

Nikkel-bevattende bimetaal-nanodeeltjies as katalisatore vir elektrochemiese watersplyting

M Van den Berg



orcid.org/0000-0001-9346-918X

Skripsie aanvaar ter nakoming vir die graad [Magister in Chemie](#) aan die Noordwes-Universiteit

Studieleier: Prof CGCE van Sittert
Medestudieleier: Dr R Malgas-Enus

Gradeplegtigheid Mei 2023

24258385

VOORWOORD

Hierdie proefskrif is die oorspronklike, onafhanklike, ongepubliseerde werk van M van den Berg, onder leiding van Prof CGCE van Sittert en Dr R Malgas-Enus. Dit beskryf die rekenaarmatige berekeningstudie van nikkel-bevattende bimetaal-nanodeeltjies, naamlik NiCo, NiCr, NiMn en NiZn vir elektrochemiese waterspleting. Die fokus in hierdie teoretiese ondersoek is die invloed van 'n sekondêre metaal op Ni-nanodeeltjie effek in terme van stabiliteit en aktiwiteit.

Die formaat van hierdie verhandeling is in ooreenstemming met die riglyne soos uiteengesit in die Noordwes-Universiteit se handleiding vir 'n nagraadse studie in artikelformaat.¹

Die inhoud van hierdie proefskrif bestaan uit 'n opsomming, 'n inhoudsopgawe, 'n lys met afkortings, 'n lys van tabelle en 'n lys van figure. Die kerngedeelte van die verhandeling bestaan uit vyf hoofstukke.

Hoofstuk 1 bevat die agtergrond, probleemstelling, doelstelling en doelwitte van die studie, en die ondersoekmetode. Hoofstuk 2 is 'n literatuurstudie oor die hoofbeginsels en benaderings om 'n basis vir die studie te bewerkstellig. Terwyl die eerste artikel, wat handel oor die bevindings van die geoptimeerde monometaal-nanodeeltjies, in hoofstuk 3 aangebied word.

In hoofstuk 4 word die tweede artikel van hierdie studie, wat oor die ondersoek van die bimetaal-nanodeeltjies handel, aangebied. In hierdie hoofstuk word die invloed van 'n sekondêre metaal op die stabiliteit en aktiwiteit van Ni-nanodeeltjie in terme van strukturele en elektroniese eienskappe ondersoek.

Ter afsluiting is die belangrikste gevolgtrekkings wat uit die resultate in hierdie studie gemaak is asook voorstelle vir verdere ondersoeke in hoofstuk 5 saamgevat.

Verwysings

1. Manual for Higher Degrees Studies. 2020, North-West University http://studies.nwu.ac.za/sites/studies.nwu.ac.za/files/files/postgrad/Higher%20Degrees%20Manual_Senate_1Sept2020.pdf. (verkry 29 September 2021)

BEDANKINGS

Eerstens wil ek my opregte dank uitspreek teenoor my studieleier, prof Cornelia van Sittert, vir die voortdurende leiding en aanmoediging van my MSc-studie. Dankie vir jou geduld, motivering en geweldige kennis. Haar leiding het my nie net gehelp om 'n beter navorser te word nie, maar ook om 'n beter wetenskaplike. Ek kon nie vir 'n beter studieleier gevra het nie. Prof, sonder Prof sou niks van hierdie moontlik gewees het nie. Ek wil ook graag my opregte dank uitspreek teenoor my medestudieleier, dr Rehana Malgas-Enus.

Ek behou 'n spesiale waardering vir my ouers en suster wat deur die jare van studies onvoorwaardelike ondersteuning gebied het. Dankie vir die ongelooflike motivering en inspirasie wat julle vir my is. Julle het my nie net ondersteun emosioneel nie maar ook finansieel. Sonder julle sou ek nooit 'n MSc aangepak het nie.

Ek wil ook graag die Chemiese Hulpbronveredeling (CRB) bedank vir die skep van 'n uitmuntende navorsingsomgewing. Vir die voorsiening van toerusting en fasiliteite bedank ek die Laboratorium vir Toegepaste Molekuulmodellering (LAMM), die Center of High-Performance Computing (CHPC) en die Noordwes-Universiteit (NWU).

Laastens wil ek dankie sê vir die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns (SAAWK) vir die toestaan van beursgelde en die inspirasie om navorsing in Afrikaans te behartig.

LYS VAN KONFERENSIE AANBIEDINGS

Ni-bevattende bimetaal-nanodeeltjies as katalisatore vir elektrochemiese watersplyting, M. van den Berg, C.G.C.E. van Sittert, Dr R. Malgas-Enus, SAAWK Studentesimposium in die Natuurwetenskappe, Akademia, Centurion, Suid-Afrika, November 2022.

OPSOMMING

Die waterstofvrystellingsreaksie (WVR) kan in 'n suurmedium of 'n alkaliese medium plaasvind. Die alkaliese WVR is van groot belang vir watersplyting-elektroliseerders, omdat kontaminasie van H_2 , en korrosie van die elektroliseerders en elektrodes uitgeskakel word. Die alkaliese WVR benodig egter ekstra energie om die kovalentebindings in die watermolekule te breek. Hierdie vereiste van die alkaliese WVR veroorsaak dat die reaksiekinetika vir die dissosiasie van water vertraag word. Dus is dit krities om meer doeltreffende alkaliese WVR-katalisators te ontwerp om die energieversperring te verlaag en die waterstofadsorpsie vir die H-H-bindingsvorming te verbeter.

Alhoewel verskeie hoogsaktiewe aard-oorvloedige metaalverbindings as katalisators in 'n alkaliese medium vir die suurstofvrystellingsreaksie (SVR) geïdentifiseer is, is daar 'n gebrek aan aard-oorvloedige metaalekwivalente vir die waterstofvrystellingsreaksie (WVR). Hierdie gebrek vertraag die ontwikkeling van koste-effektiewe watersplytingstoestelle in alkaliese media.

Nikkel is al bykans 'n eeu gelede as 'n katalisator vir SVR en WVR in alkaliese media geïdentifiseer. In 'n poging om die elektrokatalitiese aktiwiteit en stabiliteit van Ni vir bogenoemde reaksies te verhoog, kan twee moontlike benaderings gebruik word, naamlik die byvoeging van 'n sekondêre metaal of die verhoging van die kontakoppervlak. In hierdie studie is beide benaderings toegepas.

Die kontakoppervlak van die katalisator kan verhoog word deur van nanodeeltjies gebruik te maak. Omdat nanodeeltjies so klein is, is hul oppervlak-tot-volume-verhouding groot in vergelyking met hul ekwivalente materiaal. In hierdie studie is nanodeeltjies met 'n towergetal van 55, met ander woorde nanodeeltjies wat uit 55 atome bestaan, ondersoek.

Die invloed van die byvoeging van 'n sekondêre metaal by Ni kan ondersoek word deur verskillende Ni-bevattende bimetaal-strukture, naamlik NiCo, NiCr, NiMn en NiZn, met die gebruik van die Site Occupation Disorder (SOD)-program te bou. Die mees stabiele unieke konfigurasies vir elke Ni-bevattende bimetaal-struktuur is geïdentifiseer en geoptimeer. Daarna is 'n bimetaal-nanodeeltjie met 55 atome uit elk van die geoptimeerde uitgebreide strukture gesny en geoptimeer. Daar is ook twee kern-skil-nanodeeltjies gebou en geoptimeer, sowel as twee nanodeeltjies waarvan die kern- en hoek-atome by die een uit Ni-atome bestaan en by die ander een uit die sekondêre metaal. Daar is dus tien nanodeeltjies vir elk van die bimetaal-kombinasies gebou en geoptimeer.

Vir elk van die nanodeeltjies is drie strukturele eienskappe (volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume verhouding) en drie elektroniese eienskappe (Fukui-funksie, Mulliken-atoomlading en energiegaping tussen die hoogste gevulde molekuulorbitaal (HOMO) en die laagste ongevolle molekuulorbitaal (LUMO)) ondersoek, sowel as stabiliteit en aktiwiteit vir elektrochemiese waterspleting.

Die strukturele eienskappe het aangetoon dat slegs die kern-skil-nanodeeltjies, waar die kern-atome uit die sekondêre metaal bestaan, se kontakoppervlak groter as die Ni-nanodeeltjie is, maar steeds kleiner as die Pt-nanodeeltjie is. Die Fukui-funksie het getoon dat die waarskynlikheid van vergiftiging deur die OH⁻-groep groter by die bimetaal-nanodeeltjie as by die Ni-nanodeeltjie is, maar steeds laer as by die Pt-nanodeeltjie is. By die Mulliken-atoomlading is gesien dat die posisie waarheen die Ni-atome elektrone vanaf die kern onttrek van die sekondêre metaal afhanklik is, en laastens het die HOMO-LUMO-energiegaping gewys dat al die bimetaal-nanodeeltjies stabiel as die Ni-nanodeeltjie is.

Die benadering in hierdie studie stel navorsers in staat om 'n groter, herhaalbare spektrum van verskillende nanodeeltjies met bimetaal-strukture vir die ontwikkeling van WVR-katalisators te ondersoek.

Sleutelwoorde: nikkel, kobalt, chroom, mangaan, sink, sekondêre metaal, bimetaal-nanodeeltjie, waterspleting, waterstofvrystellingsreaksie

ABSTRACT

The hydrogen evolution reaction (HER) can occur in an acidic or alkaline medium. The alkaline HER is very important for water-splitting electrolyzers because contamination of H₂ and corrosion of the electrolyzers and electrodes are eliminated. However, the alkaline HER requires extra energy to break the covalent bonds in the water molecule. This requirement of the alkaline HER causes the reaction kinetics for the dissociation of water to slow down. Therefore, designing more efficient alkaline HER catalysts is critical to lower the energy barrier and improve the hydrogen adsorption for the H–H bond formation.

Although several highly active non-noble metal compounds have been identified as catalysts in an alkaline medium for the oxygen evolution reaction (OER), there is a lack of non-noble metal equivalents for the hydrogen evolution reaction (HER). This shortcoming slows the development of cost-effective water-splitting devices in alkaline media.

Nickel was identified almost a century ago as a catalyst for OER and HER in alkaline media. In an attempt to increase the electrocatalytic activity and stability of Ni for the above reactions, two possible approaches can be used, namely the addition of a secondary metal or the increase of the contact surface. In this study, both approaches were applied.

The contact surface of the catalyst can be increased by using nanoparticles. Because nanoparticles are so small, their surface-to-volume ratio is larger than their equivalent material. In this study, nanoparticles with a magic number of 55, in other words, nanoparticles consisting of 55 atoms, were investigated.

The influence of the addition of a secondary metal to Ni can be investigated by building different Ni-containing bimetallic structures, namely NiCo, NiCr, NiMn and NiZn, using the Site Occupation Disorder (SOD) program. The most stable unique configurations for each Ni-containing bimetallic structure were identified and optimised. Afterwards, a bimetallic nanoparticle with 55 atoms was cut from each bulk structure and optimised. Two core-shell nanoparticles were also built and optimised, as well as two nanoparticles whose core and corner atoms in one consist of Ni atoms and the other of the secondary metal. Therefore, ten nanoparticles were constructed and optimised for each bimetallic combination.

For each of the nanoparticles, three structural properties (volume, surface area and surface-to-volume ratio) and three electronic properties (Fukui function, Mulliken atomic charge and the energy gap between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied

molecular orbital (LUMO)) were investigated, as well as stability and activity for electrochemical water splitting.

The structural properties showed that only the core-shell nanoparticles, whose core atoms consist of the secondary metal, have a contact surface larger than the Ni nanoparticle, but still smaller than the Pt nanoparticle. The Fukui function showed that the probability of poisoning by the OH⁻ group is greater with the bimetallic nanoparticle than with the Ni nanoparticle, but still lower than with the Pt nanoparticle. The Mulliken atomic charge showed that the position to which the Ni atoms withdraw electrons from the core depends on the secondary metal, and finally, the HOMO-LUMO energy gap showed that all the bimetallic nanoparticles are more stable than the Ni nanoparticle.

The approach in this study enables researchers to investigate a larger, repeatable spectrum of different nanoparticles with bimetallic structures for developing WVR catalysts.

Keywords: nickel, cobalt, chromium, manganese, zinc, secondary metal, bimetallic nanoparticle, water splitting, hydrogen evolution reaction

VERKLARING

Ek, Monique van den Berg, verklaar dat die proefskrif getiteld: Nikkel-bevattende bimetaal-nanodeeltjies as katalisatore vir elektrochemiese watersplyting, ingedien ter voldoening aan die vereistes vir die graad Magister in Chemie, my eie oorspronklike en onafhanklike werk is onder leiding van Prof C.G.C.E. van Sittert en Dr R. Malgas-Enus, behalwe waar dit in die teks erken word, en is nie in die geheel of gedeeltelik aan enige ander tersiêre instelling voorgelê nie.

Geteken te Noordwes-Universiteit (Potchefstroomkampus).

X

Monique van den Berg

INHOUDSOPGAWE

Hoofstuk 1	Inleiding.....	1
1.1	Agtergrond.....	2
1.2	Probleemstelling.....	2
1.3	Doelstelling en doelwitte.....	3
1.4	Ondersoekmetode	4
1.5	Verwysings.....	6
Hoofstuk 2	Literatuurstudie	7
2.1	Inleiding.....	8
2.2	Elektroliseerder	8
2.2.1	Suurstofvrystellingsreaksie (SVR).....	9
2.2.2	Waterstofvrystellingsreaksie (WVR).....	10
2.3	Oorsig van elektrokatalisator in alkaliese medium	12
2.3.1	Moontlike katalisators	12
2.3.2	Ander studies wat gedoen is op elektrokatalisators in alkaliese medium.....	13
2.4	Nanodeeltjies	14
2.4.1	Tipes en strukture van bimetaal-nanodeeltjies	16
2.5	Berekeningsagtergrond	18
2.5.1	Strukturele eienskappe	18
2.5.2	Elektroniese eienskappe.....	18
2.6	Samevatting	21
2.7	Verwysings.....	22
Hoofstuk 3	Rekenaarmatige vergelyking van eienskappe van 55 atoom sferiese Ni, Co, Cr, Mn en Zn nanodeeltjies (Artikel1).....	27
3.1	Inleiding.....	29
3.2	Berekeningsmetode	30
3.2.1	Modelontwikkeling en validering met betrekking tot uitgebreide strukture	30
3.2.2	Uitbreiding van model vir monometaal-nanodeeltjies	32
3.2.3	Eienskappe van die monometaal nanodeeltjies	34
3.3	Resultate en bespreking	35
3.3.1	Modelontwikkeling en validering met betrekking tot uitgebreide strukture	35
3.3.2	Uitbreiding van model vir monometaal-nanodeeltjies	37
3.3.3	Eienskappe van monometaal-nanodeeltjies.....	43
3.4	Gevolgtrekking	52

3.5	Verwysings.....	55
Hoofstuk 4	Invloed van sekondêre metale op die stabiliteit en aktiwiteit van Ni-nanodeeltjies (Artikel 2)	58
4.1	Inleiding.....	60
4.2	Berekeningsmetode	61
4.2.1	Konstruksie van bimetaal uitgebreide strukture.....	62
4.2.2	Energieberekening van unieke konfigurasies.....	62
4.2.3	Optimisering van geïdentifiseerde uitgebreide-strukture	63
4.2.4	Konstruksie en optimisering van bimetaal-nanodeeltjies.....	63
4.2.5	Eienskapberekening vir Pt-nanodeeltjie	64
4.2.6	Eienskapberekening vir bimetaal-nanodeeltjie	64
4.3	Resultate en bespreking	64
4.3.1	Identifisering van die NiM-bimetaal uitgebreide strukture met die hoogste, middelste en laagste relatiewe energie	64
4.3.2	Vergelyking van eienskappe vir die Pt- en Ni-nanodeeltjie.....	68
4.3.3	Bimetaal-nanodeeltjies	71
4.4	Gevolgtrekking	89
4.5	Verwysings.....	92
Hoofstuk 5	Evaluering en Aanbevelings	94
5.1	Inleiding.....	95
5.2	Evaluering	96
5.2.1	Model ontwikkeling	96
5.2.2	Bimetaal-nanodeeltjies	97
5.3	Aanbevelings	98
5.4	Verwysings.....	100
Hoofstuk 6	Bylae.....	101
6.1	Bylaag A: Fraksionele koördinate van die monometaal uitgebreide strukture .	102
6.2	Bylaag B: Fraksionele koördinate van die monometaal-nanodeeltjies.....	106
6.3	Bylaag C: Fraksionele koördinate en voorstelling van die bimetaal-nanodeeltjies.....	114
6.3.1	NiCo-nanodeeltjies	114
6.3.2	NiCr-nanodeeltjies	127
6.3.3	NiMn-nanodeeltjies	140
6.3.4	NiZn-nanodeeltjies.....	153

LYS VAN AFKORTINGS EN SIMBOLE

Simbole:

Å	Angstrom
M ₅₅ / (NiM) ₅₅	Monometaal nanodeeltjie / Bimetaal nanodeeltjie met towergetal 55
e	Elektron lading
e ⁻	Elektron
E _{HGMO}	Energie van hoogste gevulde molekuulorbitaal
E _{LOMO}	Energie van laagste ongepulde molekuulorbitaal
eV	Elektron volt
ΔE _{HGMO-LOMO}	Energiegaping tussen die HGMO en LOMO

Afkortings:

3D	Driedimensionele
AGB	Algemene gradiëntbenadering
AO	Afgekapte oktaëder
CASTEP	CAMbridge Serial Total Energy Package
CHPC	Centre for High Performance Computing
COMPASSIII	Gekondenseerde-fase-geoptimaliseerde molekulêre potensiaal vir atomistiese simulasiestudies
CRB	Chemiese hulpbronveredeling
DFT	Digtheidfunksionaalteorie
DFT-D	Digtheidfunksionaalteorie met verspreidingskorreksie
DFT-TS	Tkatchenko-Scheffler-verspreidingskorreksie
DNP	Dubbelnumeries-plus-polarisasie
DT	Digtheid van toestande
Fm-3m	Ruimtegroep nommer 225
GTH	Goedecker-Teter-Hutter
GVG	Gaussian-vlak-golf
HGMO	Hoogste gevulde molekuulorbitaal
I-43m	Ruimtegroep nommer 217
Im-3m	Ruimtegroep nommer 229
LOMO	Laagste ongepulde molekuulorbitaal
NWU	Noordwes-universiteit
OTFG	On the fly generated
P63/mmc	Ruimtegroep nommer 194

PBE	Perdew, Burke and Enzerhof
PGM	Platinumgroepmetaal
PVG	Projektor-versterkte golf
SAAWK	Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns
SOD	Site Occupancy Disorder
SVR	Suurstofvrystellingsreaksie
USP	Ultrasagte pseudopotensiaal
VASP	Vienna-Ab-initio-sagtewarepakket
VSK	Vlaksentries kubies

Engelse term vir afrikaanse afkorting

AGB	GGA	Generalised Gradient Approximation
AO	TO	Truncated Octahedron
GVG	GVG	Gaussian variate generator
HGMO	HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LOMO	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
PVG	PAW	Projector augmented wave
SVR	OER	Oxygen Evolution Reaction
TD	DOS	Density of states
VSK	FCC	Face Centered Cubic
WVR	HER	Hydrogen Evolution Reaction

LYS VAN TABELLE

Tabel 2-1:	Towergetalle van 'n kuboöktäediese VSK nanodeeltjie.....	15
Tabel 3-1:	Sy-lengtes (Å) en hoekgroottes (°) vir ingevoerde eenheidselle van Ni, Co, Cr en Zn	31
Tabel 3-2:	OTFG ultrasag-pseudopotensiale van Ni, Co, Cr, Mn en Zn se afsny-energiewaardes in eV	33
Tabel 3-3:	Vergelyking van sy-lengtes (Å) en hoekgroottes (°) vir die uitgebreide strukture van Ni, Co, Cr, Mn en Zn met hul ruimte groepe	37
Tabel 3-4:	Energie-afsnijwaardes, relatiewe energie per atoom en verskil in relatiewe energie vir opeenvolgende energie-afsnijwaardes.....	38
Tabel 3-5:	Volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding van Ni nanodeeltjie by k-puntrooster 1×1×1 en 3×3×3.....	39
Tabel 3-6:	Mulliken-atoomladings in elektronlading (e) op geïdentifiseerde atoomtipes (A-E) van Ni-nanodeeltjie by die twee verskillende k-puntroosters.....	42
Tabel 3-7:	Volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding van monometaal-nanodeeltjies.....	43
Tabel 3-8:	Elektronkonfigurasie van Ni, Co, Cr, Mn en Zn	47
Tabel 3-9:	Mulliken-atoomladings op geïdentifiseerde atome (A-E) van Ni-, Co-, Cr-, Mn- en Zn-nanodeeltjies in elektronlading(e) met CASTEP bepaal.....	48
Tabel 3-10:	Mulliken-atoomladings van geïdentifiseerde atome (A-E) van Ni-, Co-, Cr-, Mn- en Zn-nanodeeltjies met DMol ³ in elektronlading(e) bepaal	50
Tabel 3-11:	Berekende energiegaping tussen die HGMO en LOMO van Ni-, Co-, Cr-, Mn-, en Zn-nanodeeltjies	51
Tabel 4-1:	Samevatting van die geoptimeerde geïdentifiseerde uitgebreide strukture vir die vier bimetaal-kombinasies met die hoogste, middelste en laagste relatiewe energie vir elke bimetaal-kombinasie	67

Tabel 4-2:	Volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding van Pt- en Ni-nanodeeltjies	68
Tabel 4-3:	Mulliken-atoomladings in elektronlading (e) op geïdentifiseerde atoomtipes (A-E in Figuur 3-4) van Pt- en Ni-nanodeeltjies.....	70
Tabel 4-4:	Berekende HGMO-LOMO-energiegaping van die Ni- en Pt-nanodeeltjies	70
Tabel 4-5:	Die NiCo-nanodeeltjies se benaming, atoomverhouding, volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding	71
Tabel 4-6:	Die NiCr-nanodeeltjies se benaming, atoomverhouding, volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding	73
Tabel 4-7:	Die NiMn-nanodeeltjies se benaming, atoomverhouding, volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding	74
Tabel 4-8:	Die NiZn-nanodeeltjies se benaming, atoomverhouding, volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding	75
Tabel 4-9:	Kleinste kontakoppervlak bimetaal-nanodeeltjies.....	77
Tabel 4-10:	Mulliken-atoomladings van geïdentifiseerde atome (Figuur 3-4 (A-E)) van NiCo-, Ni- en Pt-nanodeeltjies, wat met DMol ³ bereken is, in elektronlading(e).....	82
Tabel 4-11:	Mulliken-atoomladings van geïdentifiseerde atome (Figuur 3-4 (A-E)) van NiCr-, Ni- en Pt-nanodeeltjies, wat met DMol ³ bereken is, in elektronlading(e).....	83
Tabel 4-12:	Mulliken-atoomladings van geïdentifiseerde atome (Figuur 3-4 (A-E)) van NiMn-, Ni- en Pt-nanodeeltjies, wat met DMol ³ bereken is, in elektronlading(e).....	83
Tabel 4-13:	Mulliken-atoomladings van geïdentifiseerde atome (Figuur 3-4 (A-E)) van NiZn-, Ni- en Pt-nanodeeltjies, wat met DMol ³ bereken is, in elektronlading(e).....	84
Tabel 4-14:	Mulliken-atoomladings van geïdentifiseerde atome (Figuur 3-4 (C-E)) van NiCo ₁₀ , NiCr ₁₀ , NiMn ₁₀ , NiZn ₁₀ en Ni-nanodeeltjie, wat met DMol ³ bereken is, in elektronlading(e).....	85

Tabel 4-15:	Berekende HGMO-LOMO-energiegaping van Ni-, Pt-, en NiCo-nanodeeltjies	86
Tabel 4-16:	Berekende HGMO-LOMO-energiegaping van Ni-, Pt-, en NiCr-nanodeeltjies	87
Tabel 4-17:	Berekende HGMO-LOMO-energiegaping van Ni-, Pt-, en NiMn-nanodeeltjies	88
Tabel 4-18:	Berekende HGMO-LOMO-energiegaping van Ni-, Pt-, en NiZn-nanodeeltjies	88
Tabel 5-2:	Opsomming van die optimum stellings vir die gevalideerde model	96

LYS VAN FIGURE

Figuur 1-1:	Vloeidiagram van die ondersoek metode	5
Figuur 2-1:	Skematiese illustrasie van 'n elektroliseerder	8
Figuur 2-2:	Skematiese voorstelling van moontlike meng patrone: kern-skil- (a), subtros- (b), gemengde (c) en multidop- (d) bimetaal nanodeeltjies.....	17
Figuur 2-3:	Skematiese voorstelling van verskillende vorms van nanodeeltjies: oktaëdries (a), ikosaëdries (b) en dekaëdries (c).....	17
Figuur 2-4:	Skematiese voorstelling van die HGMO en LOMO van verbinding A en B.....	20
Figuur 2-5:	Skematiese voorstelling van die HGMO-LOMO-energiegaping.....	20
Figuur 3-1:	Die relatiewe energie van die uitgebreide strukture van die metale (Ni, Co, Cr, Mn en Zn), na optimisering, per atoom teenoor die k-puntdigthede.....	36
Figuur 3-2:	Vergelyking van die d-bandmiddelpunt en bandgaping van Ni-nanodeeltjie vir die 1×1×1- en 3×3×3-k-puntroosters	40
Figuur 3-3:	Elektrondigheidsverskil met twee verskillende k-puntroosters bereken en op die elektrondigtheid van die Ni-nanodeeltjie gekarteer. Die iso- oppervlakskaal aan die regterkant van Ni-nanodeeltjies toon waardes van positief by rooi na negatief by blou.....	41
Figuur 3-4:	Verskillende tipes atome binne die nanodeeltjie waarvan die Mulliken- atoomladings vergelyk word	42
Figuur 3-5:	d-bandmiddelpunt en bandgaping van Ni-, Co-, Cr-, Mn- en Zn- nanodeeltjies	45
Figuur 3-6:	Elektrondigheidsverskil op die elektrondigtheid van Ni-, Co-, Cr-, Mn- en Zn-nanodeeltjies gekarteer. Die iso-oppervlakskaal aan die regterkant van die monometaal-nanodeeltjies toon waardes van positief by rooi na negatief by blou.....	46
Figuur 3-7:	Nukleofiliese Fukui-funksie (f(+)) gekarteer op die elektrondigtheid van Ni-, Co-, Cr-, Mn- en Zn-nanodeeltjies.....	49

Figuur 4-1:	Die relatiewe energie (met betrekking tot die konfigurasie met die hoogste energie) vir NiCo-uitgebreide strukture teenoor die konfigurasienommer.....	65
Figuur 4-2:	Die relatiewe energie (met betrekking tot die konfigurasie met die hoogste energie) vir NiCr-uitgebreide strukture teenoor die konfigurasienommer.....	65
Figuur 4-3:	Die relatiewe energie (met betrekking tot die konfigurasie met die hoogste energie) vir NiMn-uitgebreide strukture teenoor die konfigurasienommer	66
Figuur 4-4:	Die relatiewe energie (met betrekking tot die konfigurasie met die hoogste energie) vir NiZn-uitgebreide strukture teenoor die konfigurasienommer	66
Figuur 4-5:	Nukleofiliese Fukui-funksie gekarteer op die elektrondigtheid van die Pt- en Ni-nanodeeltjies.....	69
Figuur 4-6:	Kombinasie van nukleofiliese Fukui-funksie (f(+)) gekarteer op die elektrondigtheid en atoomverspreiding binne NiCo-nanodeeltjies.....	78
Figuur 4-7:	Kombinasie van nukleofiliese Fukui-funksie (f(+)) gekarteer op die elektrondigtheid en atoomverspreiding binne NiCr-nanodeeltjies.....	79
Figuur 4-8:	Kombinasie van nukleofiliese Fukui-funksie (f(+)) gekarteer op die elektrondigtheid en atoomverspreiding binne NiMn-nanodeeltjies	80
Figuur 4-9:	Kombinasie van nukleofiliese Fukui-funksie (f(+)) gekarteer op die elektrondigtheid en atoomverspreiding binne NiZn-nanodeeltjies	81

Hoofstuk 1 Inleiding

Hierdie hoofstuk verskaf 'n algemene oorsig van die belangrikheid van elektrochemiese toestelle, soos byvoorbeeld elektroliseerders. In die elektrochemiese toestelle word chemiese-energie, wat verkry word deur 'n bindingbrekingsreaksie, omgeskakel na elektriese-energie. In die geval van waterelektrolise kan hierdie elektrochemiese toestelle beskou word as 'n battery wat volhoubare energie kan verskaf deur water herhaaldelik in waterstof en suurstof te verdeel. Die ontwikkeling van hierdie elektrochemiese toestelle word egter belemmer deur die oorpotensiaal wat nodig is vir sommige van die halfreaksies wat plaasvind tydens die splitsing van water. Die oorpotensiaal word beïnvloed deur die tipe materiaal wat vir die elektrokatalisator in hierdie toestelle gebruik word. Dus word die oorpotensiaalhindernisse van hierdie elektrochemiese-toestelle in hierdie hoofstuk uiteengesit deur die probleemstelling. Die gewenste uitkoms van hierdie studie word in die doelstelling en doelwitte gestel, tesame met die ondersoekmetode wat toegepas is om die uitkoms te bereik.

1.1	Agtergrond	2
1.2	Probleemstelling.....	2
1.3	Doelstelling en doelwitte.....	3
1.4	Ondersoekmetode	4
1.5	Verwysings.....	6

1.1 Agtergrond

Fossielbrandstowwe word wêreldwyd as die primêre bron van energie gebruik. Hierdie energiebron is egter onder druk vanweë die toenemende aanvraag na energie en verminderde beskikbaarheid van fossielbrandstofbronne. Die gebruik van hierdie energiebron lei voorts tot besoedeling, wat op sy beurt weer tot aardverwarming lei.¹ Daar is dus 'n dringende behoefte aan skoon, hernubare energiebronne. Voorbeelde van hernubare energiebronne wat tans gebruik word, is son-, wind- en waterenergie. Hierdie hernubare energiebronne het egter lae energie-afleringsdoeltreffendheid as gevolg van onderbrekings in beskikbaarheid. Die daaglikse gebruik van hierdie energiebronne is dus beperk.¹

'n Moontlike oplossing vir die bogenoemde energie-afleringsdoeltreffendheidsprobleem is die omskakeling van die hernubare energie vanaf hierdie bronne na chemiese brandstowwe wat gestoor en vervoer kan word. Een van die belowendste chemiese brandstofopsies is waterstof vanweë die relatiewe beskikbaarheid, hoë gravimetriese energiedigtheid en emissievrye verbruik daarvan.² Waterstof is egter nie vrylik beskikbaar nie en moet dus vervaardig word. Een moontlike vervaardigingsmetode van waterstof is watersplyting (waterelektrolise). Hierdie vervaardigingsmetode lewer hoë-suiwerheid waterstof as gevolg van hoë reaksieselektiwiteit.¹⁻³

Waterelektrolise kan in twee halfselreaksies verdeel word: die suurstofvrystellingsreaksie (SVR) en die waterstofvrystellingsreaksie (WVR). Die SVR is die reaksie waartydens water by die anode van 'n waterelektroliseerder geoksideer word om O_2 en H^+ te produseer; die WVR is die reaksie waartydens H^+ by die katode van 'n waterelektroliseerder tot H_2 gereduseer word.

