic and magnetic properties of Cu-doped Nickel clusters: A dft investigation. *Molecular Physics*, **115**, 20, 2495-2507.
- Chaves, A. S., Rondina, G. G., Piotrowski, M. J., Tereshchuk, P., ve Da Silva, J. L. F. (2014). The role of charge states in the atomic structure of Cu_n and Pt_n ($n = 2-14$ atoms) clusters: A dft investigation. *The Journal of Physical Chemistry A*, **118**, 45, 10813-10821.
- Choi, R., Choi, S. I., Choi, C. H., Nam, K. M., Woo, S. I., Park, J. T., & Han, S. W. (2013). Designed synthesis of well-defined Pd@ Pt core-shell nanoparticles with controlled shell thickness as efficient oxygen reduction electrocatalysts. *Chemistry-A European Journal*, **19**, 25, 8190-8198.
- Deaven, D. M., & Ho, K.-M. (1995). Molecular geometry optimization with a genetic algorithm. *Physical review letters*, **75**, 2, 288.
- Derosa, P. A., Seminario, J. M., ve Balbuena, P. B. (2001). Properties of small bimetallic Ni-Cu clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, **105**, 33, 7917-7925.
- Du, P., Knowles, K., ve Eisenberg, R. (2008). A homogeneous system for the photogeneration of hydrogen from water based on a platinum (ii) terpyridyl acetylide chromophore and a molecular cobalt catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 38, 12576-12577.
- Ernzerhof, M., ve Scuseria, G. E. (1999). Assessment of the perdew-burke-ernzerhof exchange-correlation functional. *The Journal of chemical physics*, **110**, 11, 5029-5036.
- Fang, P.-P., Duan, S., Lin, X.-D., Anema, J. R., Li, J.-F., Buriez, O., Ren, B. (2011). Tailoring au-core pd-shell pt-cluster nanoparticles for enhanced electrocatalytic activity. *Chemical Science*, **2**, 3, 531-539.
- Ferrando, R., Jellinek, J., ve Johnston, R. L. (2008). Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical reviews*, **108**, 3, 845-910.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Dabo, I. (2009). Quantum espresso: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, **21**, 39, 395502.
- Ginatempo, B., Guo, G. Y., Temmerman, W. M., Staunton, J. B., ve Durham, P. J. (1990). Electronic structure of ordered and disordered Cu alloys: Cu 3 Pd, Cu 3 Pt, and Cu 3 Au. *Physical review B*, **42**, 5, 2761-2767.
- Heiles, S., Logsdail, A. J., Schäfer, R., & Johnston, R. L. (2012). Dopant-induced 2d-3d transition in small Au-containing clusters: Dft-global optimisation of 8-atom Au-Ag nanoalloys. *Nanoscale*, **4**, 4, 1109-1115.
- Ho, J., Ervin, K. M., & Lineberger, W. (1990). Photoelectron spectroscopy of metal cluster anions: Cu^-_n , Ag^-_n , and Au^-_n . *The Journal of chemical physics*, **93**, 10, 6987-7002.
- Hu, W., Yuan, H., Chen, H., Wang, G., ve Zhang, G. (2014). Structural and magnetic properties of CoPt clusters. *Physics Letters A*, **378**, 3, 198-206.
- Jaque, P., ve Toro-Labbé, A. (2002). Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors. *The Journal of chemical physics*, **117**, 7, 3208-3218.
- Johnston, R. L. (2003). Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimising cluster geometries. *Dalton Transactions*, **22**, 4193-4207.
- Li, C., Liu, T., He, T., Ni, B., Yuan, Q., ve Wang, X. (2018). Composition-driven shape evolution to cu-rich ptcu octahedral alloy nanocrystals as superior bifunctional catalysts for methanol oxidation and oxygen reduction reaction. *Nanoscale*, **10**, 10, 4670-4674.
- Li, X., Luo, L., Peng, F., Wang, H., ve Yu, H. (2018). Enhanced activity of Pt/CNTs anode catalyst for direct methanol fuel cells using Ni_2P as co-catalyst. *Applied Surface Science*, **434**, 534-539.
- Lindholm, A., Currier, N. W., Fridell, E., Yezerets, A., ve Olsson, L. (2007). Nox storage and