Die WVR kan in 'n suur óf 'n alkaliese medium plaasvind. Die alkaliese WVR is van groot belang vir die praktiese gebruik van waterelektroliseerders omdat kontaminasie van H_2 en korrosie van waterelektroliseerders en elektrodes binne die waterelektroliseerders uitgeskakel word.⁴ Die alkaliese WVR benodig egter ekstra energie om die kovalente bindings in die watermolekuul te breek. Hierdie vereiste van die alkaliese WVR veroorsaak dat die reaksiekinetika vir die dissosiasie van water vertraag word.⁴ Verder is die ontwikkeling van katalisators wat oor gunstige waterstofadsorpsie vir die alkaliese WVR beskik, 'n uitdaging.⁴ Dit is dus krities om doeltreffender alkaliese WVR-katalisators te ontwerp ten einde die energieversperring te verlaag en die waterstofadsorpsie vir die H-H-bindingsvorming te verbeter.

1.2 Probleemstelling

Tot dusver is meestal platinumgroepmetale gebruik vanweë hul uitstekende katalitiese aktiwiteit en stabiliteit as WVR-katalisators. Die kommersiële gebruik van waterelektrolise met 'n alkaliese

medium word egter deur die natuurlike skaarsheid en hoë koste van hierdie katalisators beperk.⁵⁻⁶ 'n Moontlike oplossing is die gebruik van aard-oorvloedige metaalverbindinge as katalisators.

Alhoewel verskeie hoogs aktiewe aard-oorvloedige metaalverbindinge as katalisators vir die SVR in 'n alkaliese medium geïdentifiseer is,^{3, 5} is daar 'n gebrek aan aard-oorvloedige metaal ekwivalente vir die WVR in 'n alkaliese medium. Hierdie gebrek vertraag die ontwikkeling van koste-effektiewe waterspletingstoestelle in alkaliese oplossings.⁶ 'n Voorbeeld van 'n aard-oorvloedige metaal wat al byna 'n eeu gelede as 'n katalisator vir SVR en WVR in alkaliese oplossings geïdentifiseer is, is nikkel (Ni).⁶ Vergeleke met alle Ni-bevattende katalisators, toon Ni-bevattende legerings en Ni-bevattende heterostrukture die belowendste elektrokatalitiese aktiwiteit en stabiliteit.¹

Daar is voorts in elektrokatalise aangetoon dat die stroomdigtheid met die toeganklikheid van die elektroliet tot die aktiewe oppervlakte verhoog kan word. Hierdie verhoging in aktiewe oppervlakte is moontlik deur van nanodeeltjies gebruik te maak. Met toenemende oppervlakte verhoog Ni se stroomdigtheid byna lineêr.¹ Deur Ni-gebaseerde legeringsnanostrukture te gebruik, kan die beperking van die katalitiese aktiwiteit oorkom word. Ni-gebaseerde legeringsnanostrukture is suksesvol gesintetiseer en toon hoë aktiwiteit en stabiliteit vir WVR-elektrokatalise.¹ Vergeleke met monometaal-nanodeeltjie-katalisators toon bimetaal-nanodeeltjie-katalisators 'n hoër potensiaal in katalitiese aktiwiteit weens hul verbeterde katalitiese eienskappe.⁷⁻⁸ Bimetaal-nanodeeltjies het nie net die kombinasie van die eienskappe wat verband hou met die teenwoordigheid van twee individuele metale nie, maar ook nuwe eienskappe as gevolg van 'n sinergie tussen die twee metale.⁸ Daarom is dit van groot belang om diestrukturele en elektroniese eienskappe van bimetaal-nanodeeltjies op atoomskaal te verstaan.

1.3 Doelstelling en doelwitte

Doelstelling:

Die doelstelling van dié studie is die ontwikkeling en evaluering van 'n model vir die ondersoek van Ni-bevattende nanodeeltjies as katalisators vir elektrochemiese waterspleting.

Doelwitte:

Ten einde die bostaande doelstelling te bereik, was die doelwitte soos volg:

- konstruksie en optimisering van suiwer uitgebreide strukture van Ni, Cr, Mn, Co en Zn met behulp van die "Cambridge Serial Total Energy Package" (CASTEP)⁹;

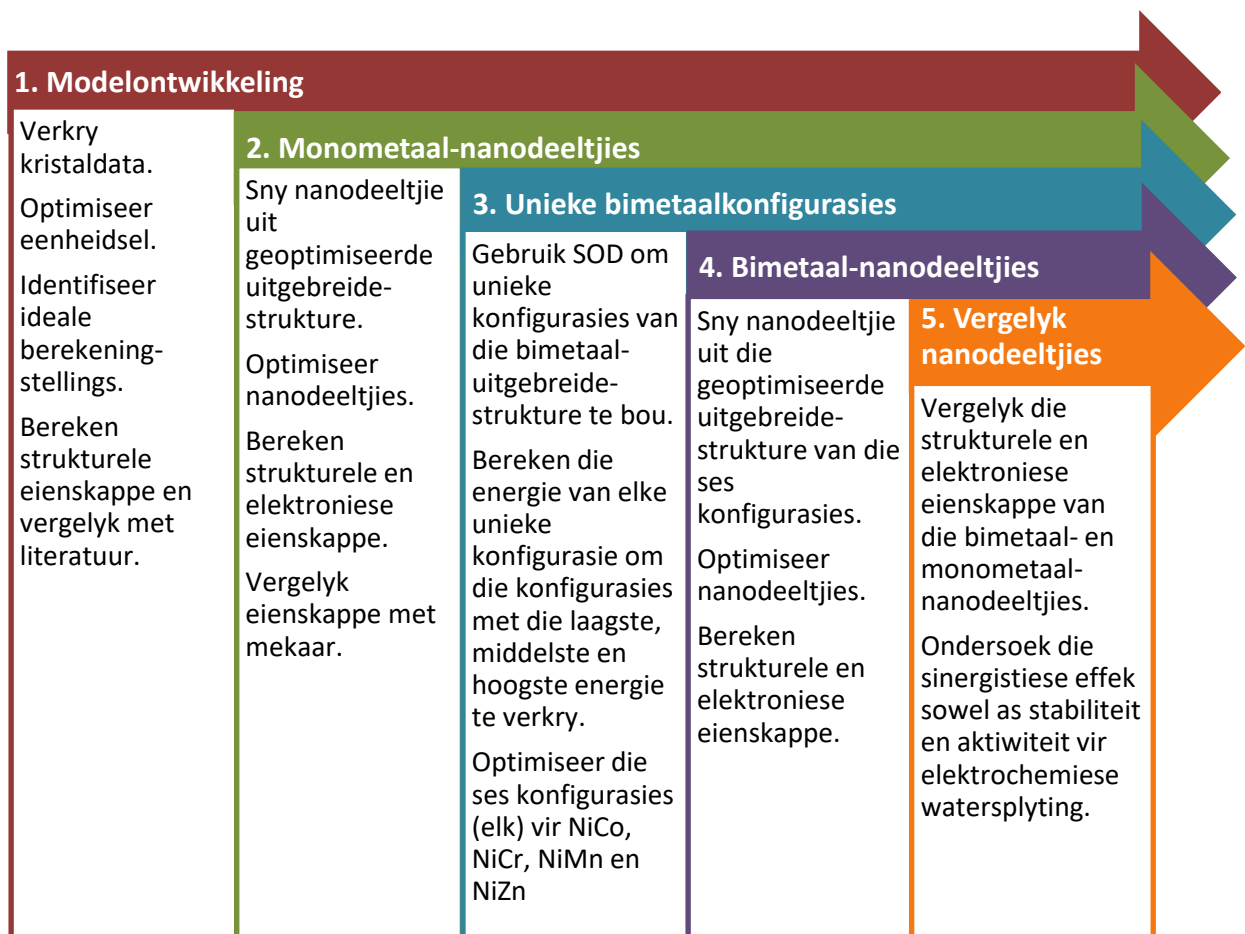
- konstruksie van monometaal-nanodeeltjies (M_{55}) vanaf die geoptimiseerde uitgebreide strukture van Ni, Cr, Mn, Co en Zn, en optimisering van die nanodeeltjies met behulp van CASTEP⁹;
- bepaling van die strukturele en elektroniese eienskappe van die monometaal-nanodeeltjies met behulp van 'n energieberekening binne CASTEP⁹ en DMol³ ¹⁰⁻¹¹ van Material Studio-sagteware¹²;
- konstruksie van unieke uitgebreide NiM-bimetaalstrukture ($M = \text{Cr, Mn, Co en Zn}$) met behulp van die "Site Occupation Disorder" (SOD)-program¹³;
- identifisering van die mees stabiele uitgebreide NiM-bimetaalstrukture ($M = \text{Cr, Mn, Co en Zn}$) deur die vergelyking van die elektroniese energie van die onderskeie NiM-bimetaalstrukture soos verkry uit 'n energieberekening met behulp van CASTEP⁹;
- optimisering van die mees stabiele uitgebreide NiM-bimetaalstrukture ($M = \text{Cr, Mn, Co en Zn}$) met behulp van CASTEP⁹;
- konstruksie van bimetaal-nanodeeltjies ($(\text{NiM})_{55}$) vanaf die mees stabiele uitgebreide NiM-bimetaalstrukture ($M = \text{Cr, Mn, Co en Zn}$) en optimisering van die bimetaal-nanodeeltjies met behulp van CASTEP⁹;
- bepaling van die strukturele en elektroniese eienskappe van die bimetaal-nanodeeltjies met behulp van 'n energieberekening binne DMol³ ¹⁰⁻¹¹ ;
- ondersoek watter van die sekondêre metale (Co, Cr, Mn en Zn) kan die stabiliteit en aktiwiteit van Ni-nanodeeltjie verbeter in terme van die strukturele en elektroniese eienskappe.

1.4 Ondersoekmetode

Die ondersoekmetode wat in hierdie studie gebruik is, word in Figuur 1-1 saamgevat. Materials Studio2020-sagteware¹² met die CASTEP-module⁹ is gebruik om 'n model te ontwikkel. Die model is met die literatuur vergelyk om dit te valideer. Die gevalideerde model is gebruik om monometaal-nanodeeltjies met 'n ingeboude funksie van Materials Studio 2020¹² te bou. Die strukturele en elektroniese eienskappe van die monometaal-nanodeeltjies is daarna ondersoek.

Unieke konfigurasies van die uitgebreide strukture is met die SOD-program¹³ geïdentifiseer. Dié unieke konfigurasies is met energieberekeninge binne CASTEP⁹ ondersoek. Die konfigurasies met die hoogste, laagste en middelste energie is geometries geoptimiseer. 'n Bimetaal-nanodeeltjie met 55 atome is met behulp 'n ingeboude funksie van Material Studio¹² uit elk van die geïdentifiseerde uitgebreide strukture gesny. Die bimetaal-nanodeeltjies is in 'n periodiese sisteem geplaas en geometries geoptimiseer. Ná die optimisering is die sinergistiese effek binne

die bimetaal-nanodeeltjies ondersoek wat betref strukturele en elektroniese eienskappe sowel as stabiliteit en aktiwiteit vir elektrochemiese waterspleting.



Figuur 1-1: Vloeiagram van die ondersoek metode

1.5 Verwysings

1. Gong, M.; Wang, D. Y.; Chen, C. C.; Hwang, B. J.; Dai, H. J., A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Research* 2016, 9 (1), 28-46.
2. Crabtree, G. W.; Dresselhaus, M. S.; Buchanan, M. V., The hydrogen economy. *Physics Today* 2004, 57 (12), 39-44.
3. Zeng, K.; Zhang, D. K., Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications (vol 36, pg 307, 2010). *Progress in Energy and Combustion Science* 2011, 37 (5), 631-631.
4. Li, Z.; Niu, W. H.; Yang, Z. Z.; Kara, A.; Wang, Q.; Wang, M. Y.; Gu, M.; Feng, Z. X.; Du, Y. G.; Yang, Y., Boosting alkaline hydrogen evolution: the dominating role of interior modification in surface electrocatalysis. *Energy & Environmental Science* 2020, 13 (9), 3110-3118.
5. Greeley, J.; Jaramillo, T. F.; Bonde, J.; Chorkendorff, I. B.; Norskov, J. K., Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. *Nat Mater* 2006, 5 (11), 909-13.
6. Gong, M.; Dai, H. J., A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts. *Nano Research* 2015, 8 (1), 23-39.
7. Liu, X. W.; Wang, D. S.; Li, Y. D., Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures. *Nano Today* 2012, 7 (5), 448-466.
8. Zaleska-Medynska, A.; Marchelek, M.; Diak, M.; Grabowska, E., Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Adv Colloid Interface Sci* 2016, 229, 80-107.
9. Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C., First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift Fur Kristallographie* 2005, 220 (5-6), 567-570.
10. Delley, B., An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of chemical physics* 1990, 92 (1), 508-517.
11. Delley, B., From molecules to solids with the DMol 3 approach. *The Journal of chemical physics* 2000, 113 (18), 7756-7764.
12. BIOVIA, D. S., Material Studio, 2020. 2020.
13. Grau-Crespo, R.; Hamad, S.; Catlow, C. R. A.; de Leeuw, N. H., Symmetry-adapted configurational modelling of fractional site occupancy in solids. *Journal of Physics-Condensed Matter* 2007, 19 (25).

Hoofstuk 2 Literatuurstudie

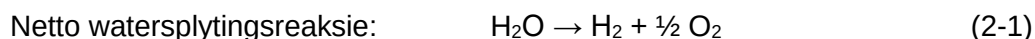
Hierdie hoofstuk skep die basis vir die ontwikkeling en toepassing van 'n rekenaarmatige berekeningsmodel in elektrochemie, spesifiek die gebruik van nanodeeltjies in die veld van waterelektrolise. Die hoofstuk bestaan uit drie duidelike onder afdelings, naamlik elektrochemiese waterelektrolise, nanodeeltjies en berekeningsagtergrond. Die afdeling oor chemiese waterelektrolise bevat die agtergrond oor waterelektrolise en 'n in-diepte bespreking van die waterstofvrystellingsreaksie (WVR). Verder word moontlike katalisators, met 'n fokus op alkaliese katalisators vir die WVR bespreek. In die tweede afdeling word 'n breë oorsig van nanodeeltjies gegee. Laastens word die berekeningsagtergrond van die verskillende eienskappe wat in die studie bereken is, verduidelik.

2.1	Inleiding.....	8
2.2	Elektroliseerder	8
2.2.1	Suurstofvrystellingsreaksie (SVR).....	9
2.2.2	Waterstofvrystellingsreaksie (WVR).....	10
2.2.2.1	Probleme met alkaliese WVR.....	11
2.3	Oorsig van elektrokatalisator in alkaliese medium	12
2.3.1	Moontlike katalisators	12
2.3.2	Ander studies wat gedoen is op elektrokatalisators in alkaliese medium.....	13
2.4	Nanodeeltjies	14
2.4.1	Tipes en strukture van bimetaal-nanodeeltjies	16
2.5	Berekeningsagtergrond	18
2.5.1	Strukturele eienskappe	18
2.5.2	Elektroniese eienskappe.....	18
2.5.2.1	Digtheid van toestande.....	18
2.5.2.2	Elektrondigtheid	19
2.5.2.3	Mulliken-atoomlading	19
2.5.2.4	Fukui-funksie.....	19
2.5.2.5	HGMO-LOMO-energiegaping.....	20
2.6	Samevatting	21
2.7	Verwysings.....	212

2.1 Inleiding

Die hoë elektriese energiebehoefte wêreldwyd het aardverwarming en klimaatsverandering, as gevolg van besoedeling deur fossielbrandstowwe, tot gevolg. Om hierdie omgewingskrisis teë te werk en steeds aan die behoefte vir elektriese energie te voldoen, is skoon en hernubare energiebronne nodig.¹

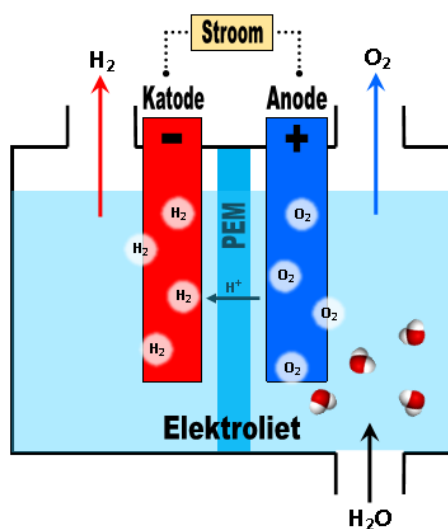
Daar is verskeie skoon en hernubare energiebronne, maar waterstof (H_2) blyk een van die mees belowende opsies te wees, as gevolg van hoë energiedigtheid en bergingskapasiteit. Dus het die belangstelling rakende die produksie van H_2 as 'n hernubare energiebron toegeneem.² Daar is verskeie metodes vir die vervaardiging van H_2 , waarvan elektrochemiese waterspleying (waterelektrolise) die voorloper is.



Die spleying van water (H_2O) in H_2 en suurstof (O_2) vind in 'n elektrochemiese toestel, naamlik 'n elektroliseerder, plaas.³

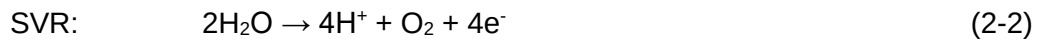
2.2 Elektroliseerder

Die elektroliseerder (Figuur 2-1) bestaan uit 'n katode (negatiewe pool) en 'n anode (positiewe pool) geskei deur 'n protonuitruilmembraan (PEM) in 'n elektroliet.⁴ Elektrisiteit word oor die anode en katode oor die PEM aangelê en veroorsaak dat die H_2O in sy samestellende molekules, naamlik H_2 en O_2 , verdeel.⁴ Die H_2 word versamel en geberg, terwyl die O_2 in die atmosfeer vrygestel of versamel en geberg word. Die H_2 kan óf as 'n saamgeperste gas óf in vloeibare vorm gestoor word. Die H_2 word gebruik om 'n H_2 -brandstofsels elektries aan te dryf.⁴



Figuur 2-1: Skematiese illustrasie van 'n elektroliseerder

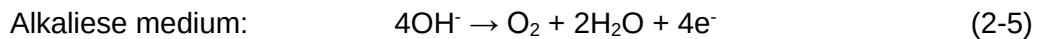
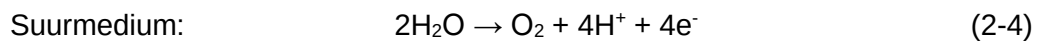
Die elektrochemiese sptyling van water in 'n elektroliseerder behels twee halfselredoksreaksies, naamlik die oksidasie by die anode (2-2), bekend as die suurstofvrystellingsreaksie (SVR), en die reduksie by die katode (2-3), bekend as die waterstofvrystellingsreaksie (WVR).⁵⁻⁶



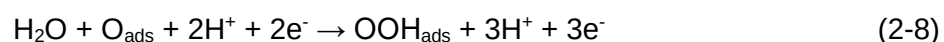
2.2.1 Suurstofvrystellingsreaksie (SVR)

Die SVR is beide teoreties⁷ en eksperimenteel⁸ deeglik ondersoek. Hierdie reaksie benodig 'n groot oorpotensiaal (1.23 eV) omdat die vorming van O_2 dubbel die aantal elektrone as die vorming van H_2 nodig het.⁹ Die groot oorpotensiaal lei tot stadige reaksiekinetika. Dus word 'n katalisator benodig om die reaksie te versnel. Die mate van versnelling van die reaksie hang hoofsaaklik van die aard van die elektrodemateriaal en die medium (elektroliet) af.

Die SVR kan in 'n suurmedium of alkaliese medium plaasvind. Die halfselreaksie varieer aan die hand van die betrokke medium, soos in vergelyking (2-4) en (2-5), onderskeidelik, aangedui word.

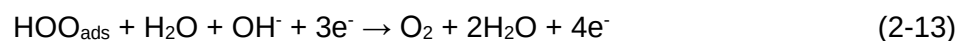
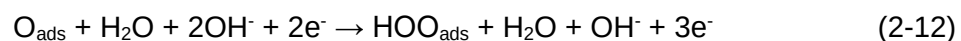


In suurmedium word H_2 en O_2 uit die oksidasie van H_2O vervaardig. Hierdie vervaardiging van H_2 en O_2 gaan met die verlies van elektrone gepaard.¹⁰⁻¹¹ In die vergelykings word adsorpsie van 'n spesie X op die oppervlak van 'n katalisator as X_{ads} aangedui. In die SVR-meganisme dissosieer die H_2O op die oppervlak en bind dit met die metaaloppervlak om metaaloksiede te vorm, wat dan 'n oppervlakgebonde hidroksielspesies (OH_{ads}) vorm (2-6). Hierdie oppervlakgebonde spesies word dan verder geoksideer om geadsorbeerde suurstof (O_{ads}) te vorm (2-7). Daarna word 'n geadsorbeerde superoksied-tussenproduk (OOH_{ads}) (2-8) gevorm, wat 'n voorloper van O_2 -vrystelling is (2-9).¹⁰⁻¹¹



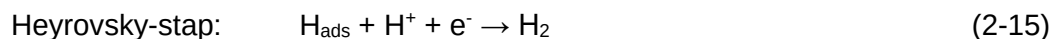
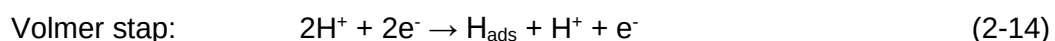
Die SVR in suurmedium word deur die tipe materiaal wat as die katalisator gebruik kan word, beperk, aangesien die aantal aard-oorvloedige metaaloksiede, wat teen die oksidatiewe potensiaal in suurmedia bestand is, skaars is.¹² Hierdie aard-oorvloedige metaaloksiede het egter 'n langtermyn korrosiebestandheid in alkaliese media,¹³ aangesien die meeste metaaloksiede en hidroksiede chemies stabiel in alkaliese media is.

In alkaliese media word O_2 en H_2O uit die oksidasie van die hidroksielgroepe (OH-groepe) vervaardig. Hierdie vervaardiging van H_2O en O_2 gaan gepaard met die verlies van vier elektrone.^{10, 14} Die OH-groepe adsorbeer op die oppervlak (OH_{ads}) (2-10), wat dan geoksideer word om geadsorbeerde suurstof (O_{ads}) te vorm (2-11). Daarna word 'n geadsorbeerde superoksied-tussenproduk (OOH_{ads}) (2-12) gevorm waaruit O_2 vervaardig word (2-13).



2.2.2 Waterstofvrystellingsreaksie (WVR)

Die WVR is 'n twee elektron-oordragproses met een katalitiese tussenproduk, naamlik H_{ads} , wat 'n geadsorbeerde waterstof op die oppervlak van die katalisator is.¹⁵ Die WVR is hoogsafhanklik van die omgewingstoestand. Die WVR-meganisme kan óf die 2-elektron-Volmer-Heyrovsky-reaksiepad volg (2-14¹⁶ en 2-15¹⁷), óf die Volmer-Tafel-reaksiepad (2-14¹⁶ en 2-16¹⁸), afhangende van die elektrodemateriaal.



'n Groot hoeveelheid beskikbare protone bevorder WVR-katalise in suurmedium, terwyl in alkaliese medium, die WVR relatief moeiliker by lae oorpotensiaal plaasvind.¹⁹

WVR in 'n suurmedium lei tot verdamping van die elektroliet of sterk suurmis, wat korrosie van die elektrolitiese sel tot gevolg het, sowel as kontaminasie van die vervaardigde H_2 .²⁰ Teoretiese studies het getoon dat die aktiwiteitstendense in 'n suurmedium afhanglik van die waterstofadsorpsie (H_{ads}) op kontakoppervlakke is.²¹

Die voordeel van alkaliese medium is dat minder gasse onder hoë-temperatuuroomstandighede vrygestel word as gevolg van hul lae dampdruk. Dit help met die vervaardiging van suiwer H_2 .²¹ 'n Alkaliese medium bied beter stabiliteit aan aard-oorvloedige metale deur korrosie en ontbinding te vermy, wat dus langdurige katalise tot gevolg het. WVR in alkaliese medium is dus 'n aantreklike alternatief bo WVR in suurmedium.²²

Studies het getoon dat die aktiwiteitstendense in 'n alkaliese medium deur die subtiële balans tussen drie belangrike beskrywers beheer word. Die eerste is die H_{ads} op die oppervlakte van die katalisator; die tweede is die voorkoming van hidroksieladsorpsie (OH_{ads}), ook genoem vergiftiging van kontakoppervlakke; en laaste is die energie wat nodig is om H_2O te dissosieer.²³⁻

25

Die adsorpsie-energie van 'n katalisator is 'n kernparameter in die bepaling van die omskakelingsdoeltreffendheid en stabiliteit binne 'n elektroliet. 'n Middelmatige adsorpsie-energie vir H_2O en H_2 op die kontakoppervlakke, wat 'n lae aantrekking tot OH -ione het, is nodig om die reaksie in 'n alkaliese medium by laer oorpotensiale, beter doeltreffendheid en stabiliteit te laat plaasvind.²³

Om die belangrikheid van die laaste beskrywer te bevestig, het Markovic et al.²⁶ 'n reeks eksperimente uitgevoer deur die oppervlak van die metaal met H_2O -dissosiasie-katalisators, soos $Ni(OH)_2$, te verander. Die $Ni(OH)_2$ het die dissosiasie van H_2O verbeter om H -atome te produseer wat dan deur die metaal se kontakoppervlakke versamel is en in H_2 herkombineer is.²⁶

Dus, om die ekstra energie te oorkom sodat die sterker kovalente $H-O-H$ -binding gebreek kan word, en die reaksiekinetika vinniger kan wees, moet 'n nuwe katalisator ontwikkel word. Tot op hede het slegs platinumgroepmetale (PGM) merkwaardige eienskappe om H_2O in alkaliese medium teen matige oorpotensiale te kataliseer, getoon, terwyl ander oorgangsmetale hoë oorpotensiale benodig.²⁷⁻²⁸ Daarom word hoofsaaklik PGM-gebaseerde katalisators vir alkaliese WVR op industriële skaal gebruik.²⁹ Daar is egter onlangs baie katalisators ondersoek wat vergelykbare of selfs beter katalitiese aktiwiteit as die PGM-gebaseerde katalisators het.³⁰ Daar is ook gevind dat sommige katalisators die vermoë het om beter te presteer in alkaliese medium as in suurmedium.³¹

2.2.2.1 Probleme met alkaliese WVR

Die rede waarom die hoë-presterende suurmedium-gebaseerde katalisators nie doeltreffend in die alkaliese media is nie, lê in die vereistes van die hoë oorpotensiaal om die katalise te inisieer, saam met die swak kragdoeltreffendheid in alkaliese media.

Daar is eksperimenteel bepaal dat die insluiting van water-aktiewe katalisators die WVR-aktiwiteit kan verhoog.²⁶ Byvoorbeeld, die Markovic-groep het die $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -bevattende Pt-katalisator ontwikkel om die WVR-aktiwiteit van Pt te verbeter deur die energieverperrings vir waterdissosiasie te verlaag.³² Sulke bifunksionele katalisators, wat volgens 'n eenvoudige meganisme werk, kan die Pt-aktiwiteit agtvoudig verhoog. 'n Waterdissosiasie vind by die grense van $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -trosse plaas, en die H_2 -tussenprodukte wat op die oppervlak van omringde Pt-aktiewe-areas adsorbeer word, vervaardig, en hercombineer om molekulêre H_2 te lewer. Om verder die vereiste van hoë-energie te bevestig, is hibriedkatalisators, gebaseer op koste-effektiewe metale, bv. Ni, Cu, en Ag, ondersoek. Daar is gevind dat na oppervlakwysigings deur $\text{Ni}(\text{OH})_2$, die prestasie van hierdie metale se aktiwiteit in alkaliese medium, hul aktiwiteit in suurmedium nader.²⁶ Alhoewel hierdie metode die aktiwiteit van PGM en koste-effektiewe metale in alkaliese medium verbeter het, is daar verskeie beperkings vir praktiese toepassings, byvoorbeeld komplekse sintesemetodes, moeilik-beheerbare koppelvlakke en stabiliteitsbepommernisse van langdurige gebruik.⁴

Sommige teoretiese studies het getoon dat die katalisatorprestasie in alkaliese medium oorwegend beheer word deur twee faktore, naamlik waterdissosiasie en H-bindingsenergie. Dus sal enige katalisator wat 'n beter vermoë het om die oppervlak-geadsorbeerde H_2O te dissosieer en goeie bindingsvermoë vir vervaardigde H_2 -spesies het, tot beter WVR-katalise in alkaliese medium lei.³³

2.3 Oorsig van elektrokatalisator in alkaliese medium

2.3.1 Moontlike katalisators

Onlangs is WVR-katalisators, met aard-oorvloedige elemente, veral koste-effektiewe oorgangsmetale (onder andere Fe, Co, Ni, Mo en W) en nie-metaal-elemente (onder andere C, N, S, O, P), omvattend in alkaliese medium vir die vervanging van edelmetaal-katalisators ondersoek.⁴ Alkaliese medium bied ook 'n aktiewe platform vir die materiaal wat as gevolg van hul swak stabiliteit in suurmedia nie aantreklik genoeg is nie, soos suiwer oorgangsmetale,³⁴ legerings-,³⁵⁻³⁷ oksied-,^{28, 38} en hidroksied-gebaseerde³⁹ katalisatormateriale. Daar is verskeie strategieë wat gebruik is om WVR se prestasie in alkaliese medium te verbeter, naamlik chemiese samestelling van elektrode materiaal, oppervlak- en geometrie-eienskappe, en heteroatoom-dotering.

Chemiese samestelling word beskou as 'n normale, maar kritiese, strategie vir die ontwerp van hoë-prestasie aard-oorvloedige metaalkatalisators. Verskeie studies het bevind dat die chemiese samestellings, soos die tipe elemente en die verhouding tussen metaal- en nie-metaalelemente,

sowel as die verhouding tussen binêre en ternêre legerings van metaalelemente die elektrochemiese aktiwiteit sterk beïnvloed.^{4, 40-41} As MoP as voorbeeld gebruik word, besit MoP 'n beter prestasie in vergelyking met Mo₃P en Mo, as gevolg van 'n hoër mate van fosforisasie.²³ Nog 'n voorbeeld is Co₂P en CoP. Die CoP presteer beter, aangesien hoër P tot beter H-bindingsenergie bydra.⁴² Dus is die chemiese samestelling een van die belangrikste faktore wat kan help om hoogsdoeltreffende katalisators met hoë stabiliteit vir alkaliese WVR te lewer.

Die geometrie eienskappe (onder andere grootte, konformasie en kristalliniteit) en die elektroniese struktuur (onder andere d-bandmiddelpunt en werkfunksies) van heterogene elektrokatalisators werk saam om adsorpsie van tussenprodukte, aktiveringsenergieë en energieversperrings te bepaal.⁴³⁻⁴⁴ Die oppervlakkarakterisering, soos poreusheid van komplekse, die molekule-argitektuur van aktiewe metaalgedeelte van die oppervlak en makromorfologieë van die katalisators, speel 'n belangrike rol in katalisatorontwerp en struktuuraktiwiteitsfunksie.⁴⁴ Dit beteken die oppervlak en geometrie-eienskappe beïnvloed die oppervlak se reaksietempo en die WVR-prestasie.

Dotering met metaal- of nie-metaal-elemente is een van die mees effektiewe maniere om elektrokatalitiese aktiwiteit te verbeter. Tot dusver is baie binêre en ternêre legerings en nie-metaal-gedoteerde elektrokatalisators met hoë sukses aangepas.^{33, 35, 45-47} Ni-gebaseerd binêre verbindings met verskillende doteringsmiddels soos Ni₃S₂, Ni₃N of Ni₅P₄ bewys dat heteroatome soos P, S en N aktief aan die reaksie deelneem, eerder as om eenvoudig 'n toeskouer te wees.⁴⁶ Deur vergelyking van teoretiese berekeninge en elektrochemiese toetse, is vasgestel dat die anisotropiese aard van die materiaal 'n algemene verskuiwing in H-adsorpsie vrye energie (ΔG_H) naby aan nul vir 'n verskeidenheid van adsorpsie oppervlakke met hoë-bedekkingsafhanklike eienskappe tot gevolg het.⁴⁸ Dus lei die dotering van heteroatome tot matige adsorpsie-energieë en stel bifunksionele sinergie inwerking om te help met vinniger waterdissosiasie om genoeg protone op te lewer om H-vervaardiging te versnel.⁴⁵ Die keuse van heteroatome hang egter van die inherente eienskappe van doteringsmiddel en gasheer, asook hul interaksies, af.⁴⁹ Verder beïnvloed die aantal heteroatome in die gasheerroosters ook grootliks die finale eienskappe van hibriedkatalisators; om sodoende beter aktiwiteit en stabiliteit te kry, moet 'n toepaslike doteringsmiddel gekies word en vereiste konsentrasie moet krities ontleed word om die oppervlak-chemie vir beter katalise te verander.

2.3.2 Ander studies wat gedoen is op elektrokatalisators in alkaliese medium

In die volgende afdeling word onlangse pogings vir die ontwikkeling van Ni-,^{37, 47, 50} en Co-^{38, 51-52} gebaseerde katalisators vir WVR in alkaliese medium bespreek.

Ni-gebaseerde katalisators word die meeste as gevolg van hul uitstekende weerstand teen korrosie in warm gekonsentreerde alkaliese media bestudeer. Verder word Ni-gebaseerde katalisators as gevolg van hul unieke 3d elektroniese verspreiding en vermoë om WVR in alkaliese medium uit te voer, as die mees belowende elektrodemateriaal vir WVR beskou.⁵³

Nanostrukture bied aansienlik groter oppervlakte en sodoende meer blootgestelde kontakoppervlak met veranderde elektroniese eienskappe. Daarom is nanogrootte Ni-gebaseerde katalisators met 'n eenvormige grootte en morfologiese verspreidings ter verbetering van die WVR-aktiwiteit in alkaliese medium ondersoek.⁵⁴⁻⁵⁵ Byvoorbeeld, die aktiwiteit van WVR het verbeter deur slegs NiPt-nanoplate in plaas van uitgebreide NiPt-strukture te gebruik.⁵⁶

Onlangs is verskeie Ni-nanodeeltjies met verskillende morfologieë deur eenvoudige solvotermiese reaksies met behulp van verskillende oleielamien (Oam)/Ni-bron molêre verhoudings in verskeie tipes alkoholiese oplosmiddels gesintetiseer.³⁴ Die Ni-nanodeeltjie wat in 2:8-verhouding van etanol tot Oam (NiEt-Oam-4)-nanodeeltjie voorberei is, is baie meer aktief as die ander nanodeeltjies met 'n uitruilstroomdigtheid van 0.191 mA cm^{-2} , sowel as langtermyn stabiliteit wat elektrokatalitiese werkverrigting van 'n kommersiële Pt-katalisator oorskry.³⁴ Die hoër katalitiese werkverrigting is toegeskryf aan die groter kontakoppervlak op die katalisatoroppervlak, gebaseer op die spesiale oop morfologie en gekoppelde netwerk vir beter ladingoordrag.

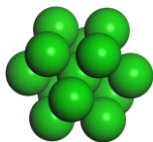
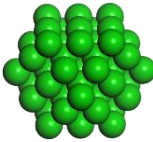
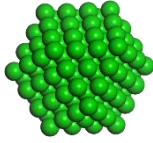
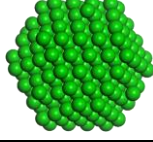
Afgesien van Ni-gebaseerde katalisators, het Co-gebaseerde katalisators (soos monometaal Co en sy oksiede, fosfiede en sulfiede) baie aandag getrek as doeltreffende WVR-elektrokatalisators vir alkaliese media as gevolg van hul uitstekende elektriese geleidingsvermoë en goeie volhoubaarheid.^{4, 52} Byvoorbeeld, wanneer 3D poreuse CoP_3 konkawe veelvlakke uit metaalorganiese raamwerke onttrek is, is uitstekende elektrokatalitiese aktiwiteit met beter volhoubaarheid in alkaliese medium waargeneem.⁵² Dus bring die ontwerp van oop poreuse strukture 'n opwindende vooruitsig in die ontwikkeling van hoogsdoeltreffende elektrokatalisators vir alkaliese WVR. Strukturele en elektroniese verstellings van Co-gebaseerde katalisators, soos asimmetriese nanodeeltjies om die elektroniese verspreiding by die koppelvlak te verander om hul katalitiese eienskappe te versterk, is nog 'n alternatiewe benadering.

2.4 Nanodeeltjies

Nanodeeltjies kan uit identiese atome, of molekule, of twee of meer verskillende spesies bestaan.⁵⁷ Die aantal spesies in die nanodeeltjies kan 'n versameling van tussen 'n paar tot baie miljoene atome of molekules wees, en die nanometer-grootte is tussen 1 en 100 nm.⁵⁷ Oorgangsmetale en sommige hoofgroepmetale vorm in die algemeen nanodeeltjies met

towergroottes, met ander woorde wat uit trosse met konsentriese veelvlakkige lae van atome bestaan. Die towergroottes is gekoppel aan towergetalle (Tabel 2-1). Die voorkoms van towergetalle in nanodeeltjies het hoofsaaklik te doen met die vorming van 'n volledige koördinasieskil (konsentriese laag) van atome op 'n fundamentele sel. Die aantal atome wat nodig is om 'n volledige koördinasieskil te vorm, lewer 'n unieke stel getalle, genoem towergetalle. Die relatiewe stabiliteit van 'n gegewe tros of nanodeeltjie word deur die kompetisie tussen pakking en oppervlak-energie-effekte bepaal.⁵⁷

Tabel 2-1: Towergetalle van 'n kuboöktäedriese VSK nanodeeltjie

Towergetal	Skets	Hoeveelheid skille	Hoeveelheid oppervlak atome	Hoeveelheid binneste atome (Fundamentele sel)
13		1	12	1
55		2	42	13
147		3	92	55
309		4	162	147

Belangstelling in nanodeeltjies het as gevolg van hul fisiese en chemiese eienskappe, wat van hul groter ekwivalente verskil, ontstaan.⁵⁷⁻⁵⁸ Hul materiaal-eienskappe verander soos hul grootte die atoomskaal nader.⁵⁷ Hierdie verandering in eienskappe is as gevolg van die oppervlakte-tot-volume-verhouding wat toeneem. Nanodeeltjies het 'n baie groot oppervlakte-tot-volume-verhouding in vergelyking met hul ekwivalente materiale. Hierdie kenmerk stel nanodeeltjies in staat om onverwagte optiese, fisiese en chemiese eienskappe te besit. Dit is nie net die fisiese en chemiese eienskappe van die nanodeeltjie wat deur die grootte en vorm bepaal word nie, maar ook die geskiktheid vir optiese, katalitiese, elektroniese en magnetiese toepassings.

Die begeerte om materiale met goed gedefinieerde, beheerbare eienskappe en strukture op die nanometerskaal te vervaardig, tesame met die buigsaamheid van intermetaal-materiale, het die belangstelling in bimetaal- en trimetaal-nanodeeltjies laat ontstaan.⁵⁷ Intermetaal-materiale het 'n

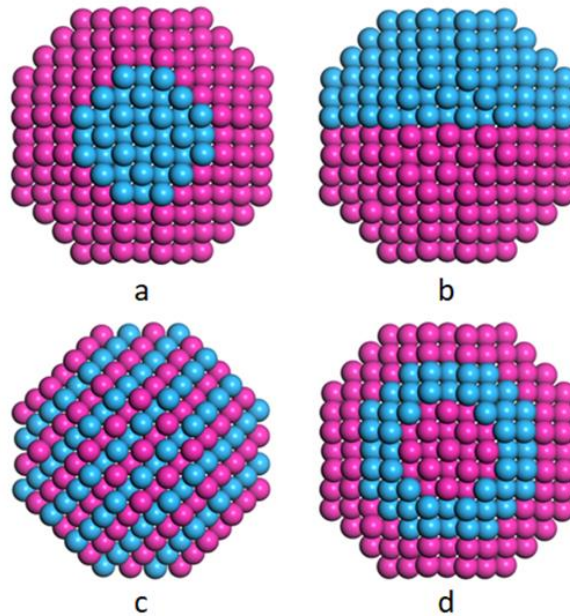
verskeidenheid van eienskappe wat grootliks uitgebrei kan word deur van mengsels van elemente, soos in bimetale en legerings, gebruik te maak. In baie gevalle is daar 'n verbetering in spesifieke eienskappe as gevolg van sinergistiese effekte. Die groot verskeidenheid samestellings, strukture en eienskappe van metaallegerings of bimetale het tot wydverspreide toepassings in elektronika, ingenieurswese en katalise gelei.

Bimetaal- en trimetaal-nanodeeltjies word beskou as nanolegerings. Nanolegerings vertoon nie net towergroottes nie, maar ook towerkomposisies.⁵⁹ Soos vroeër genoem, verwys towergrootters na die totale aantal atome in die nanodeeltjie. Towerkomposisie verwys na die atoomverhouding en rangskikking van die atome in die nanodeeltjie.⁵⁹ Dit wil sê samestellings waarby die nanolegerings 'n spesiale stabiliteit toon. Die oppervlakstrukture, samestellings en skeidingseienskappe van nanolegerings is van belang aangesien hulle belangrik is in die bepaling van chemiese reaktiwiteit en veral katalitiese aktiwiteit. Die strukture van bimetaal-nanodeeltjies kan van die strukture van die ooreenstemmende monometaal-nanodeeltjies met dieselfde grootte verskil. Sinergisme word soms in katalise deur bimetaal-nanodeeltjies waargeneem.^{60,14}

2.4.1 Tipes en strukture van bimetaal-nanodeeltjies

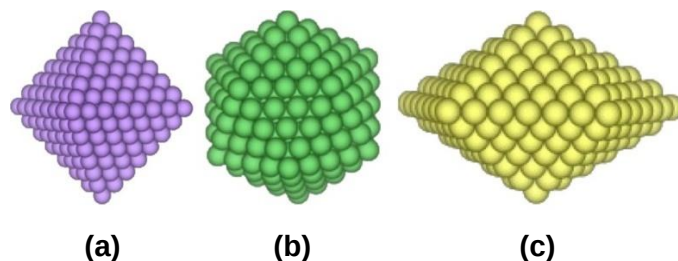
Oor die algemeen kan nanolegerings volgens hul mengpatroon en geometriese struktuur geklassifiseer word. Daar is vier hoof tipes mengpatrone, naamlik kern-skil-, subtros-, gemengde en multidop-bimetaal-nanodeeltjies.⁵⁷

Kern-skil-bimetaal-nanodeeltjies (Figuur 2-2a) bestaan uit 'n dop van een tipe atoom (B) wat 'n kern van 'n ander tipe atoom (A) omring, alhoewel daar 'n mate van vermenging tussen die lae kan wees. Subtros-bimetaal-nanodeeltjies (Figuur 2-2b) bestaan uit A- en B-subtrosse, wat 'n gemengde koppelvlak kan deel, of slegs 'n klein aantal A-B-bindings het. Hierdie mengpatroon is slegs in beginsel moontlik. Gemengde bimetaal-nanodeeltjies (Figuur 2-2c) kan óf georden óf lukraak gerangskik wees. Lukraak-gemengde nanodeeltjies word dikwels in die literatuur na verwys as 'gelegeerde' nanodeeltjies. Multi-dop-bimetaal-nanodeeltjies (Figuur 2-2d) bevat verskeie afwisselende A-B-A-B-doppe.⁵⁷



Figuur 2-2: Skematiese voorstelling van moontlike meng patrone: kern-skil- (a), subtros- (b), gemengde (c) en multidop- (d) bimetaal-nanodeeltjies

Die nanolegerings kan 'n verskeidenheid van kristalagtige strukturele tipes aanneem. Kristalagtige strukture is fragmente van kristalle. In die geval van die vlaksentries-kubies (VSK) uitgebreide rooster, sal kristalagtige nanodeeltjies 'n oktaëdriese vorm aanneem (Figuur 2-3).⁵⁹ Nie-kristalagtige strukture is ook moontlik, soos ikosaëdries en dekaëdries.⁵⁹ Oor die algemeen sal nie-kristalagtige strukture kompakte vorms, met 'n effektiewe pakking van atome, aanneem. Hierdie effektiewe pakking word veroorsaak deur een of ander interne spanning as gevolg van nie-optimale interatomiese afstande in die struktuur. Die spanningsenergie is eweredig aan die nanodeeltjie-volume, sodat nie-kristalagtige strukture ongunstig vir groot nanodeeltjies word. Ikosaëdries is geneig om meer gunstig vir nanolegerings as vir monometaal-nanodeeltjies te wees. Dit is veral die geval wanneer die atoomgrootte van die spesies baie verskil, en die kleiner atome binne die holtes in die nanodeeltjies van die groter atome geakkommodeer kan word, sodat die spanningsenergie van die struktuur kleiner is.



Figuur 2-3: Skematiese voorstelling van verskillende vorms van nanodeeltjies: (a) oktaëdries, (b) ikosaëdries en (c) dekaëdries.⁶¹

2.5 Berekeningsagtergrond

In die afgelope paar dekades is berekeningsmetodes gebruik om verskeie eienskappe van metaaloppervlakke te bestudeer,⁶²⁻⁶⁹ insluitend hul elektroniese en strukturele eienskappe. Daar is bewys dat die data verkry uit hierdie berekeningsondersoeke goed ooreenstem met eksperimentele data.⁶²⁻⁶⁹ Daar is ook gevind dat die berekeningsondersoeke effektief is om tendense in die reaktiwiteit van bimetaal-oppervlakke te verduidelik.⁷⁰ Om hierdie rede kan berekeningsmetodes gebruik word in die ontwerp en verfyning van bimetaal-oppervlakke as katalisators.

Die metaaloppervlak-eienskappe, soos die katalitiese aktiwiteit en stabiliteit, is van belang vir hierdie oppervlakke om as katalisators gebruik te kan word. Hierdie eienskappe is nou verwant aan die elektroniese en strukturele eienskappe van die bimetaal-oppervlakke.⁶³ Die volgende afdeling sal die berekening van verskillende strukturele en elektroniese eienskappe bespreek.

2.5.1 Strukturele eienskappe

Die volume en oppervlakte van 'n struktuur help om die geometrie van daardie struktuur te visualiseer.⁷¹ Oppervlakte-tot-volume-verhouding is die hoeveelheid oppervlakte of totale blootgestelde area van 'n struktuur relatief tot sy volume. Die oppervlakte-tot-volume-verhouding is omgekeerd eweredig aan die grootte van die kontakoppervlak. Dus, hoe groter die oppervlakte-tot-volume-verhouding is, hoe kleiner sal die kontakoppervlak beskikbaar vir die reaksie wees.⁷¹

2.5.2 Elektroniese eienskappe

2.5.2.1 Digtheid van toestande

Energievlakbande word gevorm deur oorvleuelende s-, p- en d-orbitale geskei deur bandgapings. Die interaksie van elektrone veroorsaak dat twee toestande, die bindings- (valensband) en die antibindingstoestande (geleidingsband) ontstaan.⁷² Hierdie toestande hang af van die posisie van die bande relatief tot die hoogste gevulde toestand of Fermi-vlak.⁷² Om die bindingsterkte van 'n spesie op die oppervlak te bepaal, word die opvulling van die geleidende band relatief tot die Fermi-vlak bepaal.⁷³

Die opvulling van die geleidende band kan met behulp van die digtheid van toestande bepaal word. Oor die algemeen word die digtheid van toestande gebruik om inligting oor die elektroniese struktuur van 'n materiaal te verkry, aangesien hierdie inligting gebruik word om die chemiese binding tussen 'n oppervlak en 'n spesie te beskryf.⁷³

Die digtheid van toestande is die aantal energievlakke in 'n energiereeks met onreëlmatige energieë oor die bande.⁷² Klein invloede word vanaf die s- en p-orbitale waargeneem, terwyl die d-orbitale verantwoordelik is vir die bindingsvermoë van oorgangsmetale.⁷² In oorgangsmetale is die breedte van die d-band sowel as die orbitaaloorvleueling afhanklik van die tipe materiaal, aangesien die effektiewe kernlading van die posisie in die periodieke tabel afhang.⁷²

Daar is twee algemene tendense oor bindingseienskappe van oorgangsmetale.⁶² Die eerste is dat die interaksies swakker word as daar af beweeg word in die periodieke tabel. Die tweede tendens is dat die bindingsterkte sterker word as daar van regs na links beweeg word in die periodieke tabel. Hoe hoër in energie die d-toestande relatief tot die Fermi-vlak is, hoe hoër in energie sal die geleidende band wees, en dus hoe sterker die binding.⁶²

Die strukturele eienskappe van oorgangsmetale is soortgelyk, maar die elektroniese eienskappe van die oorgangsmetale verskil van mekaar.⁶² Daarom word die posisie van 'n oorgangsmetaal se d-band bereken vanaf die d-bandmiddelpunt relatief tot die Fermi-vlak.⁷³⁻⁷⁴

2.5.2.2 Elektrondigtheid

Die totale elektrondigtheid van 'n atoom kan beskou word as 'n sferies simmetriese gebied van lading rondom die kern.⁷⁵ Met ander woorde, die elektrondigtheid visualiseer die relatiewe hoeveelheid negatiewe lading wat by elke punt in die struktuur geleë is. Dit gee 'n elektrondigtheidsverskilveld, wat die veranderinge in die elektronverspreiding as gevolg van die vorming van al die bindings in die sisteem, toon.⁷⁵ Die elektrondigtheidsverskil word gebruik om die ladingherverdeling as gevolg van chemiese binding te illustreer. Die elektrondigtheid kan gebruik word om te bepaal waar die meeste elektrone in 'n struktuur teenwoordig sal wees.⁷⁵

2.5.2.3 Mulliken-atoomlading

Mulliken-populasieanalise is histories die belangrikste metode om atoomladings te bereken en word steeds wyd gebruik.⁷⁶ Mulliken-atoomladings is 'n uitstekende hulpmiddel om die elektroniese ladingverspreiding in 'n molekule, sowel as die bindende en antibindende aard van die molekuulorbitale vir spesifieke pare atome te karakteriseer.⁷⁷ Een basiese hipotese van hierdie metode is die half-en-half-verdeling van die oorvleuelingpopulasies in gelyke ladings in orbitale.⁷⁶ Hierdie verdeling behou die eenpoolmoment van die oorvleuelingsdigtheid.⁷⁶

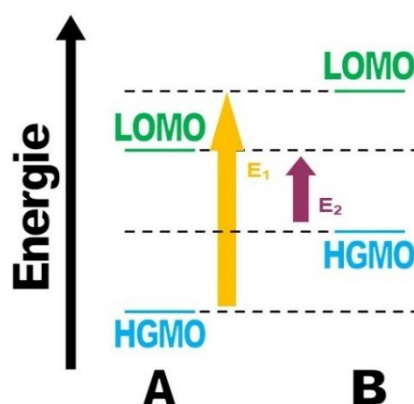
2.5.2.4 Fukui-funksie

Die Fukui-funksie word gebruik om die area te identifiseer waar 'n elektron die maklikste tydens 'n reaksie gedoneer ($f(+)$) of geskenk ($f(-)$) sal word.⁷⁸ Die nukleofiliese Fukui-funksie ($f(+)$) is waar

een elektron weggevat is en dus sal die oppervlak meer positief word indien die oppervlak reeds positief was. Die elektrofiliese Fukui-funksie ($f(-)$) is waar een elektron bygevoeg is en dus sal die oppervlak meer negatief word indien die oppervlak reeds negatief was.

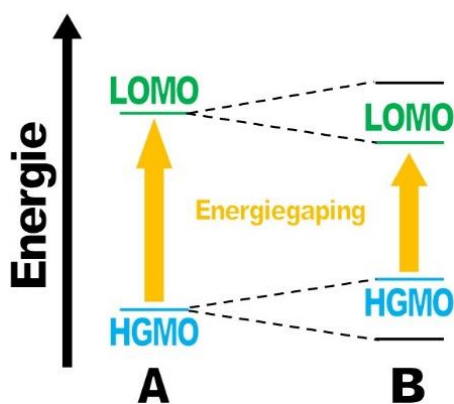
2.5.2.5 HGMO-LOMO-energiegaping

Die grensorbitale, naamlik die die hoogste gevulde molekuulorbitaal (HGMO) en die laagste onge vulde molekuulorbitaal (LOMO), karakteriseer die vatbaarheid van die molekool vir 'n reaksie met elektrofile of nukleofiele, onderskeidelik.⁷⁸ Hoe grootter E_1 in Figuur 2-4 hoe moeiliker word 'n elektron geskenk, terwyl hoe kleiner E_2 hoe makliker word 'n elektron geskenk.⁷⁹ Indien E_1 grootter is as E_2 in Figuur 2-4 sal verbinding A die elektrofiel wees en verbinding B die nukleofiel.



Figuur 2-4: Skematiese voorstelling van die HGMO en LOMO van verbinding A en B

Die HGMO-LOMO-energiegaping binne 'n spesifieke molekool is die verskil in energie tussen die HGMO en die LOMO van die molekool (Figuur 2-5).⁸⁰ Die grootte van die HGMO-LOMO-energiegaping kan gebruik word om die aktiwiteit en stabiliteit van oorgangsmetaalkomplekse te voorspel.⁸⁰ Hoe groter 'n verbinding se HGMO-LOMO-energiegaping is, hoe meer stabiel en hoe meer onreaktief is die verbinding.



Figuur 2-5: Skematiese voorstelling van die HGMO-LOMO-energiegaping

2.6 Samevatting

Uit die voorafgaande literatuurstudie is dit duidelik dat Ni as 'n moontlike katalisator vir die alkaliese WVR gebruik kan word. Daar is ook aangedui dat twee benaderings gebruik kan word om katalitiese aktiwiteit van 'n metaal te verhoog, naamlik vergroting van kontakoppervlak en byvoeging van 'n sekondêre metaal.

In hierdie studie sal die strukturele en elektroniese eienskappe van Ni-nanodeeltjies met Pt-nanodeeltjies vergelyk word. Dit sal gedoen word om te bepaal hoe die eienskappe van die twee metale verskil en watter eienskappe van belang is vir katalitiese aktiwiteit. Verder sal die invloed van die byvoeging van 'n sekondêre metaal, soos die volgende 3d-metale, naamlik Co, Cr, Mn en Zn, op die strukturele en elektroniese eienskappe van die Ni-nanodeeltjie ondersoek sal word.

Die vergelyking van die elektroniese en strukturele eienskappe van die Ni-bevattende bimetaal nanodeeltjies met Ni- en Pt-nanodeeltjies sal gebruik word om te bepaal of die spesifieke sekondêre metale die elektroniese en strukturele eienskappe van die Ni-nanodeeltjies nader aan die elektroniese en strukturele eienskappe van die Pt-nanodeeltjie kan bring en dus die katalitiese eienskappe kan verbeter.

2.7 Verwysings

1. Dresselhaus, M. S.; Thomas, I., Alternative energy technologies. *Nature* 2001, 414 (6861), 332-337.
2. Park, J.; Kwon, T.; Kim, J.; Jin, H.; Kim, H. Y.; Kim, B.; Joo, S. H.; Lee, K., Hollow nanoparticles as emerging electrocatalysts for renewable energy conversion reactions. *Chemical Society Reviews* 2018, 47 (22), 8173-8202.
3. Ross, P.; Markovic, N.; Schmidt, T.; Stamenkovic, V. In *New Electrocatalysts for fuel cells*, DOE hydrogen program review, 2004.
4. Mahmood, N.; Yao, Y.; Zhang, J. W.; Pan, L.; Zhang, X.; Zou, J. J., Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions. *Adv Sci (Weinh)* 2018, 5 (2), 1700464.
5. Kriek, R. J.; Rossmeisl, J.; Siahrostami, S.; Björketun, M. E., H₂ production through electro-oxidation of SO₂: identifying the fundamental limitations. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014, 16 (20), 9572-9579.
6. Carmo, M.; Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D., A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International journal of hydrogen energy* 2013, 38 (12), 4901-4934.
7. Rossmeisl, J.; Qu, Z.-W.; Zhu, H.; Kroes, G.-J.; Nørskov, J. K., Electrolysis of water on oxide surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2007, 607 (1-2), 83-89.
8. Song, S.; Zhang, H.; Ma, X.; Shao, Z.; Baker, R. T.; Yi, B., Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers. *international journal of hydrogen energy* 2008, 33 (19), 4955-4961.
9. Jiao, Y.; Zheng, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z., Design of electrocatalysts for oxygen-and hydrogen-involving energy conversion reactions. *Chemical Society Reviews* 2015, 44 (8), 2060-2086.
10. Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Nørskov, J. K., Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chemical physics* 2005, 319 (1-3), 178-184.
11. Koper, M. T., Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2011, 660 (2), 254-260.
12. McCrory, C. C.; Jung, S.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F., Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *J Am Chem Soc* 2013, 135 (45), 16977-87.
13. Giménez, S.; Bisquert, J., Photoelectrochemical solar fuel production. From basic principle to advanced devices. Cham: Springer 2016.
14. Dau, H.; Limberg, C.; Reier, T.; Risch, M.; Roggan, S.; Strasser, P., The mechanism of water oxidation: from electrolysis via homogeneous to biological catalysis. *ChemCatChem* 2010, 2 (7), 724-761.
15. Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Logadottir, A.; Kitchin, J.; Chen, J. G.; Pandelov, S.; Stimming, U., Trends in the exchange current for hydrogen evolution. *Journal of The Electrochemical Society* 2005, 152 (3), J23.
16. Skúlason, E.; Karlberg, G. S.; Rossmeisl, J.; Bligaard, T.; Greeley, J.; Jónsson, H.; Nørskov, J. K., Density functional theory calculations for the hydrogen evolution reaction in an electrochemical double layer on the Pt (111) electrode. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2007, 9 (25), 3241-3250.
17. Heyrovský, J., A theory of overpotential. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 1927, 46 (8), 582-585.
18. Skúlason, E.; Tripkovic, V.; Björketun, M. E.; Gudmundsdóttir, S.; Karlberg, G.; Rossmeisl, J.; Bligaard, T.; Jónsson, H.; Nørskov, J. K., Modeling the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reactions on the basis of density functional theory calculations. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010, 114 (42), 18182-18197.
19. Liu, B.; Zhao, Y.; Peng, H.; Zhang, Z.; Sit, C.; Yuen, M.; Zhang, T.; Lee, C.; Zhang, W.; Diselenide, N. C., 3D Mesoporous Nanosheet Networks Supported on Ni Foam: An All-pH Highly Efficient Integrated Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *Adv. Mater* 2017, 29, 1606521.

20. Niu, S.; Yang, J.; Qi, H.; Su, Y.; Wang, Z.; Qiu, J.; Wang, A.; Zhang, T., Single-atom Pt promoted Mo₂C for electrochemical hydrogen evolution reaction. *Journal of Energy Chemistry* 2021, 57, 371-377.
21. Li, X.; Liu, P. F.; Zhang, L.; Zu, M. Y.; Yang, Y. X.; Yang, H. G., Enhancing alkaline hydrogen evolution reaction activity through Ni–Mn₃O₄ nanocomposites. *Chemical Communications* 2016, 52 (69), 10566-10569.
22. Xiao, P.; Chen, W.; Wang, X., A review of phosphide-based materials for electrocatalytic hydrogen evolution. *Advanced Energy Materials* 2015, 5 (24), 1500985.
23. Mahmood, J.; Li, F.; Jung, S.-M.; Okyay, M. S.; Ahmad, I.; Kim, S.-J.; Park, N.; Jeong, H. Y.; Baek, J.-B., An efficient and pH-universal ruthenium-based catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Nature nanotechnology* 2017, 12 (5), 441-446.
24. Danilovic, N.; Subbaraman, R.; Strmcnik, D.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M., Electrocatalysis of the HER in acid and alkaline media. *Journal of the Serbian Chemical Society* 2013, 78 (12), 2007-2015.
25. Sheng, W.; Myint, M.; Chen, J. G.; Yan, Y., Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. *Energy & Environmental Science* 2013, 6 (5), 1509-1512.
26. Danilovic, N.; Subbaraman, R.; Strmcnik, D.; Chang, K. C.; Paulikas, A.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M., Enhancing the alkaline hydrogen evolution reaction activity through the bifunctionality of Ni (OH)₂/metal catalysts. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 2012, 51(50), 12495-12498.
27. Tilak, B.; Ramamurthy, A.; Conway, B. In *High performance electrode materials for the hydrogen evolution reaction from alkaline media*, Proceedings of the Indian Academy of Sciences-chemical sciences, Springer: 1986; pp 359-393.
28. Xing, Z.; Gan, L.; Wang, J.; Yang, X., Experimental and theoretical insights into sustained water splitting with an electrodeposited nanoporous nickel hydroxide@ nickel film as an electrocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A* 2017, 5 (17), 7744-7748.
29. Vesborg, P. C.; Seger, B.; Chorkendorff, I., Recent development in hydrogen evolution reaction catalysts and their practical implementation. *The journal of physical chemistry letters* 2015, 6 (6), 951-957.
30. Zheng, Y.; Jiao, Y.; Zhu, Y.; Li, L. H.; Han, Y.; Chen, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S.-Z., High electrocatalytic hydrogen evolution activity of an anomalous ruthenium catalyst. *Journal of the American Chemical Society* 2016, 138 (49), 16174-16181.
31. Zhang, R.; Wang, X.; Yu, S.; Wen, T.; Zhu, X.; Yang, F.; Sun, X.; Wang, X.; Hu, W., Ternary NiCo₂Px nanowires as pH-universal electrocatalysts for highly efficient hydrogen evolution reaction. *Advanced materials* 2017, 29 (9), 1605502.
32. Subbaraman, R.; Tripkovic, D.; Strmcnik, D.; Chang, K.-C.; Uchimura, M.; Paulikas, A. P.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M., Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring Li⁺-Ni (OH)₂-Pt interfaces. *Science* 2011, 334 (6060), 1256-1260.
33. Wang, J.; Qiu, T.; Chen, X.; Lu, Y.; Yang, W., N-doped carbon@ Ni–Al₂O₃ nanosheet array@ graphene oxide composite as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *Journal of Power Sources* 2015, 293, 178-186.
34. Abbas, S. A.; Iqbal, M. I.; Kim, S.-H.; Jung, K.-D., Catalytic activity of urchin-like Ni nanoparticles prepared by solvothermal method for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Electrochimica Acta* 2017, 227, 382-390.
35. Rosalbino, F.; Delsante, S.; Borzone, G.; Angelini, E., Electrocatalytic behaviour of Co–Ni–R (R= Rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008, 33 (22), 6696-6703.
36. Rosalbino, F.; Macciò, D.; Saccone, A.; Angelini, E.; Delfino, S., Fe–Mo–R (R= rare earth metal) crystalline alloys as a cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *International journal of hydrogen energy* 2011, 36 (3), 1965-1973.