- reduction over pt based catalysts with hydrogen as the reducing agent: Influence of H₂O and CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, **75**, 1-2, 78-87.
- Mitchell, M. (1998). An introduction to genetic algorithms: MIT press.
- Mokkath, J. H. (2014). Magnetism, structure and chemical order in small CoPd clusters: A first-principles study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **349**, 109-115.
- Montejano-Carrizales, J., ve Morán-López, J. (1990). Bimetallic nanostructures: I. General aspects and the ground state. *Surface science*, **239**, 1-2, 169-177.
- Neugebauer, J., ve Hickel, T. (2013). Density functional theory in materials science. Wiley Interdisciplinary Reviews: *Computational Molecular Science*, **3**, 5, 438-448.
- Núñez-Valdez, M., Allahyari, Z., Fan, T., ve Oganov, A. R. (2018). Efficient technique for computational design of thermoelectric materials. *Computer Physics Communications*, **222**, 152-157.
- Perdew, J. P., Burke, K., ve Wang, Y. (1996). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical review B*, **54**, 23, 16533.
- Rodemerck, U., Baerns, M., Holena, M., ve Wolf, D. (2004). Application of a genetic algorithm and a neural network for the discovery and optimization of new solid catalytic materials. *Applied Surface Science*, **223**, 1-3, 168-174.
- Sharifpour, E., Ghaedi, M., Nasiri Azad, F., Dashtian, K., Hadadi, H., ve Purkait, M. (2018). Zinc oxide nanorod-loaded activated carbon for ultrasound-assisted adsorption of safranin o: Central composite design and genetic algorithm optimization. *Applied Organometallic Chemistry*, **32**, 2.
- Song, R., ve Zhang, Q. (2001). Heat treatment optimization for 7175 aluminum alloy by genetic algorithm. *Materials Science and Engineering: C*, **17**, 1-2, 133-137.
- Sosa-Hernández, E. M., Montejano-Carrizales, J. M., ve Alvarado-Leyva, P. G. (2017). Global minimum structures, stability and electronic properties of small Fe_xCu_y (x + y ≤ 5) bimetallic clusters: A dft study. *The European Physical Journal D*, **71**, 11, 284.
- Spasov, V. A., Lee, T.-H., ve Ervin, K. M. (2000). Threshold collision-induced dissociation of anionic copper clusters and copper cluster monocarbonyls. *The Journal of chemical physics*, **112**, 4, 1713-1720.
- Tao, F., Grass, M. E., Zhang, Y., Butcher, D. R., Renzas, J. R., Liu, Z., Somorjai, G. A. (2008). Reaction-driven restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd core-shell nanoparticles. *Science*, **322**, 5903, 932-934.
- Tian, R., Shen, S., Zhu, F., Luo, L., Yan, X., Wei, G., ve Zhang, J. (2018). Sandwich-structured icosahedral PtNi alloy nanocrystalline electrocatalyst: From the growth mechanism to its oxygen reduction activity. *ChemSusChem*.
- Tran, D. T., ve Johnston, R. L. (2011). Study of 40-atom pt–au clusters using a combined empirical potential-density functional approach. Paper presented at the Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, *Physical and Engineering Sciences*.
- Wales, D. J., ve Doye, J. P. (1997). Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of lennard-jones clusters containing up to 110 atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*, **101**, 28, 5111-5116.
- Yang, S. H., Drabold, D. A., Adams, J. B., Ordejón, P., ve Glassford, K. (1997). Density functional studies of small platinum clusters. *Journal of physics: Condensed matter*, **9**, 5, L39.
- York, J. T., Llobet, A., Cramer, C. J., ve Tolman, W. B. (2007). Heterobimetallic dioxygen activation: Synthesis and reactivity of mixed Cu– Pd and Cu– Pt bis (μ-oxo) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 25, 7990-7999.
- Yu, F., Xu, X., Baddeley, C. J., Bellabarba, R. M., Lignier, P., Tooze, R. P., Zhou, W. (2014). Surface ligand mediated growth of CuPt nanorods. *CrystEngComm*, **16**, 9, 1714-1723.

Stability, Structural and Properties of Bimetallic CuPt Nanoparticles

Extended Abstract

In recent years, due to the rapid developments in the field of supercomputers, computational modeling and simulations in the material science and engineering field have been developed. As a result of this, large companies show great attention to computer based calculations to reduce costs and save time. With these calculations, researchers and engineers can examine the structural, electronic, magnetic, optical and mechanical properties of materials on an atomic scale.

Developments in the field of supercomputers have contributed to the development of many methods to investigate materials on an atomic scale, to interpret the experiments and to plan new experiments, to provide material design with the desired features and to examine the materials that have not yet been subject to experimental studies but which can open up new overlook. One of these methods is density functional theory (DFT). DFT is one of the common computational methods for investigating the properties of commonly isolated clusters and molecules, nanoparticles (NPs), crystal structures, interfaces and periodic surfaces.

Pt based nanoparticles are widely used in applications such as oxygen reduction reactions, methanol oxidation in polymer electrolyte membrane fuel cells, heterogeneous NO_x reduction, and photocatalytic hydrogen production. In this work, we have modeled and simulated bimetallic CuPt nanoparticles using high power computer system with the frame of genetic algorithm based density functional theory. The stability, structural and electronic properties of the nanoparticles have been studied extensively. The geometry structure of the nanoparticles was modelled. The ability to identify and modify the geometry is important to define the active surface of the material that is designed as a catalyst.

In this study, we have applied the GA-DFT method in all combinations of bimetallic CuPt NPs to calculate the lowest energy structures. The transition from two-dimensional structure to three-dimensional structure was seen at 5 atomic structures. The formation of two-dimensional geometrical structures in 3 and 4 atomic structures

may be due to the strong hybridization of s and d orbitals comin from relativistic effects. As can be seen from Figure 4, Cu elements tend to place at the core position of the structure whereas Pt elements tend to place at the edge positions of the structure. Thus, it can be inferred that the active catalytic site may be Pt surface site if it is used as a larger size CuPt catalitic materials. Due to the structural and stabilized properties of CuPt, we can recommend the use of CuPt as an alternative catalytic material rather than pure Pt NPs to reduce the cost of catalyst production to chemists, material and chemical engineers.

In the next study, we will focus on studying larger sizes of Cu-Pt and various alloying nanoparticles

Keywords: *Nanoparticles; DFT; Density Functional Theory; Bimetallic; Catalytic Materials; Genetic Algorithm.*