37. Sun, T.; Cao, J.; Dong, J.; Du, H.; Zhang, H.; Chen, J.; Xu, L., Ordered mesoporous NiCo alloys for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *international journal of hydrogen energy* 2017, 42 (10), 6637-6645.
38. Liu, H.; Xia, G.; Zhang, R.; Jiang, P.; Chen, J.; Chen, Q., MOF-derived RuO₂/Co₃O₄ heterojunctions as highly efficient bifunctional electrocatalysts for HER and OER in alkaline solutions. *Rsc Advances* 2017, 7 (7), 3686-3694.
39. Jia, Y.; Zhang, L.; Gao, G.; Chen, H.; Wang, B.; Zhou, J.; Soo, M. T.; Hong, M.; Yan, X.; Qian, G., A heterostructure coupling of exfoliated Ni-Fe hydroxide nanosheet and defective graphene as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Advanced Materials* 2017, 29 (17), 1700017.
40. Li, J.; Xia, Z.; Zhou, X.; Qin, Y.; Ma, Y.; Qu, Y., Quaternary pyrite-structured nickel/cobalt phosphosulfide nanowires on carbon cloth as efficient and robust electrodes for water electrolysis. *Nano Research* 2017, 10 (3), 814-825.
41. Liu, K.; Wang, F.; Shifa, T. A.; Wang, Z.; Xu, K.; Zhang, Y.; Cheng, Z.; Zhan, X.; He, J., An efficient ternary CoP_{2x}Se_{2(1-x)} nanowire array for overall water splitting. *Nanoscale* 2017, 9 (11), 3995-4001.
42. Pan, Y.; Lin, Y.; Chen, Y.; Liu, Y.; Liu, C., Cobalt phosphide-based electrocatalysts: synthesis and phase catalytic activity comparison for hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A* 2016, 4 (13), 4745-4754.
43. Shi, Y.; Zhang, B., Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction. *Chemical Society Reviews* 2016, 45 (6), 1529-1541.
44. Mitchell, W. J.; Xie, J.; Jachimowski, T. A.; Weinberg, W. H., Carbon monoxide hydrogenation on the Ru (001) surface at low temperature using gas-phase atomic hydrogen: spectroscopic evidence for the carbonyl insertion mechanism on a transition metal surface. *Journal of the American Chemical Society* 1995, 117 (9), 2606-2617.
45. Bates, M. K.; Jia, Q.; Ramaswamy, N.; Allen, R. J.; Mukerjee, S., Composite Ni/NiO-Cr₂O₃ catalyst for alkaline hydrogen evolution reaction. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015, 119 (10), 5467-5477.
46. Ledendecker, M.; Schlott, H.; Antonietti, M.; Meyer, B.; Shalom, M., Experimental and Theoretical Assessment of Ni-Based Binary Compounds for the Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Energy Materials* 2017, 7 (5), 1601735.
47. Chang, J.; Lv, Q.; Li, G.; Ge, J.; Liu, C.; Xing, W., Core-shell structured Ni₁₂P₅/Ni₃(PO₄)₂ hollow spheres as difunctional and efficient electrocatalysts for overall water electrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 204, 486-496.
48. Elias, L.; Hegde, A. C., Synthesis and characterization of Ni-P-Ag composite coating as efficient electrocatalyst for alkaline hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta* 2016, 219, 377-385.
49. Cui, Z.; Ge, Y.; Chu, H.; Baines, R.; Dong, P.; Tang, J.; Yang, Y.; Ajayan, P. M.; Ye, M.; Shen, J., Controlled synthesis of Mo-doped Ni₃S₂ nano-rods: an efficient and stable electro-catalyst for water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* 2017, 5 (4), 1595-1602.
50. Mihailov, L.; Spassov, T.; Bojinov, M., Effect of microstructure on the electrocatalytic activity for hydrogen evolution of amorphous and nanocrystalline Zr-Ni alloys. *International journal of hydrogen energy* 2012, 37 (14), 10499-10506.
51. Zhang, X.; Liu, S.; Zang, Y.; Liu, R.; Liu, G.; Wang, G.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Zhao, H., Co/Co₉S₈@ S, N-doped porous graphene sheets derived from S, N dual organic ligands assembled Co-MOFs as superior electrocatalysts for full water splitting in alkaline media. *Nano Energy* 2016, 30, 93-102.
52. Wu, T.; Pi, M.; Wang, X.; Zhang, D.; Chen, S., Three-dimensional metal-organic framework derived porous CoP₃ concave polyhedrons as superior bifunctional electrocatalysts for the evolution of hydrogen and oxygen. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2017, 19 (3), 2104-2110.

53. Tang, C.; Gan, L.; Zhang, R.; Lu, W.; Jiang, X.; Asiri, A. M.; Sun, X.; Wang, J.; Chen, L., Ternary Fe_xCo_{1-x}P nanowire array as a robust hydrogen evolution reaction electrocatalyst with Pt-like activity: experimental and theoretical insight. *Nano letters* 2016, 16 (10), 6617-6621.
54. Cabello, G.; Gromboni, M. F.; Pereira, E. C.; Mascaro, L. H.; Marken, F., Microwave-electrochemical deposition of a Fe-Co alloy with catalytic ability in hydrogen evolution. *Electrochimica Acta* 2017, 235, 480-487.
55. Wang, P.; Zhang, X.; Zhang, J.; Wan, S.; Guo, S.; Lu, G.; Yao, J.; Huang, X., Precise tuning in platinum-nickel/nickel sulfide interface nanowires for synergistic hydrogen evolution catalysis. *Nature communications* 2017, 8 (1), 1-9.
56. Chen, M.; Qi, J.; Zhang, W.; Cao, R., Electrosynthesis of NiP_x nanospheres for electrocatalytic hydrogen evolution from a neutral aqueous solution. *Chemical Communications* 2017, 53 (40), 5507-5510.
57. Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L., Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem Rev* 2008, 108 (3), 845-910.
58. Liu, X. W.; Wang, D. S.; Li, Y. D., Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures. *Nano Today* 2012, 7 (5), 448-466.
59. Kaatz, F. H.; Bultheel, A., Magic mathematical relationships for nanoclusters. *Nanoscale research letters* 2019, 14 (1), 1-12.
60. Aslan, M., Bimetallic AuM (M= Ni and Ag) clusters/nanoparticles and their extended (111) surfaces for NO₂ adsorption: A computational material study. *Materials Today Communications* 2021, 26, 101821.
61. Vega, L.; Viñes, F.; Neyman, K. M., Unravelling Morphological and Topological Energy Contributions of Metal Nanoparticles. *Nanomaterials* 2022, 12 (1), 17.
62. Hammer, B.; Nørskov, J. K., Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. In *Advances in catalysis*, Elsevier: 2000; Vol. 45, pp 71-129.
63. Hammer, B.; Nørskov, J. K., Why gold is the noblest of all the metals. *Nature* 1995, 376 (6537), 238-240.
64. Watson, G. W.; Wells, R. P.; Willock, D. J.; Hutchings, G. J., A comparison of the adsorption and diffusion of hydrogen on the {111} surfaces of Ni, Pd, and Pt from density functional theory calculations. *The Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105 (21), 4889-4894.
65. Wang, J.; Wang, S.-Q., Surface energy and work function of fcc and bcc crystals: Density functional study. *Surface science* 2014, 630, 216-224.
66. Shi, Q.; Sun, R., Adsorption manners of hydrogen on Pt (1 0 0), (1 1 0) and (1 1 1) surfaces at high coverage. *Computational and Theoretical Chemistry* 2017, 1106, 43-49.
67. Singh-Miller, N. E.; Marzari, N., Surface energies, work functions, and surface relaxations of low-index metallic surfaces from first principles. *Physical Review B* 2009, 80 (23), 235407.
68. De Boer, F. R.; Mottens, W.; Boom, R.; Miedema, A.; Niessen, A., Cohesion in metals. *Transition metal alloys*. 1988.
69. Greeley, J.; Mavrikakis, M., Surface and subsurface hydrogen: adsorption properties on transition metals and near-surface alloys. *J Phys Chem B* 2005, 109 (8), 3460-71.
70. Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T., First-principles computational electrochemistry: Achievements and challenges. *Electrochimica Acta* 2012, 84, 3-11.
71. Li, D.; Zhou, J.; Chen, H.; Qu, B.; Zhou, R., Size effects on the structural and physical properties of Cu₅₀Zr₅₀ metallic glass nanoparticles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2023, 145, 115502.
72. Herrmann, R.; Onkelinx, C., Quantities and units in clinical chemistry: Nebulizer and flame properties in flame emission and absorption spectrometry (Recommendations 1986). *Pure and Applied Chemistry* 1986, 58 (12), 1737-1742.
73. Nørskov, J. K.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Bligaard, T., Density functional theory in surface chemistry and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2011, 108 (3), 937-943.

74. Atkins, P.; Overton, T., Shriver and Atkins' inorganic chemistry. Oxford University Press, USA: 2010.
75. Busing, W. R.; Levy, H. A., High-speed computation of the absorption correction for single-crystal diffraction measurements. *Acta Crystallographica* 1957, 10 (3), 180-182.
76. Trabada, D. G.; Soler-Polo, D.; Mendieta-Moreno, J. I.; Ortega, J., Mulliken-Dipole Population Analysis. 2020.
77. Zielinski, T. J.; Harvey, E.; Sweeney, R.; Hanson, D. M., Quantum states of atoms and molecules. ACS Publications: 2005.
78. Pucci, R.; Angilella, G., Density functional theory, chemical reactivity, and the Fukui functions. *Foundations of Chemistry* 2022, 24 (1), 59-71.
79. Fang, J.; Li, J., Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 2002, 593 (1-3), 179-185.
80. Griffith, J.; Orgel, L., Ligand-field theory. *Quarterly Reviews, Chemical Society* 1957, 11 (4), 381-393.

Hoofstuk 3 Rekenaarmatige vergelyking van eienskappe van 55 atoom sferiese Ni, Co, Cr, Mn en Zn nanodeeltjies (Artikel1)

In die afgelope paar dekades is verskeie berekenings- en eksperimentele studies oor nikkel (Ni) uitgevoer. In hierdie berekeningstudies is die parameters vir die berekeningsmodelle verander om die akkuraatheid, in vergelyking met eksperimentele waardes, van verskeie eienskappe wat vir suiwer Ni en ander oorgangsmetale bereken is, te verbeter. Deur hierdie parameters as beginpunt te gebruik, is die berekeningsmodel wat in hierdie studie gebruik is, ontwikkel. Uit vorige studies was dit egter duidelik dat 'n universele k-puntrooster en energie-afsnywaarde, wat belangrik in die bepaling van die elektroniese eienskappe van die metale is, nie goed gedefinieer is vir die Ni-uitgebreide strukture of Ni-nanodeeltjies nie. Daarom, in hierdie studie, is 'n geskikte k-puntrooster en energie-afsnywaarde vir suiwer Ni-, Co-, Cr-, Mn- en Zn-uitgebreide strukture sowel as die monometaal-nanodeeltjies bepaal. Om die ontwikkelde berekeningsmodel te valideer, is die roosterparameters van die uitgebreide strukture, wat in hierdie studie verkry is, met literatuurwaardes vergelyk. Verder is drie strukturele eienskappe, naamlik volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding, vir die monometaal-nanodeeltjies, met behulp van die ontwikkelde berekeningsmodel bepaal. Drie elektroniese eienskappe, naamlik die Fukui-funksie, Mulliken-atoomlading en orbitale is na die verfyning van die model bereken. Die aangepaste berekeningsmodel wat in hierdie hoofstuk ontwikkel is, is geskik om vir mengsels van enige van die metale, naamlik Ni, Co, Cr, Mn en Zn, gebruik te word.

3.1	Inleiding.....	29
3.2	Berekeningsmetode	30
3.2.1	Modelontwikkeling en validering met betrekking tot uitgebreide strukture	30
3.2.1.1	k-punttoetsing vir uitgebreide strukture.....	31
3.2.1.2	Validasie deur roosterparameters	32
3.2.2	Uitbreiding van model vir monometaal-nanodeeltjies	32
3.2.2.1	Toetsing van energie-afsnywaarde.....	32
3.2.2.2	k-punttoetsing vir Ni-nanodeeltjies.....	33
3.2.2.3	Optimisering met behulp van CASTEP-berekening	34
3.2.3	Eienskappe van die monometaal nanodeeltjies	34
3.2.3.1	Strukturele en elektroniese eienskappe met behulp van CASTEP bereken	34
3.2.3.2	Elektroniese eienskappe met behulp van DMol ³ bereken	34
3.3	Resultate en bespreking	35

3.3.1	Modelontwikkeling en validering met betrekking tot uitgebreide strukture	35
3.3.1.1	k-punt toetsing vir uitgebreide strukture.....	35
3.3.1.2	Validasie deur roosterparameters	36
3.3.2	Uitbreiding van model vir monometaal-nanodeeltjies	37
3.3.2.1	Toetsing van energie-afsnijwaarde.....	38
3.3.2.2	k-punttoetsing vir Ni-nanodeeltjie	38
3.3.2.2.1	Strukturele eienskappe	39
3.3.2.2.2	Elektroniese eienskappe	39
3.3.2.2.2.1	Digtheid van toestande.....	39
3.3.2.2.2.2	Elektrondigheidsverskil en Mulliken-atoomlading	40
3.3.3	Eienskappe van monometaal-nanodeeltjies.....	43
3.3.3.1	Strukturele en elektroniese eienskappe met behulp van CASTEP bereken.....	43
3.3.3.1.1	Strukturele eienskappe	43
3.3.3.1.2	Elektroniese eienskappe	44
3.3.3.1.2.1	Digtheid van toestande.....	44
3.3.3.1.2.2	Elektrondigheidsverskil en Mulliken-atoomlading	46
3.3.3.2	Elektroniese eienskappe met behulp van DMol ³ bereken.....	48
3.3.3.2.1	Fukui-funksie en Mulliken-atoomlading	48
3.3.3.2.2	HGMO-LOMO-energiegapings.....	51
3.4	Gevolgtrekking	52
3.5	Verwysings.....	55

3.1 Inleiding

Die bindingsvermoë in oorgangsmetale is hoofsaaklik van die beskikbaarheid van leë of gedeeltelik besette d-orbitale afhanklik. Verder het die s- en p-orbitale van die oorgangsmetale ook 'n invloed op bindingsvermoë.¹ Die besetting van hierdie orbitale beïnvloed die elektroniese eienskappe van metale. Dus is dit belangrik om die elektroniese eienskappe van die oorgangsmetale, en dus indirek die bindingsvermoë van hierdie metale, te bestudeer, om te bepaal of die spesifieke oorgangsmetale as katalisators gebruik kan word.

Om elektroniese eienskappe vir oorgangsmetale rekenaarmatig te bepaal, moet 'n geskikte berekeningsmodel gebruik word. Alhoewel daar verskeie voorbeelde van berekeningsmodelle in die literatuur beskikbaar is, is slegs drie DFT-berekeningsmodelle²⁻⁴ geïdentifiseer wat as verwysingspunt vir hierdie studie gebruik gaan word. In twee van die berekeningsmodelle^{2, 4} is van die Vienna-Ab-initio-sagtewarepakket (VASP)⁵⁻⁶ gebruik gemaak, terwyl daar in die derde studie³ van die CP2K⁷⁻⁸ sagteware pakket gebruik gemaak is.

Die projektor-versterkte golf (PVG)⁹ is in die eerste studie² gebruik, terwyl die algemene gradiëntbenadering (AGB)¹⁰ saam met die Perdew, Burke en Ernzerhof (PBE)¹¹ digtheidsfunksionaalfunksie in die derde studie^{2, 4} gebruik is. Die hibried Gaussian-vlak-golf (GVG)¹² metode met die DZVP-MOLOPT-SR-GTH¹³ basisstel, in kombinasie met die Goedecker-Teter-Hutter (GTH)-pseudopotensiaal¹⁴⁻¹⁵, is deur Sha et al.³ gebruik. 'n Smeerwaarde van 0.01 eV/Å, sonder verwysing na die pseudopotensiaal wat gebruik is, is deur Aslan et al.² gebruik. Aan die ander kant is ultrasagte pseudopotensiale (USP) saam met 'n smeerwaarde van 0.1 eV/Å deur Watson et al.⁴ gebruik. Die afsny-energiewaarde, wat verband hou met die aantal golffunksies wat gebruik is, het gewissel tussen 300 eV⁴, 400 eV² en 408 eV³. In ander studies is afsny-energiewaardes van 270 eV en 350 eV^{4, 16-17} vir Ni gebruik.

Dit is belangrik om daarop te let dat die nanodeeltjie-groottes in die bogenoemde studies verskil. In een van die studies is 'n 38-atoom-nanodeeltjie, met 'n afgekapte oktaëder (AO) vorm, gebruik.² Die tweede studie het 'n 13-atoom-nanodeeltjie, met 'n ikosahedrale vorm, gebruik.³ Die grootte van die nanodeeltjie beïnvloed die aktiwiteit van die nanodeeltjie. Nanodeeltjies is meer stabiel wanneer hulle 'n geslote-dop-konformasie, ook genoem towergetal vir sferiese nanodeeltjies, besit.¹⁸ Die eerste vier towergetalle vir sferiese nanodeeltjies is 13, 55, 147 en 309.¹⁹

Alhoewel die derde studie⁴ 'n 5×5×1 k-puntrooster vir die optimisering van die oppervlaktes gebruik het, is daar geen eenduidige aanduiding van 'n geskikte k-puntrooster om tydens die rekenaarmatige studie van monometaal-nanodeeltjies te gebruik nie. Die eerste studie² het 'n k-

puntrooster van $1 \times 1 \times 1$ (gamma-punt) vir die optimisering van die nanodeeltjies gebruik, terwyl die tweede studie³ nie genoem het watter k-puntrooster gebruik is nie.

Laastens is dit belangrik om te noem dat beide die studies wat op nanodeeltjies fokus²⁻³, nie die nanodeeltjies vanaf uitgebreide strukture verkry het nie.

Omdat 'n universele k-puntrooster nie uit die bogenoemde studies geïdentifiseer kon word nie, sal die CASTEP-module²⁰ binne Material Studio²¹ in hierdie studie gebruik word om 'n universele k-puntrooster vir uitgebreide strukture van Ni, Co, Cr, Mn en Zn te bepaal. Die roosterparameters van die geoptimeerde uitgebreide strukture sal dan met verwysing na literatuur geverifieer word, om die berekeningsmodel te valideer.

Monometaal-nanodeeltjies met die towergetal 55 sal van elke geoptimeerde uitgebreide oorgangsmetaalstruktuur, hierbo genoem, gebou word, sodat die invloed van vlakke asook die invloed van die rand-atome ondersoek kan word. Die gevalideerde berekeningsmodel van die uitgebreide strukture sal aangepas word om die monometaal-nanodeeltjies te optimeer en die elektroniese en strukturele eienskappe van die monometaal-nanodeeltjie te bepaal. Die berekeningsmodel sal dan verder verfyn word deur die elektroniese en strukturele eienskappe met die DMol³-module²²⁻²³ binne Material Studio²¹ te bereken en te vergelyk.

3.2 Berekeningsmetode

'n Rekenaarmatige model vir die uitgebreide strukture van Ni, Co, Cr, Mn en Zn is ontwikkel en deur 'n vergelyking met literatuur gevalideer. Na die validasie is die uitgebreide strukture gebruik om monometaal-nanodeeltjies te bou. Die monometaal-nanodeeltjies is geoptimeer, waarna energieberekeninge uitgevoer is om verskillende strukturele en elektroniese eienskappe vir die monometaal-nanodeeltjies te bepaal.

3.2.1 Modelontwikkeling en validering met betrekking tot uitgebreide strukture

Die eenheidselle vir Ni-, Co-, Cr- en Zn-kristalstrukture is vanaf die Materials Studio kristallografiese databasis²⁴, wat deel van die Materials Studio-sagtewarepakket²¹ is, ingevoer. Die roosterparameters vir die ingevoerde eenheidselle van hierdie vier metale word in Tabel 3-1 weergegee.

Tabel 3-1: Sy-lengtes (Å) en hoekgroottes (°) vir ingevoerde eenheidselle van Ni, Co, Cr en Zn

	Sy-lengtes			Hoekgroottes		
Metaal	<i>a</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	α	β	γ
Ni	3.524	3.524	3.524	90°	90°	90°
Co	2.507	2.507	4.069	90°	90°	120°
Cr	2.885	2.885	2.885	90°	90°	90°
Zn	2.665	2.665	4.947	90°	90°	120°

Omdat Mn nie in die Materials Studio kristallografiese databasis²⁴ beskikbaar is nie, is die Mn-eenheidsel gebou deur Cr se eenheidsel as beginpunt te gebruik en die Cr-atome in die eenheidsel na Mn-atome te verander.

Die eenheidselle van al vyf metale is in al drie Cartesiese koördinaatrigtings gedupliseer om 2×2×2-superselle (genoem uitgebreide strukture) te bou. Hierdie duplisering gee aanleiding tot uitgebreide strukture wat uit 32 atome bestaan. Die uitgebreide strukture is met behulp van die CASTEP-module²⁰ in die Materials Studio-sagteware geoptimiseer.

Die Perdew, Burke en Ernzerhof (PBE)¹¹ digtheidsfunksionaaifunksie binne die algemene gradiëntbenadering (AGB)¹⁰ is gebruik. Die van der Waals-verspreidingskorreksies (aangedui deur laaste D in DFT-D) is met behulp van die verspreidingsgecorrigeerde DFT-TS (naamlik die Tkatchenko-Scheffler-verspreidingskorreksie)²⁵ aangebring. Die aanname is gemaak dat alle ongepaarde elektrone in dieselfde rigting spin, naamlik alfa. Die Koelling-Harmon-metode is gebruik om die relativistiese effekte in die OTFG (“on the fly generated”) ultrasagte pseudopotensiale te inkorporeer. Die afsny-energiewaarde van Mn, naamlik 520 eV, is vir al vyf metale gebruik, want dit is die grootste afsny-energiewaarde wat met behulp van die OTFG-ultrasag-pseudopotensiaal bereken is.

Tydens die geometriese optimisering is die interne koördinate, roosterparameters, atoomspin-momente en selvorm toegelaat om te verander.

3.2.1.1 k-punttoetsing vir uitgebreide strukture

Om seker te maak dat die vyf metale se uitgebreide strukture konvergeer en dus akkurate resultate lewer, is verskeie k-puntroosters tydens optimisering gebruik. Die k-puntroosters het van 1 (naamlik 1×1×1) tot en met 1331 (naamlik 11×11×11) gestrek. Die res van die berekeningstellings is soos in 3.2.1 genoem, gebruik.

Die relatiewe energie van geoptimiseerde uitgebreide strukture per atoom is teen die aantal k-punte per rooster gestip. Die relatiewe energie van die geoptimiseerde uitgebreide strukture

verwys na energie relatief tot die energie van die $1 \times 1 \times 1$ -k-puntrooster (kleinste k-puntrooster) van die geoptimeerde uitgebreide struktuur. Die $11 \times 11 \times 11$ -k-puntrooster is as die maksimum rooster gekies. Die $11 \times 11 \times 11$ -k-puntrooster is gekies omdat dit dig genoeg is om die elektroniese eienskappe akkuraat te beskryf sonder om die berekeningstyd eksponensieel te verhoog.

3.2.1.2 Validasie deur roosterparameters

Die roosterparameters wat die geometrie van die uitgebreide struktuur in 'n kristalrooster bepaal, is die lengtes van die sye en die hoeke van die periodiese sisteem. Die berekende roosterparameters van die uitgebreide strukture is met eksperimentele roosterparameters uit die literatuur vergelyk.

3.2.2 Uitbreiding van model vir monometaal-nanodeeltjies

Die geoptimeerde uitgebreide strukture wat by 729 ($9 \times 9 \times 9$) k-punte verkry is, is gebruik om met behulp van 'n ingeboude funksie in Material Studio-sagteware sferiese monometaal-nanodeeltjies met 'n towergetal van 55 te bou. Die towergetal van 55 is gekies, omdat Ni as die basis van hierdie studie gebruik word en een van Ni se towergetalle 55 is. Die sferiese 55 atoom-nanodeeltjies is verkry deur van 'n 5 Å-sny-radius gebruik te maak. 'n Leemte konsentrasie van 0.0 is gebruik en die atomiese knipreël is gekies. Die atomiese knipreël beteken dat alle atome wat buite die grense van die gespesifiseerde vorm val, verwyder word.

Elke monometaal-nanodeeltjie is, deur van die module "Amorphous cell"¹¹ in Materials Studio-sagteware te gebruik, in 'n kubiese periodiese sisteem geplaas. Daar is van medium kwaliteit tydens die konstruksie van die kubiese periodiese sisteem gebruik gemaak. Die medium kwaliteit se standaardwaardes wat gebruik is, is $0.001 \text{ kcal mol}^{-1}$ vir die driedimensionele (3D) periodiese elektrostasies Ewald-som-akkuraatheid, en 12.5 Å vir die driedimensionele (3D) periodiese van der Waals-atome kubiese gleufafsnij. 'n Digtheid van 1.0 g/cm^3 is gebruik. Die "Smart" optimiseringsalgoritme, die ab-initio-kragveld COMPASSIII²⁶ (gecondenseerde-fase-geoptimaliseerde molekulêre potensiaal vir atomistiese simulasiestudies) en die Ewald-sommasie-metode is gebruik.²⁷

3.2.2.1 Toetsing van energie-afsnijwaarde

Teoreties word 'n oneindige aantal basisfunksies benodig om 'n 100% akkurate antwoord te gee. Dit is egter nie rekenaarmatig haalbaar nie en 'n afsnypunt moet ingestel word.²⁸ Die afsnypunt op die hoeveelheid oppervlak golffunksies, wat as basisfunksies gebruik word om die golffunksie voor te stel, word deur die afsny-energiewaarde gegee. Die energie-afsnijwaarde moet hoog genoeg wees om te verseker dat die energie van die monometaal-nanodeeltjie konvergeer. Daar

moet egter daarop gelet word dat 'n hoër energie-afsnywaarde 'n eksponensiële styging in berekeningstyd en dus berekeningskoste veroorsaak.

Mn se OTFG-ultrasag-pseudopotensiaal afsny-energiewaarde is die hoogste van al vyf metale wat in die studie ondersoek word (Tabel 3-2) daarom is die Mn-nanodeeltjie gebruik om vir 'n laer energie-afsnywaarde te toets.

Tabel 3-2: OTFG ultrasag-pseudopotensiale van Ni, Co, Cr, Mn en Zn se afsny-energiewaarde in eV

Metaal	Afsny-energiewaarde
Ni	400.0
Co	381.0
Cr	381.0
Mn	519.7
Zn	394.6

Met die doel om akkurate resultate meer koste-effektief te verkry, is verskeie energie-afsnywaardes vir die optimisering van die monometaal-nanodeeltjies binne CASTEP-module²⁰ met 'n $1 \times 1 \times 1$ k-puntrooster gebruik, terwyl die res van die stellings presies dieselfde as in 3.2.1 gebly het. Die energie-afsnywaardes is stapsgewys met 50 eV vanaf 300 eV tot 700 eV vir die energie-afsnywaardetoets verhoog. Die verskil in relatiewe energie per atoom van die Mn-nanodeeltjie is met mekaar vergelyk vir die verskillende energie-afsnywaardes. Die relatiewe energie per atoom vir verskillende energie-afsnywaardes is relatief tot die energie per atoom van die Mn-nanodeeltjie vir energie-afsnywaarde by 300 eV bepaal.

3.2.2.2 k-punttoetsing vir Ni-nanodeeltjies

Om te bepaal of die k-puntrooster 'n invloed op die strukturele en elektroniese eienskappe van die monometaal-nanodeeltjies het, is twee verskillende k-puntroosters, naamlik die $1 \times 1 \times 1$ (gamma)- en $3 \times 3 \times 3$ -k-puntroosters, binne die CASTEP-module²⁰, gebruik om die Ni-nanodeeltjie te optimiseer en eienskappe te bereken. Die res van die stellings, behalwe die energie-afsnywaarde van 400 eV, het presies dieselfde as in 3.2.1 gebly. Drie strukturele en drie elektroniese eienskappe van die Ni-nanodeeltjie, naamlik volume, oppervlakte, oppervlakte-tot-volume-verhouding, digtheid van toestande, elektrondigtheid en elektrondigtheidsverskil, en Mulliken-atoomlading op verskeie atome binne die Ni-nanodeeltjie, is ondersoek.

3.2.2.3 Optimisering met behulp van CASTEP-berekening

Die Co-, Cr-, Mn- en Zn-nanodeeltjies is met die CASTEP-module²⁰ in die Materials Studio-sagteware²¹ geometries geoptimeer. Dieselfde optimiseringstellers wat in 3.2.1 vir die uitgebreide strukture gebruik is, behalwe die energie-afsnijwaarde van 400 eV en 1×1×1-k-puntrooster, is vir die optimisering van hierdie monometaal-nanodeeltjies gebruik.

3.2.3 Eienskappe van die monometaal nanodeeltjies

3.2.3.1 Strukturele en elektroniese eienskappe met behulp van CASTEP bereken

Verskeie strukturele en elektroniese eienskappe van die monometaal-nanodeeltjies is tydens 'n energieberekening binne die CASTEP-module²⁰ van Material Studio²¹ bepaal. Dieselfde stellers wat vir die optimisering van hierdie monometaal-nanodeeltjies gebruik is, is ook vir die energieberekening gebruik. Die volgende strukturele eienskappe, naamlik volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume verhouding van die monometaal-nanodeeltjies, is bepaal. Die elektroniese eienskappe wat bepaal is, sluit die digtheid van toestande, elektrondigtheid en elektrondigheidsverskil, saam met die Mulliken-atoomlading in.

3.2.3.2 Elektroniese eienskappe met behulp van DMol³ bereken

Die monometaal-nanodeeltjies wat binne 'n periodiese sisteem met CASTEP-module²⁰ van Material Studio²¹ geometries geoptimeer is (3.2.1), is vir die berekening van die elektroniese eienskappe gebruik. Daar is egter nie van 'n periodiese sisteem tydens die bereken van elektroniese eienskappe, naamlik elektrondigtheid, Fukui-funksie, Mulliken-atoomlading en orbitale, van die monometaal-nanodeeltjies met die DMol³-module²²⁻²³ binne Material Studio 2020²¹ gebruik gemaak nie.

Die elektroniese eienskappe is tydens 'n energieberekening bereken. Die Perdew, Burke en Ernzerhof (PBE)¹¹ digtheidsfunksionaalfunksie binne die algemene gradiëntbenadering (AGB)¹⁰ is vir die energieberekening gebruik. 'n Basisstel van dubbelnumeries-plus-polarisasie (DNP) met 'n basisleër van 4.4 is gebruik. Die 1×1×1 (gamma-punt)-k-puntrooster, sowel as die van der Waals-verspreidingskorreksies (DFT-D)²⁵ met behulp van die verspreidinggecorrigeerde DFT-TS²⁵, is gebruik. Die spinpolarisasie is as onbeperk gekies en die formele spin is gekies. Verder is 'n smeerwaarde van 2.45 eV gebruik.

3.3 Resultate en bespreking

Die resultate wat tydens hierdie studie verkry is, word in drie dele aangebied, naamlik resultate van die uitgebreide strukture (3.3.1), resultate van die monometaal-nanodeeltjies (3.3.2), en die eienskappe van die monometaal nanodeeltjies (3.3.3).

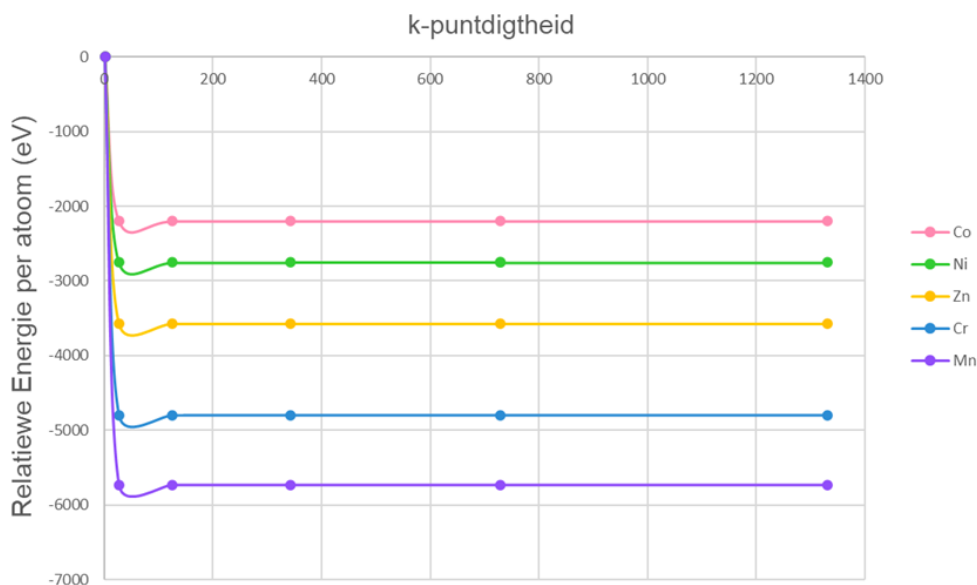
3.3.1 Modelontwikkeling en validering met betrekking tot uitgebreide strukture

Gebaseer op die drie gekose literatuurstudies²⁻⁴ is die stellings wat gebruik word in hierdie studie gekies, maar daar was egter nie 'n universele k-puntrooster vir al vyf metale nie. Daarom is 'n k-punttoetsing gedoen, waarna die roosterparameters na optimalisering met literatuur vergelyk is.

3.3.1.1 k-punt toetsing vir uitgebreide strukture

In hierdie afdeling is 'n geskikte k-puntrooster vir die uitgebreide strukture van Ni, Co, Cr, Mn en Zn ondersoek. Hierdie k-puntrooster moet nie net 'n energetiese stabiele uitgebreide struktuur lewer nie, maar die k-puntdigtheid moet ook groot genoeg wees om elektroniese eienskappe akkuraat te kan ondersoek. Dus, soos voorheen genoem, hoe meer k-punte 'n rooster bevat, hoe hoër is die k-puntdigtheid, hoe meer akkuraat sal die berekende elektroniese eienskappe wees. Daar moet egter gewaak word teen berekeningskoste wat toeneem met toename in k-puntdigtheid.

In Figuur 3-1 is die energie na optimalisering per atoom vir die uitgebreide strukture van Ni, Co, Cr, Mn en Zn, relatief tot die k-puntrooster $1 \times 1 \times 1$ teen wydverspreide k-puntroosters, van $1 \times 1 \times 1$ tot $11 \times 11 \times 11$, gestip. Die k-puntdigthede wissel van 1 k-punt ($1 \times 1 \times 1$) tot 1331 k-punte ($11 \times 11 \times 11$). Vir hierdie studie sluit ongeskikte k-puntroosterkriteria die k-puntdigthede in, wat rekenmatig duur is en dié wat elektroniese eienskappe minder akkuraat bereken.



Figuur 3-1: Die relatiewe energie van die uitgebreide strukture van die metale (Ni, Co, Cr, Mn en Zn), na optimalisering, per atoom teenoor die k-puntdigthede

Daar is 'n afname in die relatiewe energie van die geoptimeerde uitgebreide struktuur soos wat die aantal k-punte toeneem (Figuur 3-1). Die $1 \times 1 \times 1$ -k-puntrooster of k-puntdigtheid van 1, is ongeskik in hierdie studie as gevolg van minder akkurate berekening van elektroniese eienskappe. Die relatiewe energie van die geoptimeerde uitgebreide struktuur wat met die $3 \times 3 \times 3$ -k-puntrooster of k-puntdigtheid van 27 verkry word, het die laagste energie, en is dus die draaipunt. Alhoewel die energie by 343 ($7 \times 7 \times 7$) k-puntdigtheid stabiliseer en dus aandui dat uitgebreide strukture gekonvergeer het, word die 729 ($9 \times 9 \times 9$) k-puntdigtheid vir verdere berekeninge gebruik om te verseker dat die elektroniese eienskappe meer akkuraat bereken is.

3.3.1.2 Validasie deur roosterparameters

Die roosterparameters wat vir die uitgebreide strukture van Ni, Co, Cr, Mn en Zn tydens die geometriese optimalisering bereken is, word in Tabel 3-3 met literatuurwaardes vergelyk.

Tabel 3-3: Vergelyking van sy-lengtes (Å) en hoekgroottes (°) vir die uitgebreide strukture van Ni, Co, Cr, Mn en Zn met hul ruimte groepe

Metaal	Ruimte groep	Sy-lengtes			Hoekgroottes			Verwysing
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	
Ni	Fm3m (225)	3.429	3.429	3.429	90°	90°	90°	*
		3.524	3.524	3.524	90°	90°	90°	29
		3.510	3.510	3.510	90°	90°	90°	30
Co	P63/mmc (194)	2.462	2.462	3.955	90°	90°	120°	*
		2.507	2.507	4.069	90°	90°	120°	31
		2.505	2.505	4.070	90°	90°	120°	30
Cr	Im-3m (229)	2.777	2.777	2.777	90°	90°	90°	*
		2.934	2.934	2.934	90°	90°	90°	32
		2.870	2.870	2.870	90°	90°	90°	30
Mn	I-43m (217)	2.797	2.797	2.797	90°	90°	90°	*
		2.868	2.868	2.868	90°	90°	90°	33
		2.800	2.800	2.800	90°	90°	90°	30
Zn	P63/mmc (194)	2.585	2.585	4.902	90°	90°	120°	*
		2.665	2.665	4.947	90°	90°	120°	34
		2.630	2.630	5.210	90°	90°	120°	30

* Huidige studie

Vir al die metale is daar geen verskil tussen berekende en literatuurwaardes vir die hoeke van die uitgebreide strukture nie. Daar is egter 'n verskil met betrekking tot die sy-lengtes. Vir die uitgebreide strukture van Ni is dit duidelik dat die berekende sy-lengte baie naby aan die waardes in die literatuur is, met 'n verskil van $\sim 0.095 \text{ Å}^{29}$ (2.7%) en $\sim 0.081 \text{ Å}^{30}$ (2.3%), onderskeidelik. Die berekende sy-lengte van die uitgebreide struktuur van Co verskil met $\sim 0.045 \text{ Å}^{31}$ (1.8%) en $\sim 0.043 \text{ Å}^{30}$ (1.7%) vir sy-lengtes *a* en *b*, en $\sim 0.114 \text{ Å}^{31}$ (2.8%) en $\sim 0.115 \text{ Å}^{30}$ (2.8%) vir sy-lengte *c*. Net so toon die sy-lengtes van Cr se uitgebreide struktuur 'n verskil van $\sim 0.157 \text{ Å}^{32}$ (5.4%) en $\sim 0.093 \text{ Å}^{30}$ (3.2%) in vergelyking met die sy-lengtes in literatuur. Die berekende sy-lengtes van die uitgebreide struktuur van Mn is naby aan die waardes in die literatuur, met 'n verskil van $\sim 0.071 \text{ Å}^{33}$ (2.5%) en $\sim 0.003 \text{ Å}^{30}$ (0.1%), onderskeidelik. Die berekende sy-lengtes van die uitgebreide struktuur van Zn verskil met $\sim 0.080 \text{ Å}^{34}$ (3.0%) en $\sim 0.045 \text{ Å}^{30}$ (1.7%) vir die *a* en *b* sy-lengtes, en $\sim 0.045 \text{ Å}^{34}$ (0.9%) en $\sim 0.308 \text{ Å}^{30}$ (5.9%) vir sy-lengte *c*.

Alhoewel al vyf die berekende roosterparameters vir die verskillende metale goed met literatuurwaardes ooreenstem, is die gemiddelde afwyking van die sy-lengtes ongeveer 2.6%. In al die gevalle is die berekende sy-lengtes korter as die literatuurwaardes.

3.3.2 Uitbreiding van model vir monometaal-nanodeeltjies

Die geoptimeerde uitgebreide metaalstrukture, wat vanaf die 9×9×9-k-puntrooster-optimisering verkry is, is gebruik om die nanodeeltjies te bou. 'n Energie-afsnrywaarde-toets en k-punttoetsing

is uitgevoer om die optimale stellings vir die optimisering en berekening van die eienskappe vir die monometaal-nanodeeltjies vas te stel.

3.3.2.1 Toetsing van energie-afsnywaarde

'n Energie-afsnywaarde van 520 eV (Tabel 3-2) is aanvanklik as gevolg van Mn se OTFG-ultrasag-pseudopotensiaal-afsny-energiewaarde gekies. Die berekeningstyd was egter baie lank en dus was die berekeningskoste baie hoog. In die lig hiervan is 'n energie-afsnywaarde-toetsing gedoen.

Die Mn-nanodeeltjie is met verskillende energie-afsnywaardes geoptimeer en die relatiewe energie per atoom en die verskil in relatiewe energie per atoom, wat tydens die berekeninge verkry is, is in Tabel 3-4 saamgevat.

Tabel 3-4: Energie-afsnywaarde, relatiewe energie per atoom en verskil in relatiewe energie vir opeenvolgende energie-afsnywaardes

Energie-afsny-waarde (eV)	Relatiewe energie per atoom (eV)	Verskil in relatiewe energie per atoom (eV)
300	0.000	0.000
350	-0.658	0.658
400	0.140	0.798
520	0.463	0.323
600	0.694	0.231
650	0.695	0.002
700	0.748	0.002

Die toetsing het aangetoon dat 'n energie-afsnywaarde van 400 eV minder akkuraat is as die 520 eV-energie-afsnywaarde wat aanvanklik gebruik is (Tabel 3-4), maar die besparing in berekeningstyd het daartoe gelei dat 'n energie-afsnywaarde van 400 eV vir alle verdere berekeninge gebruik is.

3.3.2.2 k-punttoetsing vir Ni-nanodeeltjie

Vir die optimisering en berekening van die strukturele en elektroniese eienskappe van die Ni-nanodeeltjie is twee verskillende k-puntroosters ondersoek. Alhoewel 'n $1 \times 1 \times 1$ -k-puntrooster elektroniese eienskappe minder akkuraat bereken, het twee van die gekose studies²⁻³ slegs 'n $1 \times 1 \times 1$ -k-puntrooster gebruik. Daarom is slegs 'n $1 \times 1 \times 1$ - en 'n $3 \times 3 \times 3$ k-puntrooster ondersoek om te bepaal of die verhoging van die k-puntdigtheid 'n groot verandering in die elektroniese eienskappe tot gevolg het.

3.3.2.2.1 Strukturele eienskappe

Soos in Hoofstuk 2 (2.5.1) genoem help die volume en oppervlakte om die geometrie van dié nanodeeltjie te visualiseer, terwyl die oppervlakte-tot-volume-verhouding 'n aanduiding van die grootte van die kontakoppervlakte gee. Om te bepaal wat die invloed van die k-puntrooster op die strukturele eienskappe is, is die volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding van die Ni-nanodeeltjie by verskillende k-puntroosters vergelyk (Tabel 3-5).

Tabel 3-5: Volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding van Ni nanodeeltjie by k-puntrooster 1×1×1 en 3×3×3

	k-puntrooster	
	1×1×1	3×3×3
Volume ($\text{\AA}^3$)	706.39	706.43
Oppervlakte ($\text{\AA}^2$)	437.72	437.71
Oppervlakte-tot-volume-verhouding ($\text{\AA}^{-1}$)	0.620	0.620

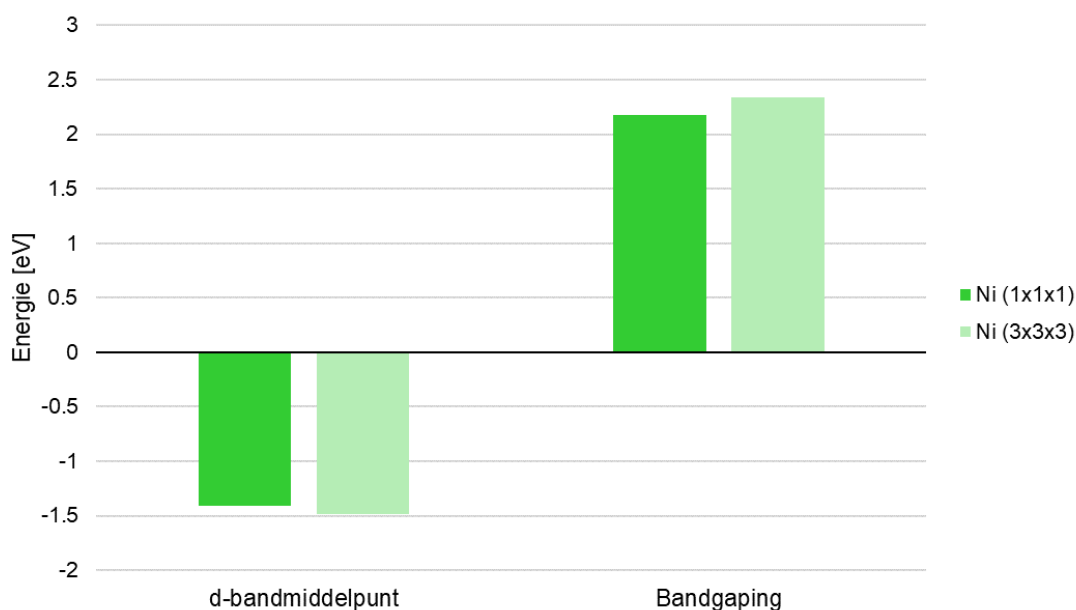
Die vergelyking van die volume van die Ni-nanodeeltjie, wat by die twee k-puntroosters verkry is, dui aan dat die volume van die Ni-nanodeeltjie met die 3×3×3-k-puntrooster $\sim 0.04 \text{ \AA}^3$ (0.01%) groter is as die nanodeeltjie wat met die 1×1×1-k-puntrooster verkry is. Die oppervlakte van die Ni-nanodeeltjie, wat met die twee k-puntroosters verkry is, verskil met slegs $0.01 \text{ \AA}^2$ (0.002%). Die oppervlakte-tot-volume-verhouding van die Ni-nanodeeltjie is presies dieselfde vir beide k-puntroosters en dus sal hul kontakoppervlakte ook dieselfde wees. Hieruit kan afgelei word dat hierdie k-puntroosters nie 'n merkwaardige invloed op die strukturele eienskappe van die Ni-nanodeeltjies het nie.

3.3.2.2.2 Elektroniese eienskappe

Verskillende elektroniese eienskappe, naamlik digtheid van toestande, elektrondigtheid en Mulliken-atoomlading van Ni-nanodeeltjie is met die twee k-puntroosters bepaal, sodat die invloed van die k-puntrooster op die elektroniese eienskappe van die nanodeeltjie ondersoek kan word.

3.3.2.2.2.1 Digtheid van toestande

Soos in Hoofstuk 2 (2.5.2.1) verduidelik, word d-bandmiddelpunt en bandgapings vanaf die digtheid van toestande gekry. Die d-bandmiddelpunt en bandgaping van die Ni-nanodeeltjie, wat met die verskillende k-puntroosters verkry is, is met mekaar vergelyk om die invloed van k-puntroosters op die d-bandmiddelpunt en bandgaping te bepaal (Figuur 3-2).



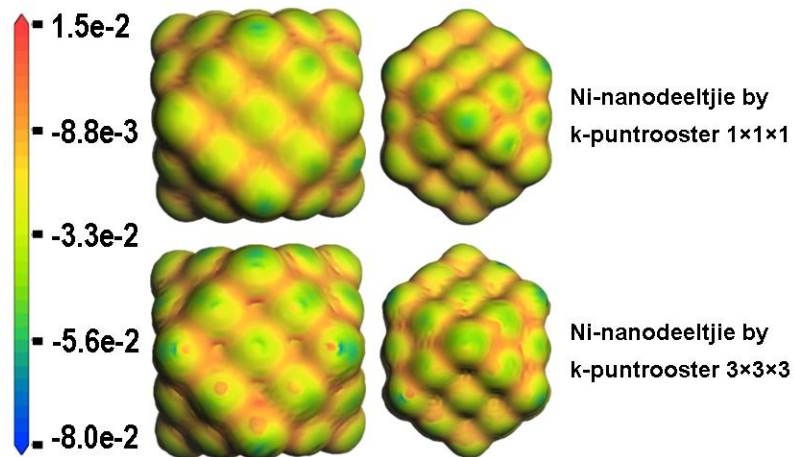
Figuur 3-2: Vergelyking van die d-bandmiddelpunt en bandgaping van Ni-nanodeeltjie vir die 1×1×1- en 3×3×3-k-puntroosters

Uit die d-bandmiddelpunt en bandgaping van die Ni-nanodeeltjie is dit duidelik dat die 3×3×3-k-puntrooster 'n verbetering van 5.46% en 6.69% onderskeidelik vir die d-bandmiddelpunt en bandgaping gegee het. Die berekening met 'n k-puntrooster van 3×3×3 het egter 5 ure en 15 minute langer bereken as die berekening met 'n k-puntrooster van 1×1×1. Hieruit kan ons aflei dat die verhoogde berekeningstyd nie die klein verbetering van die d-bandmiddelpunt en bandgaping regverdig nie, en dus sal 'n k-puntrooster van 1×1×1 vir alle verdere nanodeeltjie-berekeninge gebruik word.

Daar moet egter opgelet word dat die waardes van die bandgapings wat verkry is, buitengewoon hoog is. Dus wil dit voorkom of die berekening van bandgapings nie geskik is vir gebruik by nanodeeltjies nie. 'n Alternatiewe benadering om die energieverkil tussen gevulde en leë orbitale te ondersoek, moet gevind word. Een moontlikheid is om die energiegaping tussen die hoogste gevulde molekuulorbitaal (HOMO) en die laagste ongevolle molekuulorbitaal (LUMO) van die monometaal-nanodeeltjies te ondersoek.

3.3.2.2.2 Elektrondigheidsverskil en Mulliken-atoomlading

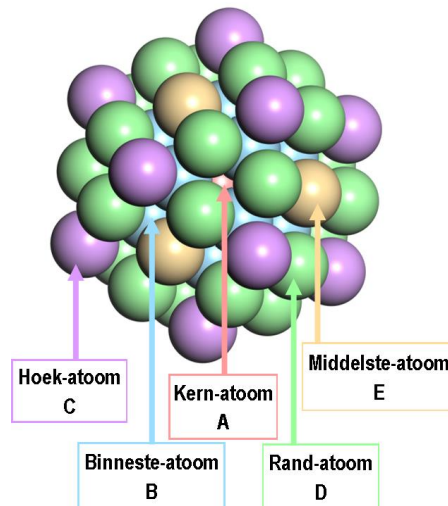
Die elektrondigheidsverskil, wat met die twee k-puntroosters bereken is, is op die elektrondigtheid van die Ni-nanodeeltjie gekarteer. Daarteenoor is die lading waarde van elke atoom in die nanodeeltjie as Mulliken-atoomlading gegee. Die elektrondigheidsverskil (Figuur 3-3) en Mulliken-atoomlading van die Ni-nanodeeltjies (Tabel 3-6) by twee verskillende k-puntroosters is met mekaar vergelyk.



Figuur 3-3: Elektrondigheidsverskil met twee verskillende k-puntroosters bereken en op die elektrondigtheid van die Ni-nanodeeltjie gekarteer. Die iso-oppervlakskaal aan die linkerkant van Ni-nanodeeltjies toon waardes van positief by rooi na negatief by blou

As daar na die elektrondigheidsverskil van die Ni-nanodeeltjie by die twee verskillende k-puntroosters gekyk word, dui die iso-oppervlakskaal 'n toename (negatiewe (blou)) of afname (positiewe (rooi)) in elektrondigtheid. Dit is duidelik dat hoë en lae elektrondigtheid op dieselfde plekke in beide Ni-nanodeeltjies, wat met verskillende k-puntroosters bereken is, teenwoordig is. Byvoorbeeld, daar is minder elektrone tussen die atome en meer op die punte van atome teenwoordig.

Die Mulliken-atoomlading op vyf verskillende tipe atome van die Ni-nanodeeltjie by die twee verskillende k-puntroosters is met mekaar vergelyk. Hierdie verskillende tipes atome word in Figuur 3-4 aangetoon. Die binneste atome (B) is die 12 atome wat die kernatoom (A) omring, terwyl die middel-atome (E) die atome in die middel van die vierkantige faset is. Die hoekatome (C) word gevorm waar twee driehoekige en twee vierkantige fasette bymekaar kom, en die randatome (D) kan geïdentifiseer word waar 'n driehoekige en 'n vierkantige faset se sye bymekaar kom.



Figuur 3-4: Verskillende tipes atome binne die nanodeeltjie waarvan die Mulliken-atoomladings vergelyk word

Die Mulliken-atoomlading van die Ni-nanodeeltjie op elke tipe atoom by die twee verskillende k-puntroosters is met mekaar vergelyk (Tabel 3-6).

Tabel 3-6: Mulliken-atoomladings in elektronlading (e) op geïdentifiseerde atoomtipes (A-E) van Ni-nanodeeltjie by die twee verskillende k-puntroosters

	Mulliken-atoomlading (e)	
k-puntrooster	1×1×1	3×3×3
A	-0.29	-0.30
B	-0.00	-0.00
C	0.07	0.07
D	-0.01	-0.02
E	-0.01	-0.01

Die Mulliken-atoomlading van die kernatoom (A) van die Ni-nanodeeltjie wat deur die gebruik van die 3×3×3-k-puntrooster verkry is, is ~ -0.01 e kleiner (meer negatief) as die Mulliken-atoomlading van die Ni-nanodeeltjie wat deur die 1×1×1-k-puntrooster verkry is. Die binneste-atome (B), hoekatome (C) en middel-atome (E) se Mulliken-atoomlading is dieselfde vir beide k-puntroosters. As daar na die randatome (D) gekyk word, is dit duidelik dat net soos vir die kernatome (A) is die Mulliken-atoomlading van die Ni-nanodeeltjie wat met die 3×3×3-k-puntrooster verkry is ~ -0.01 e kleiner (meer negatief) as die Mulliken-atoomlading van die Ni-nanodeeltjie wat met die 1×1×1-k-puntrooster verkry is. Hieruit kan ons aflei dat die verandering van die Mulliken-atoomlading van die Ni-nanodeeltjie wat met die twee verskillende k-

puntroosters bereken is, weglaatbaar klein is. Dus sal die 1×1×1-k-puntrooster vir alle verdere berekeninge gebruik word.

Verder stem die resultate van die Mulliken-atoomlading van die Ni-nanodeeltjie wat met die twee verskillende k-puntroosters bereken is, tot 'n mindere mate met die resultate wat vir die elektrondigtheidsverskil verkry is, ooreen, naamlik dat daar op die middel-atome (E) en die randatome (D) verhoogte elektrondigtheid is, maar die verhoogte elektrondigtheid op die hoekatome (C) word nie deur die Mulliken-atoomlading weerspieël nie.

Verder moet daarop gelet word dat die verwagting was dat die kernatoom (A) van die Ni-nanodeeltjie meer positief sou wees as die binneste atome (B), wat weer meer positief as die oppervlak-atome (C, D en E) is. Dus sal daar na 'n alternatiewe metode vir berekening van Mulliken-atoomlading gekyk moet word.

3.3.3 Eienskappe van monometaal-nanodeeltjies

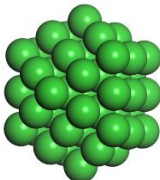
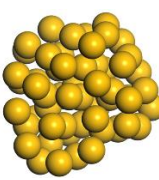
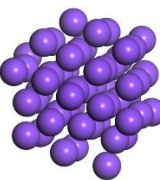
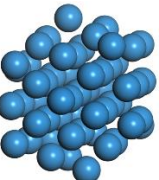
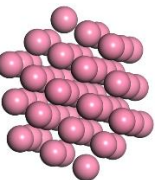
3.3.3.1 Strukturele en elektroniese eienskappe met behulp van CASTEP bereken

Die strukturele en elektroniese eienskappe wat met behulp van die CASTEP-module²⁰ bepaal is, word in die volgende afdeling weergegee en bespreek. Die eienskappe sluit in die volume, oppervlakte, oppervlakte-tot-volume verhouding, digtheid van toestande, elektrondigtheidsverskil en Mulliken-atoomlading.

3.3.3.1.1 Strukturele eienskappe

Die volume, oppervlakte en oppervlak-tot-volume verhouding van die verskillende monometaal-nanodeeltjies (Tabel 3-7) is bereken ten einde die strukturele eienskappe van die monometaal-nanodeeltjies te vergelyk.

Tabel 3-7: Volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding van monometaal-nanodeeltjies

	Ni	Zn	Mn	Cr	Co
Visualisering van geometries geoptimeerde monometaal-nanodeeltjies					
Volume (Å ³)	706.390	742.190	631.770	605.730	543.320
Oppervlakte (Å ²)	437.720	485.280	426.140	422.120	392.370
Oppervlakte-tot-volume-verhouding (Å ⁻¹)	0.620	0.654	0.675	0.697	0.722

As die volume en oppervlakte van die verskillende nanodeeltjies vergelyk word, is dit duidelik dat slegs die Zn-nanodeeltjie groter as die Ni-nanodeeltjie is. Die rede hiervoor is dat die Zn-nanodeeltjie tydens optimisering uitmekaar getrek het. 'n Moontlike verduideliking vir die uitmekaar trek van die Zn-nanodeeltjie is dat die towergetal van Zn nie noodwendig 55 is nie,³⁶ en dus sal Zn_{55} nie bestaan nie.

Verder is dit duidelik dat die volume en oppervlakte van die Mn-, Cr- en Co-nanodeeltjies kleiner as dié van die Ni-nanodeeltjie is. Die atoomradius van Zn is die kleinste, gevolg deur Ni en daarna die ander drie metale. Die verwagting is dus dat hoe kleiner die atoomradius is, hoe kleiner moet die volume en oppervlakte van die nanodeeltjie wees. Dit is egter teenstrydig met die waarnemings gelys in Tabel 3-7.

As die oppervlak-tot-volume-verhouding van die nanodeeltjies egter vergelyk word, is dit duidelik dat al die ander metaal-nanodeeltjie se verhoudings groter as dié van die Ni-nanodeeltjie is. Dit beteken dat al vier ander metale se kontakoppervlakte kleiner as Ni sin sal wees, omdat die oppervlakte-tot-volume-verhouding omgekeerd eweredig aan die kontakoppervlakte van 'n nanodeeltjie is.

Die grootte van die kontakoppervlakte gee 'n aanduiding van katalitiese aktiwiteit. Die verhoging van die kontakoppervlakte verhoog die frekwensie van botsings van reaksiespesies met die oppervlak, wat aanleiding tot verhoging van die reaksietempo gee. Dus, hoe meer kontakoppervlakte beskikbaar is vir botsing, hoe hoër is die katalitiese aktiwiteit van die katalisator.³⁷ Ons verwag dus dat hoe groter die kontakoppervlakte van die nanodeeltjie is, hoe hoër sal die katalitiese aktiwiteit en hoe vinniger sal die reaksietempo wees. Dus dui die resultate in Tabel 3-7 daarop dat Ni se katalitiese aktiwiteit die hoogste sal wees, gevolg deur Zn, Mn, Cr en laaste Co.

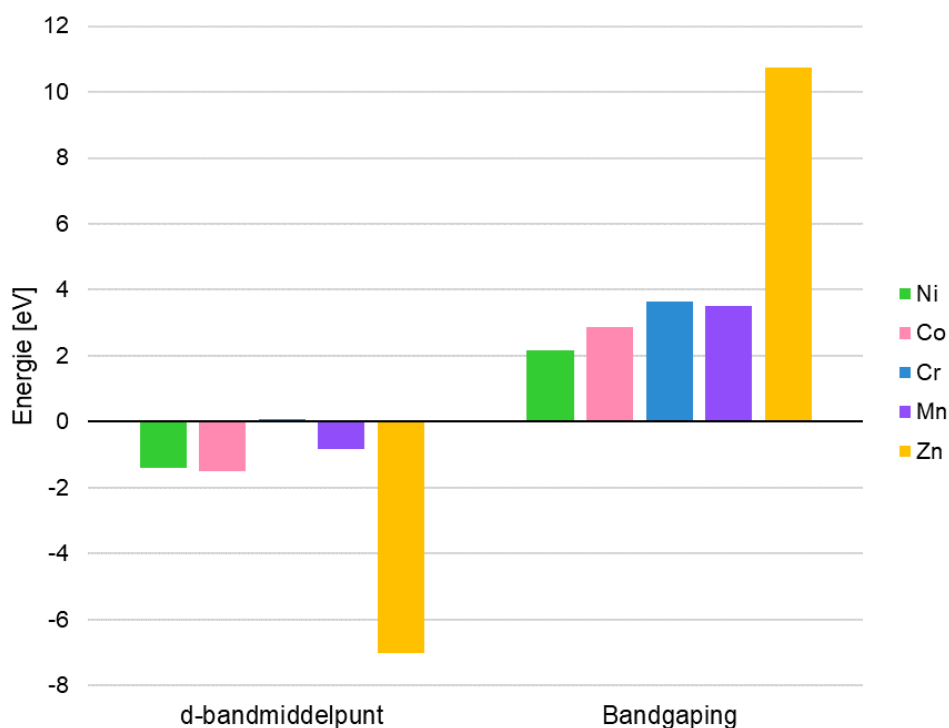
3.3.3.1.2 Elektroniese eienskappe

Drie verskillende elektroniese eienskappe is vir die vyf monometaal-nanodeeltjies bereken. Die digtheid van toestande se resultate word eerste bespreek en daarna word die elektrondigtheidsverskil met die Mulliken-atoomlading vergelyk.

3.3.3.1.2.1 Digtheid van toestande

As daar na die d-bandmiddelpunt en bandgaping (Figuur 3-5) wat vanaf die digtheid van toestande verkry is, gekyk word, is dit duidelik dat die energie van d-bandmiddelpunt van die Cr-nanodeeltjie en die Mn-nanodeeltjie hoër is as dié van die Ni-nanodeeltjie. Dus sal 'n binding tussen reaksie-spesies en die oppervlak van hierdie twee nanodeeltjies sterker wees as 'n binding

tussen reaksie-spesies en die oppervlak van die Ni-nanodeeltjie. Dit beteken dat die katalitiese aktiwiteit van die Cr-nanodeeltjie en Mn-nanodeeltjie laer sal wees as die katalitiese aktiwiteit van die Ni-nanodeeltjie. Die rede hiervoor is dat hoe sterker 'n binding tussen reaksie-spesies en die oppervlakte is, hoe moeiliker is dit vir die reaksie-spesies om die oppervlakte te verlaat.³⁸ Met ander woorde, hoe sterker die binding met die oppervlakte is, hoe minder is die moontlikheid dat 'n reaksie vinnig op die oppervlak sal plaasvind, en dus sal die aktiwiteit van die katalisator afneem.



Figuur 3-5: d-bandmiddelpunt en bandgaping van Ni-, Co-, Cr-, Mn- en Zn-nanodeeltjies

Die Co-nanodeeltjie se d-bandmiddelpunt is dieselfde as die d-bandmiddelpunt van Ni-nanodeeltjie. Dit beteken dat binding aan die Co-nanodeeltjie en Ni-nanodeeltjie ewe sterk sal wees. Dit het tot gevolg dat die tempo van die reaksie op beide van hierdie nanodeeltjies dieselfde sal wees. Dit is in lyn met die feit dat Ni slegs een elektron meer as Co in die d-orbitaal het.

In die geval van die Zn-nanodeeltjie is die d-bandmiddelpunt baie laer in energie as vir die Ni-nanodeeltjie. Hierdie waarneming is nie onverwags nie, aangesien al die d-orbitale van Zn gevul is. Dus sal Zn nie 'n binding met spesies op die oppervlak kan vorm nie. Dus kan Zn nie as 'n katalisator optree nie.

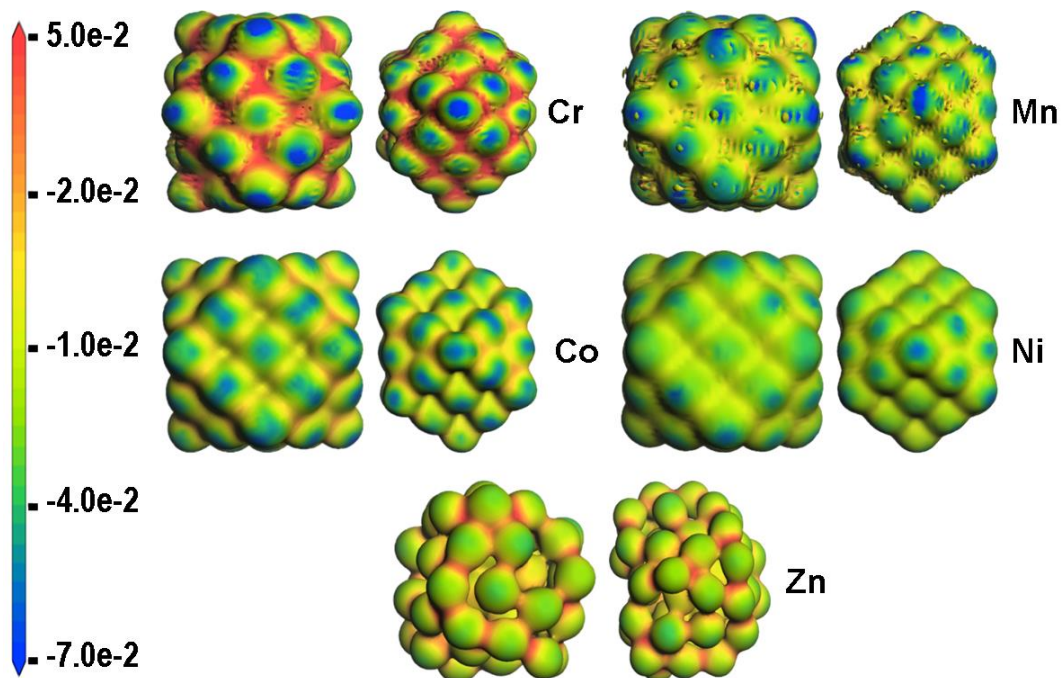
In die geval van metaaloppervlaktes gee die bandgaping 'n aanduiding van hoe stabiel en reaktief die oppervlak is. Hoe groter die bandgaping is, hoe meer stabiel is die oppervlak, maar hoe meer stabiel die oppervlak is, hoe meer onreaktief is die oppervlakte.³⁹

As daar na die bandgapings in Figuur 3-5 gekyk word, is dit duidelik dat die Zn-nanodeeltjie baie meer stabiel as Ni-nanodeeltjie is, maar dus ook baie onreaktief is. Die Co-, Cr- en Mn-nanodeeltjies is bietjie meer stabiel as die Ni-nanodeeltjie, maar ook minder reaktief as die Ni-nanodeeltjie. Alhoewel die Co-, Cr- en Mn-nanodeeltjies se reaktiwiteit minder as die Ni-nanodeeltjie se reaktiwiteit is, is die verskil relatief min.

Duidelike tendense kan uit die bandgapings afgelei word. Soos reeds genoem in afdeling 3.3.2.2.1, is die waardes van die bandgapings wat verkry is, buitengewoon hoog. Dus wil dit voorkom of die berekening van bandgapings nie geskik is vir gebruik by monometaal-nanodeeltjies nie. 'n Alternatiewe benadering om die energieverkil tussen gevulde en leë orbitale te ondersoek, moet gevind word. Een moontlikheid is om die energiegaping tussen die hoogste gevulde molekuulorbitaal (HGMO) en die laagste ongevolle molekuulorbitaal (LMO) van die monometaal-nanodeeltjies te ondersoek.

3.3.3.1.2.2 Elektrondigtheidsverskil en Mulliken-atoomlading

Die elektrondigtheidsverskil van die Ni-, Co-, Cr-, Mn- en Zn-nanodeeltjies word op die elektrondigtheid van die monometaal-nanodeeltjies gekarteer (Figuur 3-6), en saam met die Mulliken-atoomlading (Tabel 3-9) van die monometaal-nanodeeltjies bespreek.



Figuur 3-6: Elektrondigtheidsverskil op die elektrondigtheid van Ni-, Co-, Cr-, Mn- en Zn-nanodeeltjies gekarteer. Die iso-oppervlakskaal aan die linkerkant van die monometaal-nanodeeltjies toon waardes van positief by rooi na negatief by blou

Die elektrondigtheidsverskil is gebruik om te bepaal waar die meeste elektrone op die oppervlak van die monometaal-nanodeeltjie teenwoordig sal wees. Die iso-oppervlakskaal dui op 'n

toename (negatiewe (blou)) of afname (positiewe (rooi)) in elektrondigtheid. In Figuur 3-6 kan gesien word dat daar 'n hoë konsentrasie van elektrone op die punte van die oppervlakatome van die Cr-nanodeeltjie en die Mn-nanodeeltjie is, en dat die elektrondigtheid op hierdie punte hoër as die van die Ni-nanodeeltjie is. Dit beteken dat 'n binding met 'n elektron-arm-spesie (elektrofiel) eerder met Cr- en Mn-nanodeeltjies as Ni-nanodeeltjies op hierdie posisies van hoë elektrondigtheid kan vorm. Hierdie waarneming word deur die elektronkonfigurasie van die metale (Tabel 3-8), sowel as met die d-bandmiddelpunt-resultate ondersteun.

Tabel 3-8: Elektronkonfigurasie van Ni, Co, Cr, Mn en Zn

Metaal	Elektronkonfigurasie
Ni	[Ar] 4s ² 3d ⁸
Co	[Ar] 4s ² 3d ⁷
Cr	[Ar] 4s ¹ 3d ⁵
Mn	[Ar] 4s ² 3d ⁵
Zn	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰

Indien die elektrondigtheidverskille van die Co-nanodeeltjie met die elektrondigtheidsverskille van Ni-nanodeeltjie vergelyk word, is dit duidelik dat daar ooreenstemming met die d-bandmiddelpunt resultate van hierdie twee nanodeeltjies is. Dit beteken dat die binding op hierdie nanodeeltjies van soortgelyke sterkte sal wees en dus sal die katalitiese aktiwiteit van hierdie nanodeeltjies ook soortgelyk wees.

Die elektrondigtheidsverskil vir die Zn-nanodeeltjie dui aan dat daar geen toename in elektrondigtheid op die oppervlakte van die nanodeeltjie waargeneem word nie. Dit beteken dat 'n binding met 'n elektrofiel spesie nie somer op die oppervlakte sal plaasvind nie.

As die elektronkonfigurasie (Tabel 3-8) met die elektrondigtheidsverskil (Figuur 3-6) van die verskillende metale vergelyk word, is dit duidelik dat dit baie goed ooreenstem. Indien Mn en Cr se elektronkonfigurasie met Ni vergelyk word, kan gesien word dat beide vyf elektrone in die d-orbitaal het, terwyl Ni agt elektrone in die d-orbitaal het. Cr en Mn het dus meer plek vir elektrone en dus sal die binding sterker wees op die oppervlakte wat veroorsaak dat die katalitiese aktiwiteit van Cr en Mn laer is as Ni se katalitiese aktiwiteit. Dit is ook by die elektrondigtheidverskille van die nanodeeltjies waargeneem. Co en Ni se elektronkonfigurasie is dieselfde, behalwe vir 'n ekstra elektron van Ni, dus sal die binding op die oppervlakte soortgelyk wees en dus ook die katalitiese aktiwiteit van die nanodeeltjies. Zn se d-orbitale is volledig gevul en dus sal Zn nie 'n binding op die oppervlak kan vorm nie.

Vervolgens is die Mulliken-atoomlading op die vyf verskillende tipes atome (Figuur 3-4) vir elk van die monometaal-nanodeeltjies met mekaar vergelyk (Tabel 3-9).

Tabel 3-9: Mulliken-atoomladings op geïdentifiseerde atome (A-E) van Ni-, Co-, Cr-, Mn- en Zn-nanodeeltjies in elektronlading (e) met CASTEP bepaal

	Ni	Co	Cr	Mn	Zn
A	-0.29	-0.13	-0.37	-0.36	0.55
B	0.01	0.06	0.35	-0.16	0.40
C	0.06	0.08	-0.16	-0.01	-0.14
D	-0.03	-0.05	-0.07	0.22	-0.03
E	-0.01	-0.03	0.09	-0.20	0.11

As die Mulliken-atoomladings van die verskillende monometaal-nanodeeltjies (Tabel 3-9) vergelyk word, kan gesien word dat die atome in die Ni-nanodeeltjie en die Co-nanodeeltjie dieselfde tendens toon. Dit is ook duidelik dat die Cr-nanodeeltjie en die Zn-nanodeeltjie dieselfde tendens toon, maar die Mulliken-atoomladings van die Mn-nanodeeltjie verskil. Hierdie waarneming word deur die elektronkonfigurasie van die twee metale (Tabel 3-8) ondersteun, aangesien Ni en Co se d-orbitaalopvulling baie dieselfde is. Die elektronkonfigurasies van Cr en Zn is soortgelyk, naamlik Cr se d-orbitale is enkel gevul, terwyl Zn se d-orbitale dubbel gevul is. Dus sal Cr en Zn se Mulliken-atoomladings (Tabel 3-9) soortgelyke tendense toon.

As die elektrondigtheidsverskil en Mulliken-atoomlading van die monometaal-nanodeeltjies met mekaar vergelyk word, is dit duidelik dat die Mulliken-atoomlading slegs bevestig wat reeds by die elektrondigtheidsverskil-onderzoek van die monometaal-nanodeeltjies gesien is.

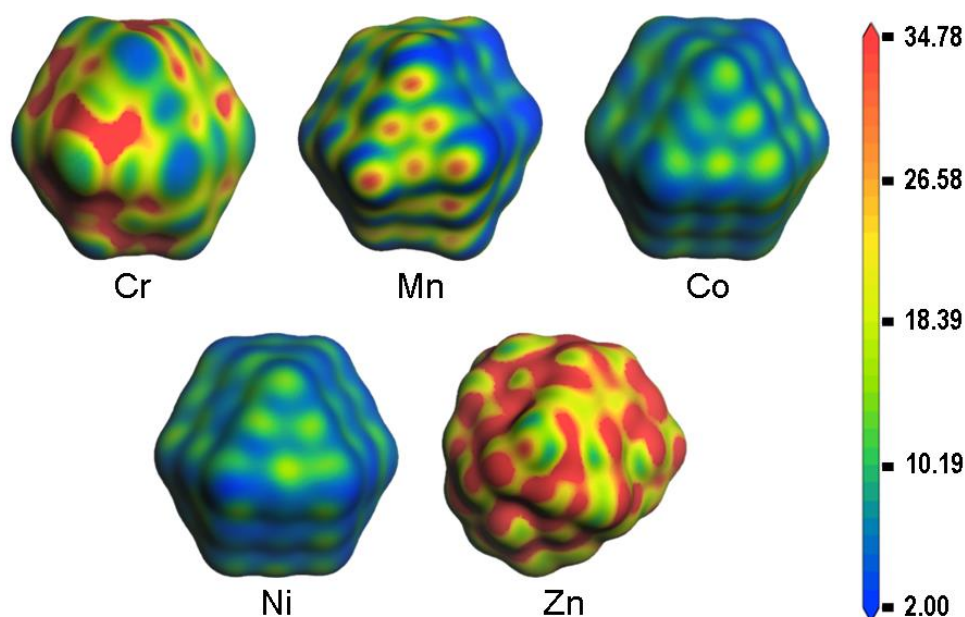
Die verwagting was egter dat die kernatoom (A) van die nanodeeltjies meer positief sal wees as die res van die atome. Daar is ook verwag dat die oppervlak-atome (C, D en E) die negatiefste sal wees in vergelyking met die binneste-atome (B). Dus sal daar na 'n alternatiewe metode vir berekening van Mulliken-atoomlading gekyk moet word.

3.3.3.2 Elektroniese eienskappe met behulp van DMol³ bereken

In hierdie afdeling is 'n alternatiewe benadering ondersoek om die elektrondigtheidsverspreiding, Mulliken-atoomlading en energiegaping tussen gevulde (HOMO) en leë orbitale (LUMO) te evalueer.

3.3.3.2.1 Fukui-funksie en Mulliken-atoomlading

'n Fukui-funksie word gebruik om die mees gunstige area waar 'n elektron gedoneer ($f(+)$) of vanaf geskenk ($f(-)$) kan word, tydens 'n reaksie, te identifiseer.⁴⁰ Vir hierdie studie word daar na die reaktiwiteit met betrekking tot nukleofiele (met ander woorde $f(+)$) aanval gekyk (Figuur 3-7). Die nukleofiliese Fukui-funksie ($f(+)$) is waar een elektron weggevat is en dus sal die oppervlakte meer positief word indien die oppervlakte reeds positief was.



Figuur 3-7: Nukleofiliese Fukui-funksie ($f(+)$) gekarteer op die elektrondigtheid van Ni-, Co-, Cr-, Mn- en Zn-nanodeeltjies

Die gekarteerde Fukui-funksie ($f(+)$) in Figuur 3-7 identifiseer posisies op die monometaal-nanodeeltjies waar 'n nukleofieliese aanval meer gunstig is. Hierdie posisies word deur rooi op die Fukui-funksie-gekarteerde oppervlakte aangedui. Indien die gekarteerde Fukui-funksie van Ni-nanodeeltjie en Co-nanodeeltjie vergelyk word, is dit duidelik dat hul elektronverspreidings baie dieselfde is en dat koördinasie met 'n nukleofiel onwaarskynlik is.

As die Cr-nanodeeltjie en Zn-nanodeeltjie se nukleofiliese Fukui-funksie vergelyk word, is dit duidelik dat daar 'n waarskynlikheid vir koördinasie met 'n nukleofiel bestaan. Die Mn-nanodeeltjie se nukleofiliese Fukui-funksie dui daarop dat daar koördinasie met 'n elektrofiel moontlik is, maar dat hierdie koördinasie meer op die atome as tussen die atome soos by Cr- en Zn-nanodeeltjie sal plaasvind. Die Mn-nanodeeltjie se aktiwiteit met betrekking tot koördinasie met 'n elektrofiel is tussen die aktiwiteit van Cr- en Co-nanodeeltjies.

Die Mulliken-atoomlading op vyf verskillende tipes atome (Figuur 3-4) van elk van die monometaal-nanodeeltjies is in Tabel 3-10 met mekaar vergelyk.

Tabel 3-10: Mulliken-atoomladings van geïdentifiseerde atome (A-E) van Ni-, Co-, Cr-, Mn- en Zn-nanodeeltjies met DMol³ in elektronlading (e) bepaal

	Ni	Co	Cr	Mn	Zn
A	1.594	2.009	2.746	2.772	1.100
B	0.587	0.580	0.737	0.739	0.472
C	-0.300	-0.311	-0.443	-0.403	-0.251
D	-0.153	-0.162	-0.190	-0.211	-0.126
E	-0.243	-0.241	-0.302	-0.308	-0.136

As die Mulliken-atoomlading wat met DMol³ bepaal is (Tabel 3-10) vergelyk word met die Mulliken-atoomlading wat met CASTEP (Tabel 3-9) bepaal is, is dit duidelik dat alhoewel CASTEP 'n aanduiding van tendense in Mulliken-atoomladings gegee het, is DMol³ beter vir die berekening van Mulliken-atoomlading. Die rede hiervoor is dat die monometaal-nanodeeltjies baie simmetries is, en dus word verwag dat die elektronverspreiding en dus die ladingverspreiding in die monometaal-nanodeeltjies simmetries sal wees. Die simmetrie van die ladings verwys na die feit dat al die binneste atome (B) van elke monometaal-nanodeeltjie dieselfde tipe en grootte lading het en so ook die hoek-atome (C), rand-atome (D) en middel-atome (E).

Indien die Mulliken-atoomladings van die verskillende monometaal-nanodeeltjies in Tabel 3-10 vergelyk word, is dit duidelik dat die kern van die monometaal-nanodeeltjies positief is en die oppervlakte negatief. Dit is ook duidelik dat die hoekatome (C) die mees negatiewe area op die oppervlakte van die nanodeeltjies is. Dit wil dus voorkom asof daar 'n verband tussen die ladingverspreiding en dus die Mulliken-atoomlading van die oppervlakte atome en die d-orbitaal opvulling van die spesifieke metaal is. Hoe minder gevul die d-orbitaal van die spesifieke metaal is (Tabel 3-8), hoe meer negatief is die Mulliken-atoomlading van die oppervlakte-atome (Tabel 3-10). Dit veroorsaak dat die kern-atoom 'n meer positiewe lading sal hê hoe minder gevul die d-orbitale van die spesifieke metaal is. Dit is duidelik sigbaar as daar na die kern-atome (A in Figuur 3-4) van die monometaal-nanodeeltjies gekyk word. Verder kan gesien word dat die oppervlak-atome (C, D en E in Figuur 3-4) meer negatief as die 12 atome wat die kern-atoom (A in Figuur 3-4) omring, is. Dit is weereens as gevolg van die oppervlak-atome wat die elektrone vanaf die binneste atome onttrek. Hierdie waarneming kan verklaar word aan die hand van die feit dat atome met meer gevulde d-orbitale meer stabiel is, en dus lei die onttrekking van die elektrone na die oppervlakte van die monometaal-nanodeeltjies tot stabilisasie van die nanodeeltjies omdat die oppervlakte-atome se d-orbitale nou meer gevul is.

As die Mulliken-atoomlading van Ni-nanodeeltjie met die van Co-nanodeeltjie vergelyk word, is dit duidelik dat dit baie dieselfde is. Dit is omdat hulle d-orbitaalelektronopvulling (Tabel 3-8) baie dieselfde is, behalwe vir die een ekstra elektron van Ni. Dieselfde kan gesê word vir Cr en Mn,

waar die d-orbitaalelektronopvulling ook dieselfde is, behalwe vir Mn se ekstra elektron. Die Zn-nanodeeltjie se Mulliken-atoomlading verskil die meeste van die ander. Dit is omdat Zn se d-orbitaal ten volle gevul is, terwyl die ander metale se d-orbitaalopvulling gedeeltelik is.

Indien die Mulliken-atoomlading met die Fukui-funksie van die monometaal-nanodeeltjies vergelyk word, is dit duidelik dat die twee mekaar ondersteun.

3.3.3.2.2 HGMO-LOMO-energiegaping

Die grootte van die HGMO-LOMO-energiegaping kan gebruik word om die reaktiwiteit en stabiliteit van oorgangsmetaalkomplekse of metaaloppervlaktes te voorspel. Hoe groter 'n verbinding se HGMO-LOMO-energiegaping is, hoe meer stabiel en minder reaktief is die verbinding.⁴¹ Die HGMO-LOMO-energiegaping van die verskillende monometaal-nanodeeltjies is saamgevat in Tabel 3-11.

Tabel 3-11: Berekende energiegaping tussen die HGMO en LOMO van Ni-, Co-, Cr-, Mn-, en Zn-nanodeeltjies

Monometaal-nanodeeltjie	E_{HGMO} (eV)	E_{LOMO} (eV)	$ \Delta E_{\text{HGMO-LOMO}} $ (eV)
Zn	-5.236	-4.810	0.426
Co	-6.011	-5.606	0.405
Cr	-5.993	-5.926	0.067
Mn	-7.180	-7.156	0.024
Ni	-5.235	-5.223	0.012

As die HGMO-LOMO-energiegaping van die Zn-nanodeeltjie met die bandgaping, wat vanuit die digtheid van toestande (3.3.3.1.2.1) verkry is, vergelyk word, is dit duidelik dat in beide gevalle Zn-nanodeeltjie die stabielste is. Dit beteken egter dat Zn nie as katalisator sal kan optree nie, want, as gevolg van die hoë stabiliteit, is die reaktiwiteit van die nanodeeltjie baie laag. Hierdie waarneming stem ooreen met waarnemings vanuit die d-bandmiddelpunt (3.3.3.1.2.1) dat die bindingsterkte van 'n reaksie-spesie aan die oppervlakte van die nanodeeltjie baie swak sal wees. Hierdie waarnemings kan teruggetrek word na die totale opvulling van die d-orbitale van Zn (Tabel 3-8).

Die stabiliteitstendens van die Ni-, Co-, Cr- en Mn-nanodeeltjies wat vanaf die bandgaping wat met behulp van die digtheid van toestande (3.3.3.1.2.1) bereken is, is $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$. Alhoewel die bandgapings buitengewoon hoog is (3.3.3.1.2.1), stem die tendens ooreen met die opvulling van d-orbitale van die metale. Die HGMO-LOMO-energiegaping van die Ni-, Co-, Cr- en Mn-nanodeeltjies (Tabel 3-11) is in die volgorde van grootste na kleinste energiegaping $\text{Co} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Ni}$. Dus verskil die stabiliteitstendens vanaf die HGMO-LOMO-energiegaping van die

Ni-, Co-, Cr- en Mn-nanodeeltjies (Tabel 3-11) van die stabiliteitstendens wat met die digtheid van toestande (3.3.3.1.2.1) verkry is.

Die strukturele eienskappe van die monometaal-nanodeeltjies (3.3.3.1.1) het aangetoon dat die oppervlakte-tot-volume-verhouding van die Ni-nanodeeltjie (Tabel 3-7) die kleinste is. Die literatuur⁴² dui egter aan dat hoe kleiner die oppervlakte-tot-volume-verhouding van 'n nanodeeltjie is, hoe kleiner is die HGMO-LOMO-energiegapings. Dus ondersteun die HGMO-LOMO-energiegapingsresultate die strukturele eienskappe wat vroeër bereken is.

Dit is egter duidelik vanuit beide benaderings dat die stabiliteit van Ni-, Mn- en Cr-nanodeeltjies baie soortgelyk is. Die groottes van die waardes wat egter vir HGMO-LOMO-energiegapings met DMol³-module²²⁻²³ bereken is, stem meer ooreen met grootte van die waardes in die literatuur⁴². Hierdie aspek van die berekeningsmodel benodig verdere ondersoek.

3.4 Gevolgtrekking

Die gevalideerde berekeningsmodel wat binne die “Cambridge serial total energy package” (CASTEP)-module²⁰, wat deel van die Material Studio-sagteware²¹ is, ontwikkel is, is suksesvol vir die optimisering van die uitgebreide strukture sowel as die monometaal-nanodeeltjies gebruik. Hierdie berekeningsmodel maak gebruik van die Perdew, Burke en Ernzerhof (PBE)¹¹ digtheidsfunksionaalfunksie binne die algemene gradiëntbenadering (AGB)¹⁰. Die van der Waals-verspreidingskorreksies is met behulp van die verspreiding-gecorrigeerde DFT-TS (naamlik die Tkatchenko-Scheffler-verspreidingskorreksie)²⁵ binne die model aangebring. Die Koelling-Harmon-metode is gebruik as die manier om die relativistiese effekte in die OTFG (“on the fly generated”) ultrasag-pseudopotensiale te inkorporeer.

Verder het die resultate van die k-punttoetsing getoon dat die 9×9×9-k-puntrooster voldoende was vir alle berekening. Die energie-afsnywaardetoets het aangetoon dat die afsnywaarde van 400 eV bietjie minder akkuraat is, maar baie koste-effektief is. Die k-punttoetsing vir die monometaal-nanodeeltjies het getoon dat daar nie 'n merkwaardige verbetering is tussen die 1×1×1- en 3×3×3-k-puntrooster nie, en dus is 'n k-puntrooster van 1×1×1 vir alle monometaal-nanodeeltjieberekeninge voldoende.

Tydens die gebruik van die berekeningsmodel om die strukturele en elektroniese eienskappe van die monometaal-nanodeeltjies te bepaal, is gevind dat die berekeningsmodel strukturele eienskappe baie akkuraat bepaal. Die bepaling van die elektroniese eienskappe was egter minder akkuraat.

Die strukturele eienskappe wat met die CASTEP-berekeningsmodel bepaal is, is die volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume verhouding. Die oppervlakte-tot-volume-verhouding het getoon dat Ni-nanodeeltjies se kontakoppervlakte die grootste is, en dus sal Ni se katalitiese aktiwiteit ook die hoogste wees, gevolg deur Zn, Mn, Cr en laaste Co.

Vervolgens is die elektroniese eienskappe, naamlik digtheid van toestande, elektrondigtheid en Mulliken-atoomlading met die CASTEP-berekeningsmodel bepaal. Hierdie elektroniese eienskappe het dieselfde tendens getoon. Die Cr-nanodeeltjie en Mn-nanodeeltjie sal sterker bindings met reaksie-spesies vorm as die Ni-nanodeeltjie. Dit beteken dat die katalitiese aktiwiteit van Cr-nanodeeltjies en Mn-nanodeeltjies laer as die katalitiese aktiwiteit van die Ni-nanodeeltjie sal wees. Die Co-nanodeeltjie en die Ni-nanodeeltjie se elektroniese eienskappe is baie dieselfde, wat ooreenstem met die feit dat hul d-orbitaalopvulling baie dieselfde is, behalwe vir Ni wat 'n ekstra elektron besit. Die elektroniese eienskappe het laastens getoon dat Zn nie 'n binding met 'n reaksie-spesie op die oppervlakte van die nanodeeltjie sal vorm nie. Dus sal Zn nie as 'n katalisator optree nie.

Die bandgapings wat vanuit die resultate van die CASTEP-berekeningsmodel verkry is, was egter buitengewoon hoog. Dus is 'n alternatiewe benadering vir die ondersoek van die energiegaping tussen gevulde (HGMO) en leë orbitale (LOMO), naamlik 'n berekeningsmodel met die DMol³-module²²⁻²³ binne Material Studio²¹ geëvalueer. Die Perdew, Burke en Ernzerhof (PBE)¹¹ digtheidsfunksionaalfunksie binne die algemene gradiëntbenadering (AGB)¹⁰ is vir die energieberekening gebruik. 'n Basisstel van dubbel numeries plus polarisasie (DNP) met 'n basisleër van 4.4 is gebruik. Die k-puntrooster 1×1×1 (gamma-punt), sowel as die van der Waals-verspreidingskorreksies met behulp van die verspreiding-gecorrigeerde DFT-TS (DFT-D)²⁵ is gebruik. Die spinpolarisasie is as onbeperk met die formele spin gekies en 'n smeerwaarde van 2.45 eV is gebruik. Buiten die HGMO-LOMO-energiegaping is die nukleofiliese Fukui-funksie (f(+)) van die monometaal-nanodeeltjies sowel as die Mulliken-atoomlading ondersoek.

Die nukleofiliese Fukui-funksie het getoon dat die koördinasie met 'n nukleofiel aan 'n Ni- of Co-nanodeeltjie onwaarskynlik is. Beperkte koördinasie van 'n nukleofiel aan die Cr- en Zn-nanodeeltjies is moontlik, maar ook heel onwaarskynlik, aangesien die koördinasie tussen die atome moet plaasvind. Die enigste monometaal-nanodeeltjie wat potensiaal toon om te koördineer met 'n nukleofiel, is die Mn-nanodeeltjie. Die rede is dat koördinasieposisies op punte van Mn-atome op die oppervlakte van die nanodeeltjie beskikbaar is.

Die Mulliken-atoomlading het getoon dat daar 'n verband tussen die ladingverspreiding van die oppervlak-atome en die d-orbitaal opvulling van die spesifieke metaal is. Hoe minder gevul die d-orbitaal is, hoe meer negatief is die Mulliken-atoomlading van die oppervlak-atome. Hierdie

waarneming word verklaar aan die hand van hoe meer gevulde d-orbitale die atome het, hoe meer stabiel is die atoom, en dus lei die onttrekking van die elektrone na die oppervlakte tot die stabilisasie van die monometaal-nanodeeltjies.

Die vergelyking van die Mulliken-atoomlading van die verskillende monometaal-nanodeeltjies het getoon dat Ni-nanodeeltjie en Co-nanodeeltjie baie dieselfde is as gevolg van hul d-orbitaalelektronopvulling wat baie dieselfde is. Dieselfde waarneming is vir die Cr- en Mn-nanodeeltjies gemaak, aangesien Mn ook slegs een elektron meer as Cr het. Die Zn-nanodeeltjie se Mulliken-atoomlading verskil die meeste van die res van die metale, aangesien sy d-orbitale tenvolte gevul is.

As die HGMO-LOMO-energiegapings met die bandgapings van die Zn-nanodeeltjie vergelyk word, is dit duidelik dat, in beide gevalle, die Zn-nanodeeltjie die stabielste en dus minste reaktief is. Die volgorde van HGMO-LOMO-energiegapings van die Ni-, Co-, Cr- en Mn-nanodeeltjies is $\text{Co} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Ni}$. Die stabiliteit van Ni-, Mn- en Cr-nanodeeltjies is baie soortgelyk. Die HGMO-LOMO-energiegapings van die Co-nanodeeltjie is egter heelwat groter en dus is die Co-nanodeeltjie meer stabiel as die Ni-, Mn- en Cr-nanodeeltjies. Dit word verder ondersteun deur die klein kontakoppervlakte van die Co-nanodeeltjie. Netso het die Ni-nanodeeltjie die kleinste HGMO-LOMO-energiegapings en dus is die Ni-nanodeeltjie die reaktiefste. Dit stem ooreen met die waarneming dat die Ni-nanodeeltjie die hoogste reaktiwiteit het as gevolg van die feit dat hierdie nanodeeltjies die grootste kontakoppervlakte het.

Ten slotte is aangetoon dat Zn-, Mn-, Co- en Cr-nanodeeltjies almal meer stabiel maar minder reaktief as die Ni-nanodeeltjie is.

3.5 Verwysings

1. Hoffmann, R.; Wijeyesekera, S. D.; Sung, S.-s., The close ties between organometallic chemistry, surface science, and the solid state. *Pure and Applied Chemistry* 1986, 58 (4), 481-494.
2. Aslan, M., Bimetallic AuM (M= Ni and Ag) clusters/nanoparticles and their extended (111) surfaces for NO₂ adsorption: A computational material study. *Materials Today Communications* 2021, 26, 101821.
3. Sha, L.; Huang, S., Computational design of core-shell tri-metallic Pd₁₃- nNin@ Pt₄₂ (n= 0, 1, 12, and 13) nanoparticles for H₂O adsorption and dissociation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017, 42 (27), 17084-17093.
4. Watson, G. W.; Wells, R. P.; Willock, D. J.; Hutchings, G. J., A comparison of the adsorption and diffusion of hydrogen on the {111} surfaces of Ni, Pd, and Pt from density functional theory calculations. *The Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105 (21), 4889-4894.
5. Kresse, G.; Hafner, J., Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B* 1993, 48 (17), 13115.
6. Kresse, G.; Furthmüller, J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science* 1996, 6 (1), 15-50.
7. VandeVondele, J.; Krack, M.; Mohamed, F.; Parrinello, M.; Chassaing, T.; Hutter, J., Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Computer Physics Communications* 2005, 167 (2), 103-128.
8. Czekaj, I.; Wambach, J.; Kröcher, O., Modelling catalyst surfaces using DFT cluster calculations. *International Journal of Molecular Sciences* 2009, 10 (10), 4310-4329.
9. Kresse, G.; Joubert, D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b* 1999, 59 (3), 1758.
10. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 1996, 77 (18), 3865-3868.
11. Hammer, B.; Hansen, L. B.; Norskov, J. K., Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical Review B* 1999, 59 (11), 7413-7421.
12. Lippert, B. G.; PARRINELLO, J. H.; MICHELE, A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme. *Molecular Physics* 1997, 92 (3), 477-488.
13. VandeVondele, J.; Hutter, J., Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases. *The Journal of chemical physics* 2007, 127 (11), 114105.
14. Hartwigsen, C.; Goedecker, S.; Hutter, J., Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn. *Physical Review B* 1998, 58 (7), 3641.
15. Goedecker, S.; Teter, M.; Hutter, J., Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Physical Review B* 1996, 54 (3), 1703.
16. Kresse, G.; Hafner, J., First-principles study of the adsorption of atomic H on Ni(111), (100) and (110). *Surface Science* 2000, 459 (3), 287-302.
17. Kitchin, J. R.; Khan, N. A.; Barteau, M. A.; Chen, J. G.; Yakshinskiy, B.; Madey, T. E., Elucidation of the active surface and origin of the weak metal-hydrogen bond on Ni/Pt (1 1 1) bimetallic surfaces: A surface science and density functional theory study. *Surface Science* 2003, 544 (2-3), 295-308.
18. Lu, Q.; Jiao, F., Electrochemical CO₂ reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. *Nano Energy* 2016, 29, 439-456.
19. Shevchenko, V. Y.; Madison, A., Structure of nanoparticles: I. Generalized crystallography of nanoparticles and magic numbers. *Glass physics and chemistry* 2002, 28 (1), 40-43.

20. Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C., First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift Fur Kristallographie* 2005, 220 (5-6), 567-570.
21. BIOVIA, D. S., Material Studio, 2020. 2020.
22. Delley, B., An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of chemical physics* 1990, 92 (1), 508-517.
23. Delley, B., From molecules to solids with the DMol 3 approach. *The Journal of chemical physics* 2000, 113 (18), 7756-7764.
24. Studio, D., 2.5 Guide, Accelrys Inc., San Diego, 2009. 2009.
25. Tkatchenko, A.; Scheffler, M., Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Phys Rev Lett* 2009, 102 (7), 073005.
26. Chen, X.; Yuan, C.; Wong, C. K.; Zhang, G., Molecular modeling of temperature dependence of solubility parameters for amorphous polymers. *J Mol Model* 2012, 18 (6), 2333-41.
27. Ewald, P. P., Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. 1921, 369, 253-287.
28. Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T.; Joannopoulos, a. J., Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics* 1992, 64 (4), 1045.
29. Voronin, V. I.; Berger, I. F.; Proskurnina, N. V.; Goschitskii, B. N., Defects in a lattice of pure nickel subjected to fast-neutron irradiation followed by annealings: Neutron-diffraction examination. *Phys Met Metallogr+* 2016, 117 (4), 348-354.
30. Jain, A.; Ong, S. P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W. D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; Persson, K. A., Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *Apl Materials* 2013, 1 (1), 011002.
31. Vincent, F.; Figlarz, M., Quelques precisions sur les parametres cristallins et lintensite des raies debye-scherrer du cobalt cubique et du cobalt hexagonal. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L Academie des Sciences Serie C* 1967, 264 (15), 1270-&.
32. Bhowmik, A.; Jones, C. N.; Edmonds, I. M.; Stone, H. J., Effect of Mo, Al and Si on the microstructure and mechanical properties of Cr-Cr₂Ta based alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 2012, 530, 169-177.
33. Sutton, A.; Hume-Rothery, W., CXLI. The lattice spacings of solid solutions of titanium, vanadium, chromium, manganese, cobalt and nickel in α -iron. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 1955, 46 (383), 1295-1309.
34. Jette, E. R.; Foote, F., Precision determination of lattice constants. *The Journal of Chemical Physics* 1935, 3 (10), 605-616.
35. Chiodo, L.; Constantin, L. A.; Fabiano, E.; Della Sala, F., Nonuniform scaling applied to surface energies of transition metals. *Physical Review Letters* 2012, 108 (12), 126402.
36. Kaatz, F. H.; Bultheel, A., Magic mathematical relationships for nanoclusters. *Nanoscale research letters* 2019, 14 (1), 1-12.
37. Holmberg, N.; Laasonen, K.; Peljo, P., Charge distribution and Fermi level in bimetallic nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2016, 18 (4), 2924-2931.
38. Gorzkowski, M. T.; Lewera, A., Probing the Limits of d-Band Center Theory: Electronic and Electrocatalytic Properties of Pd-Shell-Pt-Core Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* 2015, 119 (32), 18389-18395.
39. Nørskov, J. K.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Bligaard, T., Density functional theory in surface chemistry and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2011, 108 (3), 937-943.
40. Pucci, R.; Angilella, G., Density functional theory, chemical reactivity, and the Fukui functions. *Foundations of Chemistry* 2022, 24 (1), 59-71.

41. Griffith, J.; Orgel, L., Ligand-field theory. Quarterly Reviews, Chemical Society 1957, 11 (4), 381-393.
42. Singh, R.; Kroll, P., Structural, electronic, and magnetic properties of 13-, 55-, and 147-atom clusters of Fe, Co, and Ni: A spin-polarized density functional study. Physical Review B 2008, 78 (24), 245404.

Hoofstuk 4 Invloed van sekondêre metale op die stabiliteit en aktiwiteit van Ni-nanodeeltjies (Artikel 2)

Een van die grootste uitdagings vir die oorgang na watersof (H_2) as hernubare energiebron is die ontwikkeling van bekostigbare, effektiewe katalisators vir waterelektrolise, veral vir die alkaliese WVR. Een moontlike oplossing is om elektrokatalisators uit die aard-oorvloedige metale soos byvoorbeeld Ni te vervaardig. Ni se aktiwiteit en stabiliteit is egter nie so goed soos Pt, wat tans kommersieël gebruik word, s'n nie. Die aktiwiteit en stabiliteit van Ni kan verbeter word deur 'n sekondêre metaal by te voeg of deur die kontakoppervlak van die katalisator te verhoog deur van nanodeeltjies gebruik te maak. In hierdie studie is 'n kombinasie van die twee benaderings ondersoek. Die SOD-program is gebruik om unieke konfigurasies vir 1:1-verhouding NiCo, NiCr, NiMn en NiZn te vind. Stabiele unieke konfigurasies is geïdentifiseer en geoptimeer. Daarna is 'n bimetaal-nanodeeltjie met 55 atome uit elk van die geoptimeerde uitgebreide strukture gesny en geoptimeer. Vier addisionele nanodeeltjies, naamlik twee kern-skil-nanodeeltjies (kern Ni, skil sekondêre metaal, en kern sekondêre metaal, skil Ni), sowel as twee nanodeeltjies waarvan die kern- en hoek-atome Ni-atome of sekondêre metaal-atome is en die res van die oppervlak-atome die ander metaal is, is gebou en geoptimeer. Die strukturele en elektroniese eienskappe van elke nanodeeltjie is bereken om die stabiliteit en aktiwiteit van die bimetaal-nanodeeltjies relatief tot die Ni- en Pt-nanodeeltjies te ondersoek.

4.1	Inleiding.....	60
4.2	Berekeningsmetode	61
4.2.1	Konstruksie van bimetaal uitgebreide strukture.....	62
4.2.2	Energieberekening van unieke konfigurasies.....	62
4.2.3	Optimisering van geïdentifiseerde uitgebreide-strukture	63
4.2.4	Konstruksie en optimisering van bimetaal-nanodeeltjies	63
4.2.5	Eienskapberekening vir Pt-nanodeeltjie	64
4.2.6	Eienskapberekening vir bimetaal-nanodeeltjie	64
4.3	Resultate en bespreking	64
4.3.1	Identifisering van die NiM-bimetaal uitgebreide strukture met die hoogste, middelste en laagste relatiewe energie	64
4.3.2	Vergelyking van eienskappe vir die Pt- en Ni-nanodeeltjie.....	68
4.3.2.1	Strukturele eienskappe.....	68
4.3.2.2	Elektroniese eienskappe	69
4.3.2.2.1	Fukui-funksie en Mulliken-atoomlading	69

4.3.2.2.2	HGMO-LOMO-energiegaping.....	70
4.3.3	Bimetaal-nanodeeltjies	71
4.3.3.1	Strukturele eienskappe.....	71
4.3.3.1.1	Samevatting	76
4.3.3.2	Elektroniese eienskappe	77
4.3.3.2.1	Fukui-funksie.....	77
4.3.3.2.2	Mulliken-atoomlading	81
4.3.3.2.2.1	Samevatting	85
4.3.3.2.3	HGMO-LOMO-energiegaping.....	86
4.4	Gevolgtrekking	89
4.5	Verwysings.....	92

4.1 Inleiding

As gevolg van die groot oorpotensiaal (1.23 V) wat nodig is vir waterelektrolise met 'n alkaliese medium, is die elektrode-materiale wat gebruik kan word, beperk.¹⁻² Die meeste katalisators wat tans as gevolg van hul uitstekende katalitiese aktiwiteit en stabiliteit tydens die alkaliese waterstofvrystellingsreaksie (WVR) gebruik word, is platinumgroepmetale (Pt-gebaseerd). Die natuurlike skaarsheid en hoë koste van hierdie katalisators beperk egter die kommersiële gebruik van waterelektrolise met 'n alkaliese medium.³⁻⁴ Daarom is daar die afgelope drie dekades verskeie eksperimentele en rekenaaromatige studies uitgevoer om alternatiewe elektrokatalisators wat meer koste-effektief, aktief, selektief en stabiel as Pt is, te identifiseer.^{1, 5-7}

Een moontlike oplossing is om koste-effektiewe elektrokatalisators uit die aard-oorvloedige metale, soos die eerste-ry-oorgangsmetale, te vervaardig.⁸ Een so eerste-ry-oorgangsmetaal is Ni. Ni is byna 'n eeu gelede as 'n katalisator vir suurstofvrystellingsreaksie (SVR) en WVR in alkaliese media geïdentifiseer.⁴ Ni se aktiwiteit en stabiliteit is egter nie so goed soos Pt s'n nie, en dus moet die aktiwiteit en stabiliteit van Ni verbeter word. Die katalitiese aktiwiteit en stabiliteit van Ni kan verbeter word deur van een of beide van twee moontlike benaderings gebruik te maak.

Eerstens kan 'n sekondêre metaal bygevoeg word wat die verandering van elektroniese en strukturele eienskappe teweegbring.⁹ Byvoorbeeld, vir Ni-bevattende katalisators, is aangetoon dat Ni-bevattende legerings en Ni-bevattende heterostrukture die belowendste elektrokatalitiese aktiwiteit en stabiliteit as gevolg van die verfyning van hul oppervlak-adsorpsie-eienskappe het.⁷ Hierdie verfyning word teweeggebring deur die sinergistiese effek tussen Ni en die sekondêre metaal in die Ni-bevattende legerings.^{7,10,14}

Tweedens kan die kontakoppervlak verander word deur defekte in materiale, of deur van byvoorbeeld nanodeeltjies gebruik te maak.¹¹ Omdat nanodeeltjies so klein is, is hulle oppervlakte-tot-volume-verhouding groot in vergelyking met hul ekwivalente materiaal.

Die ontwerp en sintese van bimetaal-nanomateriale, wat nanodeeltjies insluit, kombineer die invloed van byvoeging van 'n sekondêre metaal met die vergroting van die kontakoppervlak. Verskeie bimetaal-nanodeeltjies is eksperimenteel en rekenaaromatig ondersoek.¹²⁻¹³ Aslan et al.¹² het byvoorbeeld AuNi- en AuAg-nanodeeltjies met verskillende samestellings en konfigurasies ondersoek. Daar is gevind dat die bimetaal-nanomateriale verbeterde katalitiese aktiwiteit, selektiwiteit en stabiliteit in vergelyking met hul eweknie monometaal-nanomateriale toon.¹¹ So byvoorbeeld hang katalitiese en magnetiese eienskappe, in die geval van nanodeeltjies, van hul samestelling, grootte en vorm af.¹⁴

Verder is daar gevind dat die bimetaal-nanodeeltjies disproporsioneel is met betrekking tot die relatiewe stabiliteit van die monometaal-nanodeeltjies.¹² Zaleska-Medynska et al.¹³ het gevind dat beide bimetaal- en kern-skil-nanodeeltjies 'n hoër aktiwiteit in vergelyking met hul monometaal-eweknieë toon. Verder is verskeie Ni-gebaseerde bimetaal-nanodeeltjies in terme van strukturele, optiese en magnetiese eienskappe¹⁰ sowel as die sinergetiese effekte tussen die bimetale van die nanodeeltjies ondersoek.^{12,14} Ferrando et al.¹⁰ het byvoorbeeld gevind dat die kombinasie van 3d metale met 4d metale 'n effektiewe manier kan wees om 'n hoë magnetiese moment te verkry, terwyl Aslan et al.¹² sinergetiese effekte by AuNi en AuAg, sowel as NO₂-geadsorbeerde AuNi-strukture gevind het.

In hierdie studie sal die invloed van die byvoeging van 'n sekondêre metaal (M = Cr, Mn, Co en Zn) op die elektroniese en strukturele eienskappe van die primêre metaal (Ni) binne NiM-nanodeeltjies ondersoek word. Die elektroniese en strukturele eienskappe van die NiM-nanodeeltjies sal met Ni- en Pt-nanodeeltjies vergelyk word. Hierdie vergelyking sal gedoen word om te bepaal of die spesifieke sekondêre metale die elektroniese en strukturele eienskappe van die Ni-nanodeeltjies nader aan die elektroniese en strukturele eienskappe van die Pt-nanodeeltjie bring.

4.2 Berekeningsmetode

Die Site Occupation Disorder (SOD)-program¹⁵ is gebruik om verskillende uitgebreide Ni-bevattende bimetaalstrukture, naamlik Ni-Co, Ni-Cr, Ni-Mn en Ni-Zn, te bou. Unieke konfigurasies vir elke uitgebreide Ni-bevattende bimetaalstruktuur is met behulp van SOD¹⁵ geïdentifiseer. Ses unieke konfigurasies, twee elk met die hoogste, laagste en middelste relatiewe energie, vir elke uitgebreide bimetaalstruktuur is geïdentifiseer en geoptimeer. 'n Bimetaal-nanodeeltjie met 55 atome is uit elk van die geoptimeerde uitgebreide strukture gesny.

Twee kern-skil-bimetaal-nanodeeltjies is vir elke bimetaalkombinasie gebou: Die eerste een waar die kern uit Ni-atome bestaan, terwyl die oppervlak-atome uit die sekondêre metaal-atome bestaan; en die tweede een waar die kern uit die sekondêre metaal-atome bestaan, terwyl die oppervlak-atome uit Ni-atome bestaan. Verder is twee stelle nanodeeltjies, waarvan die eerste stel die kern- en hoekatome Ni-atome en die res van die atome een van die sekondêre metale is, en die tweede stel waarvan die kern- en hoekatome een van die sekondêre metale en die res van die atome Ni-atome is, gebou.

Die strukturele en elektroniese eienskappe van 'n Pt-nanodeeltjie en 'n Ni-nanodeeltjie is bereken en vergelyk om te bepaal hoe die Ni-nanodeeltjie gewysig moet word sodat sy eienskappe verbeter om nader aan Pt-nanodeeltjies se eienskappe te kom.

Al die nanodeeltjies is met behulp van die Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP)¹⁶-module binne Material Studio-sagteware¹⁷ geoptimeer. Na die optimisering is 'n energieberekening binne die DMol³-module¹⁸⁻¹⁹ van Material Studio¹⁷ vir elke nanodeeltjie uitgevoer om die verskillende strukturele en elektroniese eienskappe van die NiM-nanodeeltjies te bepaal.

4.2.1 Konstruksie van bimetaal uitgebreide strukture

Die vlaksentries-kubiese-eenheidsel (VSK-eenheidsel) vir Ni, binne die ruimtegroep Fm-3m, is met behulp van die volgende roosterparameters, a, b en c van 3.524 Å, en selhoeke van 90.0° in die SOD-program¹⁵ gebou. Die eenheidsel is na 'n 2×2×1-supersel (uitgebreide struktuur) uitgebrei. Die uitgebreide struktuur bevat 16 atome, waar elke atoom 6.25% van die selvolume verteenwoordig. Die uitgebreide struktuur bevat agt Ni-atome, terwyl die ander agt atome met een van die sekondêre metale (Co, Cr, Mn en Zn) vervang is. By 0 K is verskeie simmetrie-gebonde konfigurasies vir 'n spesifieke NiM-bimetaalstruktuur (M = Co, Cr, Mn en Zn) vanaf die SOD-program verkry. Simmetrie-bewerkings het hierdie simmetrie-gebonde konfigurasies tot unieke konfigurasies verminder. Vir elke NiM-bimetaal is 153 unieke konfigurasies geïdentifiseer.

4.2.2 Energieberekening van unieke konfigurasies

Die 2×2×1 uitgebreide struktuur van elk van die unieke konfigurasies is in die c-rigting gedupliseer om sodoende 'n simetriese 2×2×2 uitgebreide struktuur te verkry. 'n Energieberekening met 'n energie-afsnywaarde van 400 eV en 'n k-puntrooster van 9×9×9 is op elke uitgebreide struktuur uitgevoer. Die Perdew, Burke en Ernzerhof (PBE)²⁰ digtheidsfunksionaalfunksie binne die algemene gradiëntbenadering (AGB)²¹ is gebruik. Die van der Waals-verspreidingskorreksies (aangedui deur laaste D in DFT-D) is met behulp van die verspreidingsgecorrigeerde DFT-TS (naamlik die Tkatchenko-Scheffler-verspreidingskorreksie)²² aangebring. Die spinpolarisasie is as parallel gekies, met ander woorde die aanname is gemaak dat alle ongepaarde elektrone in dieselfde rigting spin, naamlik alfa. Die Koelling-Harmon-metode is gebruik as die wyse om die relativistiese effekte in die OTFG (on-the-fly generated) ultrasagte pseudopotensiale in te sluit.

Vir elkeen van die NiM-bimetaalstrukture is die relatiewe energie verkry deur die konfigurasie met die hoogste energie se energiewaarde van elk van die energiewaardes van die ander 152 konfigurasies af te trek. Die relatiewe energie is gebruik om twee resulterende konfigurasies met die hoogste, middelste en laagste relatiewe energie vir elke bimetaal te identifiseer.

4.2.3 Optimisering van geïdentifiseerde uitgebreide-strukture

Die twee uitgebreide-strukture met die hoogste, middelste en laagste relatiewe energie vir elke NiM-bimetaal ($M = \text{Co, Cr, Mn en Zn}$), wat in vorige afdeling geïdentifiseer is, is geoptimeer. Die optimisering is met CASTEP-module¹⁶ in die Materials Studio-sagteware¹⁷ gedoen. Dieselfde stellings wat vir die energieberekening (4.2.2) gebruik is, is ook vir die optimisering gebruik.

4.2.4 Konstruksie en optimisering van bimetaal-nanodeeltjies

Die geoptimeerde uitgebreide NiM-bimetaalstrukture ($M = \text{Cr, Mn, Co en Zn}$) is gebruik om met behulp van 'n ingeboude funksie in Material Studio¹⁷-sagteware sferiese bimetaal-nanodeeltjies met 'n towergetal van 55 te bou. Die sferiese 55-atome-bimetaal-nanodeeltjies is deur van 'n 5 Å sny-radius gebruik te maak, verkry. 'n Leemte-konsentrasie van 0.0 en die atomiese knipreël, wat beteken alle atome wat buite die grense van die gespesifiseerde vorm val, verwyder is, is gebruik. Daar is ook vir elke bimetaal twee kern-skil-nanodeeltjies, een waar die kern uit Ni bestaan (NiM9) en een waar die kern uit die sekondêre metaal bestaan (NiM10), gebou. In hierdie gevalle is die monometaal-nanodeeltjie van die metaal wat in die kern is gebruik, en die atome op die oppervlakte met die tweede metaal vervang. Verder is daar vir elke bimetaal 'n nanodeeltjie, waar die kern- en hoekatome uit Ni-atome bestaan (NiM7), gebou. In hierdie gevalle is die Ni-nanodeeltjie gebruik en gewenste atome is met sekondêre metaalatome vervang. Laastens is daar 'n nanodeeltjie vir elke bimetaal, waar die kern- en hoekatome uit die sekondêre metaal (NiM8) bestaan, gebou. In hierdie gevalle is die sekondêre monometaal-nanodeeltjie gebruik en gewenste atome is met Ni-atome vervang.

Elke bimetaal-nanodeeltjie is in 'n kubiese periodiese sisteem geplaas deur van die module Amorphous cell²⁰ in die Materials Studio-sagteware¹⁷ te gebruik. Daar is van medium kwaliteit tydens die optimisering gebruik gemaak. Die medium kwaliteit se standaardwaardes wat gebruik is, is 0.001 kcal/mol vir die drie dimensionele (3D) periodiese elektrostatiese Ewald-som-akkuraatheid en 12.5 Å vir die 3D periodiese van der Waals-atome se kubiese gleufafsnij en die 3D periodiese van der Waals-ladinggroep se kubiese gleufafsnij. 'n Digtheid van 1.0 g/cm³ is gebruik. Die Smart-optimiseringsalgoritme, die ab-initio-kragveld COMPASSIII²³ (gekondenseerde-fase-geoptimaliseerde molekulêre potensiaal vir atomistiese simulasiestudies) en die Ewald-sommasiemetode²⁴ is gebruik.

Na elke nanodeeltjie in die periodiese sisteem geplaas is, is die nanodeeltjie met die CASTEP-module¹⁶ in die Materials Studio-sagteware¹⁷ geometries geoptimeer. Dieselfde optimiseringsstellings (4.2.2), behalwe die k-puntrooster, wat vir die uitgebreide strukture gebruik is, is vir die nanodeeltjies gebruik. 'n 1×1×1-k-puntrooster is vir hierdie berekening gebruik.

4.2.5 Eienskapberekening vir Pt-nanodeeltjie

Die Pt-eenheidsel is vanaf Material Studio-kristaldatabasis²⁵ verkry. 'n Uitgebreide struktuur is geskep deur die eenheidsel in al drie Cartesiese koördinaatrigtings te dupliseer. Die uitgebreide struktuur is met dieselfde stellings as wat vir die bimetaal uitgebreide strukture gebruik is, geoptimeer (4.2.2). 'n 55 atoom-Pt-nanodeeltjie is met behulp van 'n ingeboude funksie binne Material Studio-sagteware¹⁷ uit die geoptimeerde uitgebreide struktuur gesny. Die Pt-nanodeeltjie is in 'n periodiese sisteem geplaas en met dieselfde metode as die bimetaal-nanodeeltjies geoptimeer (4.2.4). Die geoptimeerde Pt-nanodeeltjie is uit die periodiese sisteem verwyder en 'n energieberekening is met die DMol³-module¹⁸⁻¹⁹ binne die Material Studio-sagteware¹⁷ gedoen om die strukturele en elektroniese eienskappe te bepaal. Dieselfde stellings as vir die monometaal-nanodeeltjies in Hoofstuk 3 (3.2.3.2) is vir die berekening gebruik.

Drie strukturele eienskappe, naamlik volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding, en drie elektroniese eienskappe, naamlik nukleofiese Fukui-funksie ($f(+)_{\text{N}}$), Mulliken-atoomlading en HGMO-LOMO-energiegaping is vir die Pt-nanodeeltjie bereken.

4.2.6 Eienskapberekening vir bimetaal-nanodeeltjie

Die geoptimeerde bimetaal-nanodeeltjie is uit die periodiese sisteem verwyder en 'n energieberekening is met die DMol³-module¹⁸⁻¹⁹ binne die Material Studio-sagteware¹⁷ gedoen om die strukturele en elektroniese eienskappe te bepaal. Dieselfde metode wat tydens die berekening van die monometaal-nanodeeltjies se eienskappe gebruik is (3.2.3.2), is ook hier gebruik.

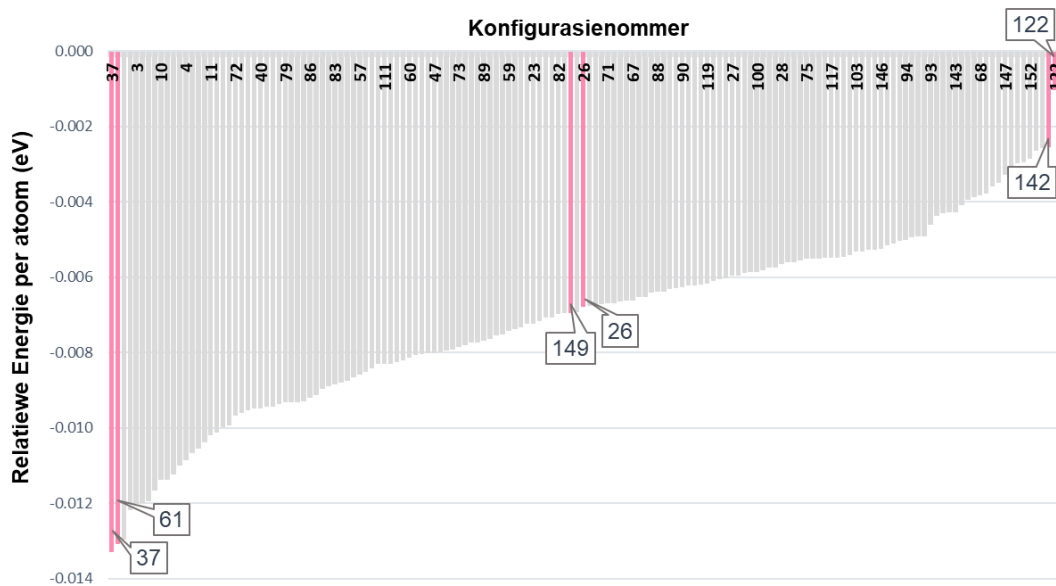
Dieselfde strukturele en elektroniese eienskappe as vir die Pt-nanodeeltjie (4.2.5) is bereken.

4.3 Resultate en bespreking

4.3.1 Identifisering van die NiM-bimetaal uitgebreide strukture met die hoogste, middelste en laagste relatiewe energie

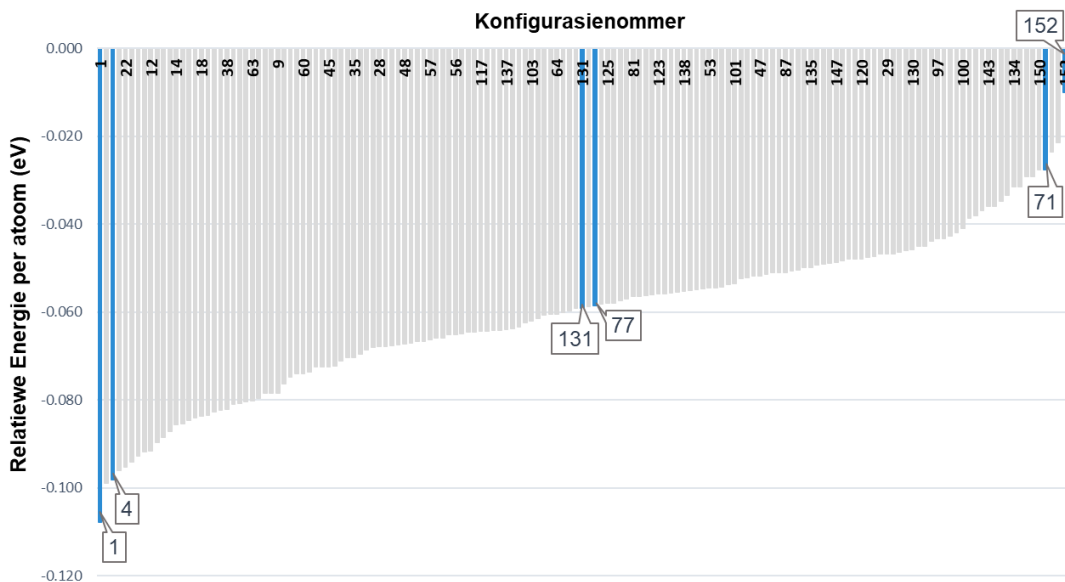
Die relatiewe energie vir al die unieke konfigurasies vir elk van die NiM-bimetaalstrukture ($M = \text{Cr, Mn, Co en Zn}$) wat vanaf die SOD¹⁵-program verkry is, is bereken. Die konfigurasies is herrangskik van hoogste tot laagste relatiewe energie en in Figuur 4-1 tot Figuur 4-4 teenoor die konfigurasienommer gestip.

Vir die NiCo-uitgebreide strukture (Figuur 4-1) was konfigurasies 37 en 61 die laagste, konfigurasies 149 en 26 die middelste en konfigurasies 142 en 122 die hoogste in relatiewe energie.



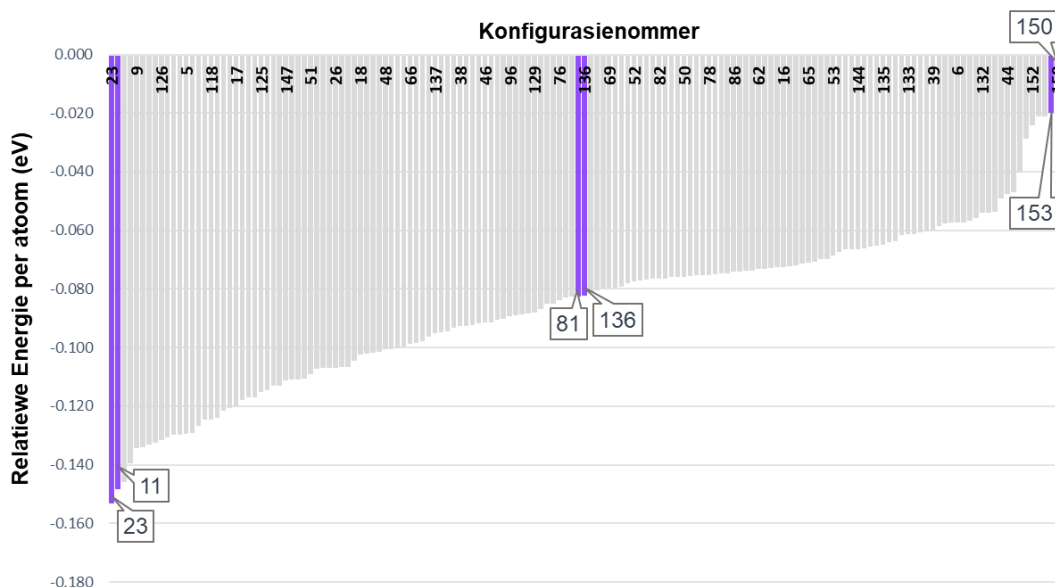
Figuur 4-1: Die relatiewe energie (met betrekking tot die konfigurasie met die hoogste energie) vir NiCo-uitgebreide strukture teenoor die konfigurasienommer

Vir die NiCr-uitgebreide strukture (Figuur 4-2) het konfigurasies 1 en 4 die laagste, terwyl konfigurasies 131 en 77 die middelste relatiewe energie besit. Konfigurasies 71 en 152 besit die hoogste relatiewe energie.



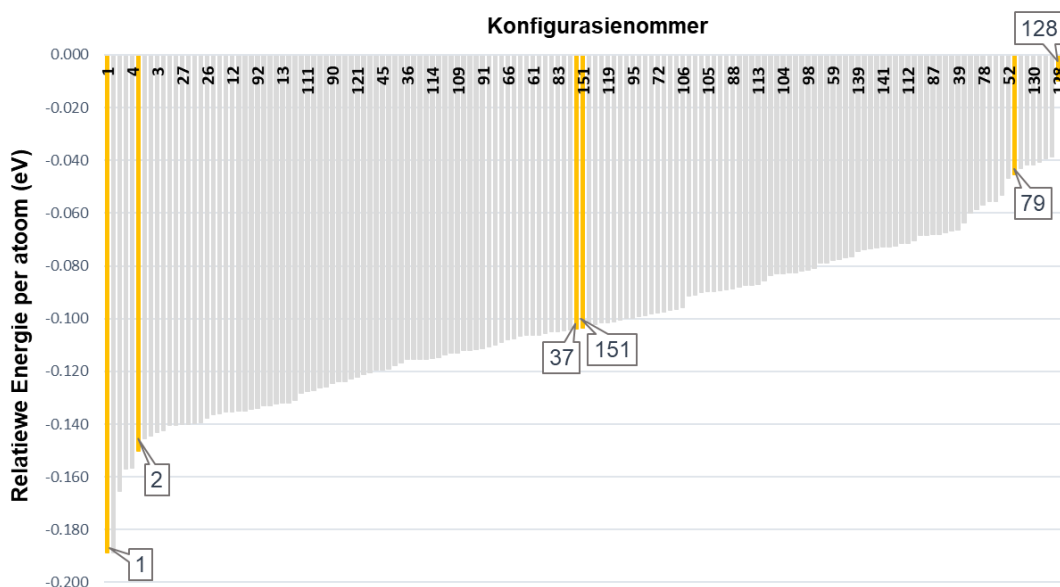
Figuur 4-2: Die relatiewe energie (met betrekking tot die konfigurasie met die hoogste energie) vir NiCr-uitgebreide strukture teenoor die konfigurasienommer

Vir die NiMn-uitgebreide strukture (Figuur 4-3) is konfigurasies 23 en 11 se relatiewe energie die laagste, terwyl konfigurasies 81 en 136 se relatiewe energie in die middel is. Konfigurasies 153 en 150 se relatiewe energie is die hoogste.



Figuur 4-3: Die relatiewe energie (met betrekking tot die konfigurasie met die hoogste energie) vir NiMn-uitgebreide strukture teenoor die konfigurasienommer

Vir die NiZn-uitgebreide strukture (Figuur 4-4) het konfigurasies 1 en 2 die laagste relatiewe energie, terwyl konfigurasies 79 en 128 die hoogste relatiewe energie het. Konfigurasies 37 en 151 se relatiewe energie is in die middel.



Figuur 4-4: Die relatiewe energie (met betrekking tot die konfigurasie met die hoogste energie) vir NiZn-uitgebreide strukture teenoor die konfigurasienommer

In Tabel 4-1 word die relatiewe energie per atoom in eV vir die ses geïdentifiseerde uitgebreide strukture van NiCo, NiCr, NiMn en NiZn saamgevat. Die elektroniese energie vir elke stel NiM-bimetaal-uitgebreide strukture (M = Co, Cr, Mn en Zn) is vergelykbaar, want die elektrontelling is dieselfde.

Tabel 4-1: Samevatting van die geoptimiseerde geïdentifiseerde uitgebreide strukture vir die vier bimetaal-kombinasies met die hoogste, middelste en laagste relatiewe energie vir elke bimetaal-kombinasie

Bimetaal-kombinasie		Konfigurasie-nommer	Relatiewe energie per atoom (eV)
NiCo	Laagste	37	-0.013
		61	-0.013
	Middelste	26	-0.007
		149	-0.007
	Hoogste	142	-0.003
		122	0.000
NiCr	Laagste	1	-0.108
		4	-0.098
	Middelste	131	-0.059
		77	-0.058
	Hoogste	71	-0.028
		152	0.000
NiMn	Laagste	23	-0.153
		11	-0.148
	Middelste	81	-0.082
		136	-0.082
	Hoogste	153	-0.020
		150	0.000
NiZn	Laagste	1	-0.189
		2	-0.150
	Middelste	37	-0.104
		151	-0.104
	Hoogste	79	-0.045
		128	0.000

Vir die NiCo-uitgebreide strukture verskil die relatiewe energie met 0.001%, by die NiCr-uitgebreide strukture is die verskil 0.005%, en vir die NiMn- en NiZn-uitgebreide strukture is die verskil 0.007% en 0.01%, onderskeidelik. Die verskil in relatiewe energie, wat waargeneem word, is as gevolg van afstoting en aantrekking tussen atome binne die struktuur. Dit wil sê as die struktuur minder negatief is, beteken dit dat die struktuur bietjie minder stabiel is omdat daar meer afstoting tussen die atome is. Die relatiewe energieverkil by al vier bimetaal-kombinasies is egter weglaatbaar klein. Hieruit kan ons dus aflei dat die stabiliteit van die verskillende bimetaal-uitgebreide strukture baie dieselfde is.

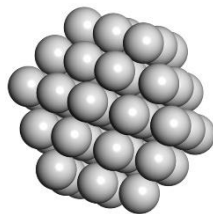
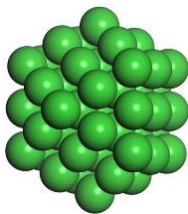
4.3.2 Vergelyking van eienskappe vir die Pt- en Ni-nanodeeltjie

Studies het aangetoon dat Pt die ideale katalisator is, terwyl Ni (in 3.3.3) belowende eienskappe toon. Die vergelyking tussen Pt-nanodeeltjie en Ni-nanodeeltjie is dus noodsaaklik om te bepaal watter eienskappe van Ni-nanodeeltjie verbeter moet word deur 'n sekondêre metaal by te voeg om die stabiliteit en katalitiese aktiwiteit van die Ni-nanodeeltjie nader aan die stabiliteit en aktiwiteit van die Pt-nanodeeltjie te bring.

4.3.2.1 Strukturele eienskappe

In Tabel 4-2 word die volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding van die Pt-nanodeeltjie met dié van 'n Ni-nanodeeltjie vergelyk.

Tabel 4-2: Volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding van Pt- en Ni-nanodeeltjies

	Pt	Ni
Visualisering van geometries geoptimeerde nanodeeltjies		
Volume ($\text{\AA}^3$)	958.190	706.390
Oppervlakte ($\text{\AA}^2$)	541.060	437.720
Oppervlakte-tot-volume-verhouding ($\text{\AA}^{-1}$)	0.565	0.620

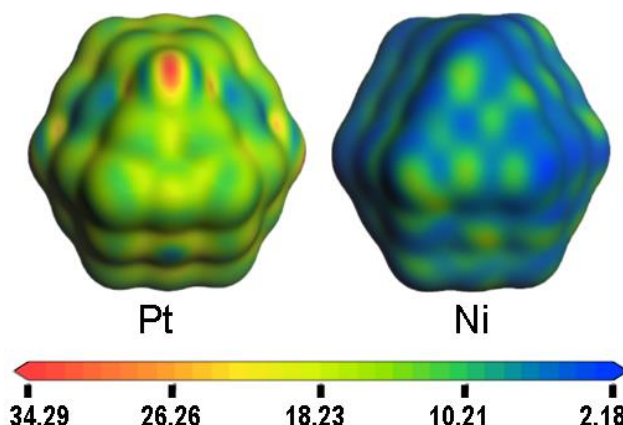
Dit is duidelik dat die Pt-nanodeeltjie se volume en oppervlakte groter is as dié van die Ni-nanodeeltjie s'n. Dit is te verwagte aangesien die atoomradius van Pt groter is as die atoomradius van Ni.

Die oppervlakte-tot-volume-verhouding van die Pt-nanodeeltjie is 8.87% kleiner as die oppervlakte-tot-volume-verhouding van die Ni-nanodeeltjie. Dit beteken dat die kontakoppervlak van die Pt-nanodeeltjie groter is as vir dié van die Ni-nanodeeltjie. Dus sal 'n sekondêre metaal by die Ni-nanodeeltjie gevoeg moet word wat die oppervlakte-tot-volume-verhouding van die Ni-nanodeeltjie verlaag.

4.3.2.2 Elektroniese eienskappe

4.3.2.2.1 Fukui-funksie en Mulliken-atoomlading

Die nukleofiliese Fukui-funksie ($f(+)$) is gebruik om te bepaal waar die mees gunstige area op die nanodeeltjie-oppervlakte is, waar 'n elektron tydens 'n reaksie gedoneer kan word. Figuur 4-5 gee die gekarteerde nukleofiliese Fukui-funksie op die totale elektrondigtheid van die Ni- en Pt-nanodeeltjies.



Figuur 4-5: Nukleofiliese Fukui-funksie gekarteer op die elektrondigtheid van die Pt- en Ni-nanodeeltjies

Hoe meer positief die nukleofiese Fukui-waarde, hoe meer beweeg die karteringskema na rooi. Dus dui enige rooi gebiede in die kartering op 'n baie hoë waarskynlikheid dat 'n nukleofiel by die gebied sal koördineer. Indien daar na die gekarteerde nukleofiliese Fukui-funksie van Ni-nanodeeltjie gekyk word, is dit duidelik dat koördinasie met 'n nukleofiel minder waarskynlik as in die geval van die Pt-nanodeeltjie is. Die gekarteerde nukleofiliese Fukui-funksie van die Pt-nanodeeltjie toon 'n hoër waarskynlikheid dat 'n nukleofiel aan die hoek-atoom van die nanodeeltjie sal koördineer as aan enige van die ander atome op die oppervlak van die nanodeeltjie. In die lig van die WVR beteken dit dat Pt 'n hoër waarskynlikheid het dat die OH-groep op die oppervlak sal adsorbeer en die katalisator sal vergiftig.

Die Mulliken-atoomlading op vyf verskillende tipes atome (Figuur 3-4) van die Pt- en Ni-nanodeeltjies word in Tabel 4-3 weergegee. In die geval van die Ni-nanodeeltjie is die kern-atoom (A) positief, die binne-atome (B) is steeds positief, maar minder as die kern-atoom, en die oppervlak-atome (C, D en E) is negatief. Die hoek-atome (C) is die negatiefste. Die tendens is omgekeerd vir die Pt-nanodeeltjie.

In die Ni-nanodeeltjie word elektrone na die oppervlak-atome onttrek om sodoende die oppervlakte te stabiliseer deur toename in die vulling van die d-orbitale. Die teenoorgestelde vind

plaas vir die Pt-nanodeeltjie, naamlik die elektrone vanaf die oppervlakte word onttrek sodat die kern-atome se d-orbitale volledig gevul word.

Die atoomradius van Ni en Pt is dieselfde, naamlik ongeveer 135 pm.²⁶ Dit beteken die energieverskil tussen die orbitaalvlakke van Pt is baie kleiner as vir Ni. Dus sal die kern-atoom (A) en die 12 binne-atome (B) rondom die kern elektrone vanaf die oppervlak onttrek met die gevolg dat die oppervlak van die Pt-nanodeeltjie meer positief sal word.

Tabel 4-3: Mulliken-atoomladings in elektronlading (e) op geïdentifiseerde atoomtipes (A-E in Figuur 3-4) van Pt- en Ni-nanodeeltjies

	Mulliken-atoomlading (e)	
	Pt	Ni
A	-0.139	1.594
B	-0.368	0.587
C	0.162	-0.300
D	0.083	-0.153
E	0.082	-0.243

Die hoek-atome (C) het die laagste koördinasiegetal en is ook die atome met die mees negatiewe Mulliken-atoomlading vir die Ni-nanodeeltjie en mees positiewe Mulliken-atoomlading vir die Pt-nanodeeltjie.

4.3.2.2.2 HGMO-LOMO-energiegaping

Die grootte van die HGMO-LOMO-energiegaping (Hoofstuk 2 (2.5.2.5)) kan gebruik word om die stabiliteit van 'n oppervlakte te voorspel.²⁷ Die HGMO-LOMO-energiegaping van die Ni- en Pt-nanodeeltjies word in Tabel 4-4 vergelyk.

Tabel 4-4: Berekende HGMO-LOMO-energiegaping van die Ni- en Pt-nanodeeltjies

	E_{HGMO} (eV)	E_{LOMO} (eV)	$ \Delta E_{\text{HGMO-LOMO}} $ (eV)
Ni	-5.235	-5.223	0.012
Pt	-4.829	-4.405	0.424

Uit die HGMO-LOMO-energiegaping is dit duidelik dat die Pt-nanodeeltjie baie meer stabiel as die Ni-nanodeeltjie is. Dit is ook duidelik dat die Ni-nanodeeltjie baie meer reaktief as die Pt-nanodeeltjie is. Hieruit is dit duidelik dat voor Pt as katalisator met Ni vervang kan word, sal die Ni-nanodeeltjie deur 'n sekondêre metaal gestabiliseer moet word.

4.3.3 Bimetaal-nanodeeltjies

Daar is 10 verskillende bimetaal-nanodeeltjies vir elke bimetaalkombinasie, wat 'n totaal van 40 bimetaal-nanodeeltjies lewer, gebou en geoptimeer (4.2.4).

Verskillende eienskappe van hierdie 40 verskillende bimetaal-nanodeeltjies is ondersoek. Die eienskappe sluit volume, oppervlakte, oppervlakte-tot-volume-verhouding, Fukui-funksie, Mulliken-atoomlading en grensorbitale (HGMO en LOMO) in.

4.3.3.1 Strukturele eienskappe

Om die geometrie van die bimetaal-nanodeeltjies te visualiseer, is die strukturele eienskappe, naamlik volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding na optimisering bereken en vergelyk (Tabel 4-5 tot Tabel 4-8).

Die volume van die NiCo-nanodeeltjies (Tabel 4-5) neem toe as die aantal Ni-atome in die struktuur verhoog. Hierdie tendens is te wagte aangesien die strukturele eienskappe, wat in Hoofstuk 3 (3.3.3.1.1) bereken is, getoon het dat die Ni-nanodeeltjie se volume groter as die sekondêre metale (Co, Cr, Mn en Zn) se volume is.

Tabel 4-5: Die NiCo-nanodeeltjies se benaming, atoomverhouding, volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding

Metaal	Benaming	Atoom-verhouding	Volume ($\text{\AA}^3$)	Oppervlakte ($\text{\AA}^2$)	Oppervlakte-tot-volume-verhouding ($\text{\AA}^{-1}$)
Pt	-	-	958.190	541.060	0.565
Ni	-	-	706.390	437.720	0.620
NiCo	NiCo10	Co ₁₃ Ni ₄₂	709.260	439.750	0.620
	NiCo8	Co ₂₅ Ni ₃₀	657.730	413.740	0.629
	NiCo1	Co ₂₇ Ni ₂₈	655.860	422.820	0.645
	NiCo2	Co ₂₈ Ni ₂₇	648.200	421.730	0.651
	NiCo6	Co ₂₇ Ni ₂₈	645.890	425.720	0.659
	NiCo3	Co ₃₁ Ni ₂₄	615.040	407.260	0.662
	NiCo4	Co ₂₇ Ni ₂₈	644.550	427.040	0.663
	NiCo5	Co ₃₄ Ni ₂₁	610.770	418.330	0.685
	NiCo7	Co ₃₀ Ni ₂₅	618.210	427.120	0.691
	NiCo9	Co ₄₂ Ni ₁₃	551.970	396.290	0.718

Die oppervlakte van die nanodeeltjie word bepaal deur die grootte van die nanodeeltjie, en aangesien die grootte van die nanodeeltjie afhanglik is van die atoomradius van die metale, sal

die oppervlakte ook afhanklik wees van die atoomradius van die betrokke metale. Dus sal die NiCo-nanodeeltjies met ongeveer dieselfde aantal Ni-atome en Co-atome se oppervlakte ook baie dieselfde wees, soos aangetoon in Tabel 4-5. Slegs die twee kern-skil-nanodeeltjies (NiCo9 en NiCo10) se oppervlakte verskil noemenswaardig van die res. Die rede hiervoor is dat die twee kern-skil-nanodeeltjies se atoomverhouding baie van die res van die NiCo-nanodeeltjies verskil.

As die oppervlakte-tot-volume-verhouding van die verskillende NiCo-nanodeeltjies met Ni- en Pt-nanodeeltjies vergelyk word (Tabel 4-5), is dit opmerkend dat die NiCo-nanodeeltjies se oppervlakte-tot-volume-verhouding groter is as vir die Ni-nanodeeltjie, behalwe vir NiCo10 wat dieselfde oppervlakte-tot-volume-verhouding as die Ni-nanodeeltjie het. Dit beteken dat, met uitsondering van NiCo10, is die kontakoppervlak van al die NiCo-nanodeeltjies kleiner as die kontakoppervlak van die Ni- en Pt-nanodeeltjies.

NiCo10 is 'n kern-skil-nanodeeltjie, waarvan die kern-atome Co-atome is, terwyl die oppervlak-atome Ni-atome is. Hierdie nanodeeltjie bestaan uit 13 Co- en 42 Ni-atome. Dit is dus die NiCo-nanodeeltjie in Tabel 4-5 gelys met die meeste Ni-atome (75% van die atome in die nanodeeltjie). In Hoofstuk 3 (3.3.3.1.1) is waargeneem dat Ni-nanodeeltjies se kontakoppervlak die grootste is; dus sal NiCo10 se kontakoppervlak ook die grootste wees, aangesien die oppervlak-atome slegs uit Ni-atome bestaan.

Die volume van die NiCr-nanodeeltjies neem toe, met toename in die aantal Ni-atome teenwoordig in die NiCr-nanodeeltjies (Tabel 4-6). Hierdie tendens is te wagte aangesien die strukturele eienskappe, wat in Hoofstuk 3 (3.3.2.2.1) bereken is, getoon het dat die Ni-nanodeeltjie se volume groter as die Cr-nanodeeltjie se volume is.

Behalwe vir die kern-skil-nanodeeltjies (NiCr9 en NiCr10), is die NiCr-nanodeeltjies se oppervlakte-tot-volume-verhouding baie naby aan mekaar (Tabel 4-6). Die agt NiCr-nanodeeltjies, waarvan die oppervlakte-tot-volume-verhouding baie naby aan mekaar is, het almal tussen 25 en 30 Cr-atome in die struktuur. Dus is hul atoomverhouding baie dieselfde. Die atoomverhouding beïnvloed die oppervlakte van die nanodeeltjie en die oppervlakte beïnvloed die oppervlakte-tot-volume-verhouding.

Indien die NiCr-nanodeeltjies se oppervlakte-tot-volume-verhouding vergelyk word met die oppervlakte-tot-volume-verhouding van die Ni- en Pt-nanodeeltjies, word waargeneem dat slegs die NiCr8- en NiCr10-nanodeeltjies se verhouding kleiner as die Ni-nanodeeltjie is. Dus is slegs hierdie twee NiCr-nanodeeltjies se kontakoppervlakte groter as die oppervlakte-tot-volume-verhouding van die Ni-nanodeeltjie, en dus sal hul kontakoppervlakte se grootte nader aan die Pt-nanodeeltjie se kontakoppervlakte wees.

Tabel 4-6: Die NiCr-nanodeeltjies se benaming, atoomverhouding, volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding

Metaal	Benaming	Atoom-verhouding	Volume (Å ³)	Oppervlakte (Å ²)	Oppervlakte-tot-volume-verhouding (Å ⁻¹)
Pt	-	-	958.190	541.060	0.565
Ni	-	-	706.390	437.720	0.620
NiCr	NiCr10	Cr ₁₃ Ni ₄₂	717.570	432.830	0.603
	NiCr8	Cr ₂₅ Ni ₃₀	686.150	422.130	0.615
	NiCr4	Cr ₂₅ Ni ₃₀	686.630	439.610	0.640
	NiCr6	Cr ₂₅ Ni ₃₀	673.040	434.960	0.646
	NiCr2	Cr ₃₀ Ni ₂₅	659.940	428.070	0.649
	NiCr1	Cr ₃₁ Ni ₂₄	654.030	427.510	0.654
	NiCr3	Cr ₃₀ Ni ₂₅	661.700	433.350	0.655
	NiCr5	Cr ₃₀ Ni ₂₅	660.060	434.520	0.658
	NiCr7	Cr ₃₀ Ni ₂₅	651.890	440.160	0.675
	NiCr9	Cr ₄₂ Ni ₁₃	600.230	411.970	0.686

NiCr10 is 'n kern-skil-nanodeeltjie, wat uit 13 Cr- en 42 Ni-atome bestaan. Dit beteken dat 75% van die atome Ni-atome is. Die kern-atome is Cr-atome, terwyl die oppervlak-atome Ni-atome is. In Tabel 4-6 is dit die NiCr-nanodeeltjie met die meeste Ni atome. In Hoofstuk 3 (3.3.2.2.1) is waargeneem dat Ni-nanodeeltjies se kontakoppervlak die grootste is, dus sal NiCr10 se kontakoppervlak ook die grootste wees, aangesien die oppervlak-atome slegs uit Ni-atome bestaan.

NiCr8 se kern- en hoekatome bestaan uit Cr-atome, terwyl die oorblywende 30 atome Ni-atome is. Dit beteken dat 55% van die nanodeeltjie uit Ni-atome bestaan. Indien NiCr8 met NiCr10 vergelyk word, is dit duidelik dat NiCr8 se oppervlak-tot-volume-verhouding 1.95% hoër as NiCr10 is. Dit beteken dat die NiCr8-nanodeeltjie se kontakoppervlak kleiner as die van NiCr10 sal wees. Dit is as gevolg van die feit dat van die oppervlak-atome Cr-atome is en daar in Hoofstuk 3 (3.3.2.2.1) waargeneem is dat Cr-nanodeeltjie se kontakoppervlak kleiner as die Ni-nanodeeltjie is en dus sal die nanodeeltjie met Cr-atome op die oppervlak ook 'n kleiner kontakoppervlak hê.

NiCr4 is die nanodeeltjie wat uit die uitgebreide struktuur van konfigurasie 131 gesny is. Die nanodeeltjie bestaan net soos NiCr8 uit 25 Cr- en 30 Ni-atome. Dit beteken dat NiCr4 ook 55% Ni-atome het. Die verspreiding van die atome verskil egter. NiCr8 se oppervlak-atome bestaan uit 28% Cr-atome, terwyl NiCr4 se oppervlak-atome uit 38% Cr-atome bestaan. NiCr8 se Ni-oppervlak-atome is almal op die hoek-atome, terwyl NiCr4 se Ni-oppervlak-atome meestal op die

randposisie voorkom. Indien die kontakoppervlak van NiCr4 en NiCr8 vergelyk word, kan gesien word dat NiCr4 se oppervlak-tot-volume-verhouding 3.9% hoër as NiCr8 is. Dus is dit duidelik dat die verspreiding van die atome 'n groot invloed op die oppervlak-tot-volume-verhouding en dus die kontakoppervlak van die bimetaal-nanodeeltjie het. Verspreiding van atome binne die nanodeeltjie het dus 'n invloed op die aktiwiteit van die bimetaal-nanodeeltjie.

Indien die volume van die NiMn nanodeeltjies vergelyk word (Tabel 4-7), word waargeneem dat die volume van NiMn1 tot NiMn8 soortgelyk is. Dit is as gevolg van die atoomverhouding wat baie dieselfde is.

Tabel 4-7: Die NiMn-nanodeeltjies se benaming, atoomverhouding, volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding

Metaal	Benaming	Atoom-verhouding	Volume (Å ³)	Oppervlakte (Å ²)	Oppervlakte-tot-volume-verhouding (Å ⁻¹)
Pt	-	-	958.190	541.060	0.565
Ni	-	-	706.390	437.720	0.620
NiMn	NiMn10	Mn ₁₃ Ni ₄₂	721.170	444.660	0.617
	NiMn8	Mn ₂₅ Ni ₃₀	695.820	435.640	0.626
	NiMn6	Mn ₂₅ Ni ₃₀	700.030	446.910	0.638
	NiMn1	Mn ₂₉ Ni ₂₆	680.500	436.080	0.641
	NiMn3	Mn ₂₉ Ni ₂₆	689.310	443.540	0.643
	NiMn4	Mn ₂₇ Ni ₂₈	694.720	447.340	0.644
	NiMn5	Mn ₂₉ Ni ₂₆	690.180	446.120	0.646
	NiMn2	Mn ₃₁ Ni ₂₄	679.430	439.830	0.647
	NiMn7	Mn ₃₀ Ni ₂₅	690.340	451.620	0.654
	NiMn9	Mn ₄₂ Ni ₁₃	671.180	451.240	0.672

Die twee kern-skil-nanodeeltjies (NiMn9 en NiMn10) se volume verskil die meeste van die res. Die kern-skil-nanodeeltjie, waar Ni op die oppervlakte is, se volume is die grootste. Dit stem ooreen met die strukturele eienskappe wat in Hoofstuk 3 (3.3.2.2.1) bereken is, wat aangetoon het dat die Ni-nanodeeltjie se volume hoër is as vir die sekondêre metale (Co, Cr, Mn en Zn). Al 10 die NiMn-nanodeeltjies se oppervlaktes is soortgelyk aan suiwer Ni-nanodeeltjies se oppervlaktes. Daar is reeds in Hoofstuk 3 (3.3.2.2.1) gevind dat die oppervlaktes van die Ni-nanodeeltjie en Mn-nanodeeltjie vergelykbaar is.

Indien die oppervlakte-tot-volume-verhouding van die nanodeeltjies in Tabel 4-7 vergelyk word, is dit duidelik dat NiMn1 tot NiMn8 se oppervlakte-tot-volume-verhouding baie dieselfde is. Dit is weereens omdat die atoomverhouding van die nanodeeltjies baie dieselfde is. Dit is ook duidelik

dat NiMn9 en NiMn10 se oppervlakte-tot volume verhouding die meeste van mekaar verskil. Dus sal NiMn9 die kleinste kontakoppervlakte hê, terwyl NiMn10 die grootste kontakoppervlakte sal hê. Dit is opmerklik dat slegs NiMn10 se oppervlakte-tot-volume-verhouding kleiner as die oppervlakte-tot-volume-verhouding van die Ni-nanodeeltjie is. Dus sal slegs NiMn10 se kontakoppervlak groter wees as die kontakoppervlak van die Ni-nanodeeltjie. Die res van die NiMn-nanodeeltjies se kontakoppervlak sal kleiner as die Ni-nanodeeltjie se kontakoppervlak wees, en dus ook kleiner as die Pt-nanodeeltjie se kontakoppervlakte.

Weereens is NiMn10 'n kern-skil-nanodeeltjie met Ni op die oppervlakte, terwyl die kern-atome Mn-atome is. Die nanodeeltjie bestaan uit 13 Mn- en 42 Ni-atome, wat beteken dat 75% van die atome uit Ni-atome bestaan. Dus is dit die NiMn-nanodeeltjie met die meeste Ni-atome. NiMn10 se kontakoppervlak is die grootste, aangesien die oppervlak-atome slegs uit Ni-atome bestaan. Dit is wat ons verwag, omdat daar in Hoofstuk 3 (3.3.2.2.1) waargeneem is dat Ni-nanodeeltjie se kontakoppervlak die grootste is.

In Hoofstuk 3 (3.3.3.1.1) is gesien dat Zn-nanodeeltjie se volume en oppervlakte groter as die Ni-nanodeeltjie se volume en oppervlakte is. Dus is dit opmerklik (Tabel 4-8) dat sommige van die NiZn-nanodeeltjies se oppervlaktes en volumes kleiner as die Ni-nanodeeltjie se oppervlakte en volume is. Die rede vir hierdie tendens is dat in sommige gevalle het die Zn-atome die holtes tussen die Ni-atome beset. Die bimetaal toon dus tekens van legeringvorming.

Tabel 4-8: Die NiZn-nanodeeltjies se benaming, atoomverhouding, volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding

Metaal	Benaming	Atoom-verhouding	Volume ($\text{\AA}^3$)	Oppervlakte ($\text{\AA}^2$)	Oppervlakte-tot-volume-verhouding ($\text{\AA}^{-1}$)
Pt	-	-	958.190	541.060	0.565
Ni	-	-	706.390	437.720	0.620
NiZn	NiZn10	Zn ₁₃ Ni ₄₂	747.840	459.270	0.614
	NiZn8	Zn ₂₅ Ni ₃₀	721.590	450.010	0.624
	NiZn3	Zn ₂₇ Ni ₂₈	720.030	449.480	0.624
	NiZn6	Zn ₂₅ Ni ₃₀	737.340	461.310	0.626
	NiZn5	Zn ₂₉ Ni ₂₆	721.670	456.000	0.632
	NiZn2	Zn ₂₉ Ni ₂₆	700.790	443.380	0.633
	NiZn4	Zn ₂₉ Ni ₂₆	707.890	451.220	0.637
	NiZn9	Zn ₄₂ Ni ₁₃	678.510	434.600	0.641
	NiZn1	Zn ₃₁ Ni ₂₄	691.370	444.040	0.642
	NiZn7	Zn ₃₀ Ni ₂₅	691.920	445.170	0.643

Indien die oppervlakte van die verskillende NiZn-nanodeeltjies vergelyk word, is dit duidelik dat die oppervlakte van die NiZn-nanodeeltjies baie naby aan mekaar lê. Dit kan verklaar word aan die hand van die atoomverhoudings in die NiZn-nanodeeltjies wat naby aan mekaar is. Dit is opmerkend dat alhoewel die NiM9-nanodeeltjie ($M = \text{Co, Cr, Mn}$) se oppervlakte die grootste vir al die bimetaalkombinasies is, dit nie die geval by die NiZn-nanodeeltjie is nie. Hierdie waarneming kan verklaar word deur die waarneming dat die Zn-oppervlakatome die holtes van die 12 Ni-atome rondom die kern beset (legeringvorming), en dus word die oppervlakte kleiner.

Die oppervlakte-tot-volume-verhoudings van die NiZn-nanodeeltjies is baie naby aan mekaar. Dit kan verklaar word aan die hand van die feit dat die oppervlaktes van die NiZn-nanodeeltjies naby aan mekaar is en die oppervlakte-tot-volume-verhouding van die NiZn-nanodeeltjies direk van die oppervlakte afhanklik is.

Indien die oppervlakte-tot-volume-verhouding vergelyk word, is dit duidelik dat slegs NiZn10 se verhouding kleiner as die Ni-nanodeeltjie se oppervlakte-tot-volume-verhouding is. Dus sal slegs NiZn10 se kontakoppervlak groter as die kontakoppervlak van die Ni-nanodeeltjie wees. NiZn1 tot NiZn9 se kontakoppervlaktes sal kleiner as die Ni-nanodeeltjie se kontakoppervlak wees en dus ook kleiner as die Pt-nanodeeltjie.

Die NiZn-nanodeeltjie is weereens 'n kern-skil-nanodeeltjie waar die kern uit Zn-atome bestaan, terwyl die oppervlak-atome Zn-atome is. Omdat die nanodeeltjie uit 13 Zn- en 42 Ni-atome bestaan, is dit die nanodeeltjie met die meeste Ni-atome. 75% van die atome in NiZn10 bestaan uit Ni-atome. In Hoofstuk 3 (3.3.2.2.1) is gesien dat die kontakoppervlak van die Ni-nanodeeltjie die grootste is en dus sal NiZn10 se kontakoppervlak ook die grootste wees aangesien die oppervlak slegs uit Ni-atome bestaan.

4.3.3.1.1 Samevatting

Indien die oppervlakte-tot-volume-verhouding van die bimetaal-nanodeeltjies, waarvan die kontakoppervlak groter as die Ni-nanodeeltjie se kontakoppervlak is, vergelyk word (Tabel 4-9), kan gesien word dat slegs die kern-skil-nanodeeltjies waarvan die kern uit die sekondêre metaal bestaan se kontakoppervlak groter as die Ni-nanodeeltjie is.

Nie een van die bimetaal-nanodeeltjies se kontakoppervlak is egter grootter as Pt-nanodeeltjie se kontakoppervlakte nie.

Indien daar na die volgorde van die bimetaal-nanodeeltjies se oppervlak-tot-volume-verhouding gekyk word, is dit duidelik dat hoe kleiner die atoom radius van die sekondêre metaal is, hoe groter word die oppervlak-tot-volume-verhouding en hoe kleiner is die kontakoppervlak. Dus sal

die kontakoppervlak groter word hoe groter die atoomradius van die sekondêre metaal is. NiZn10 is egter 'n uitsondering op die reël, aangesien NiZn tekens van legeringvorming getoon het. Dit beteken dat die Zn-atome in die holtes van die Ni-atome gaan lê en dus verklein die nanodeeltjie.

Tabel 4-9: Kleinste kontakoppervlak bimetaal-nanodeeltjies

Nanodeeltjie	Atoom-verhouding	Oppervlakte-tot-volume-verhouding ($\text{\AA}^{-1}$)
Pt	-	0.565
NiCr10	$\text{Cr}_{13}\text{Ni}_{42}$	0.603
NiZn10	$\text{Zn}_{13}\text{Ni}_{42}$	0.614
NiCr8	$\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{30}$	0.615
NiMn10	$\text{Mn}_{13}\text{Ni}_{42}$	0.617
NiCo10	$\text{Co}_{13}\text{Ni}_{42}$	0.620
Ni	-	0.620

4.3.3.2 Elektroniese eienskappe

In die volgende afdeling word verskillende elektroniese eienskappe, naamlik die nukleofiliese Fukui-funksie ($f(+)$), Mulliken-atoomlading en die HGMO-LOMO-energiegaping vir die verskillende bimetaal-nanodeeltjies ondersoek. Die elektroniese eienskappe van die bimetaal-nanodeeltjies word ook met die elektroniese eienskappe van die Ni- en Pt-nanodeeltjies vergelyk.

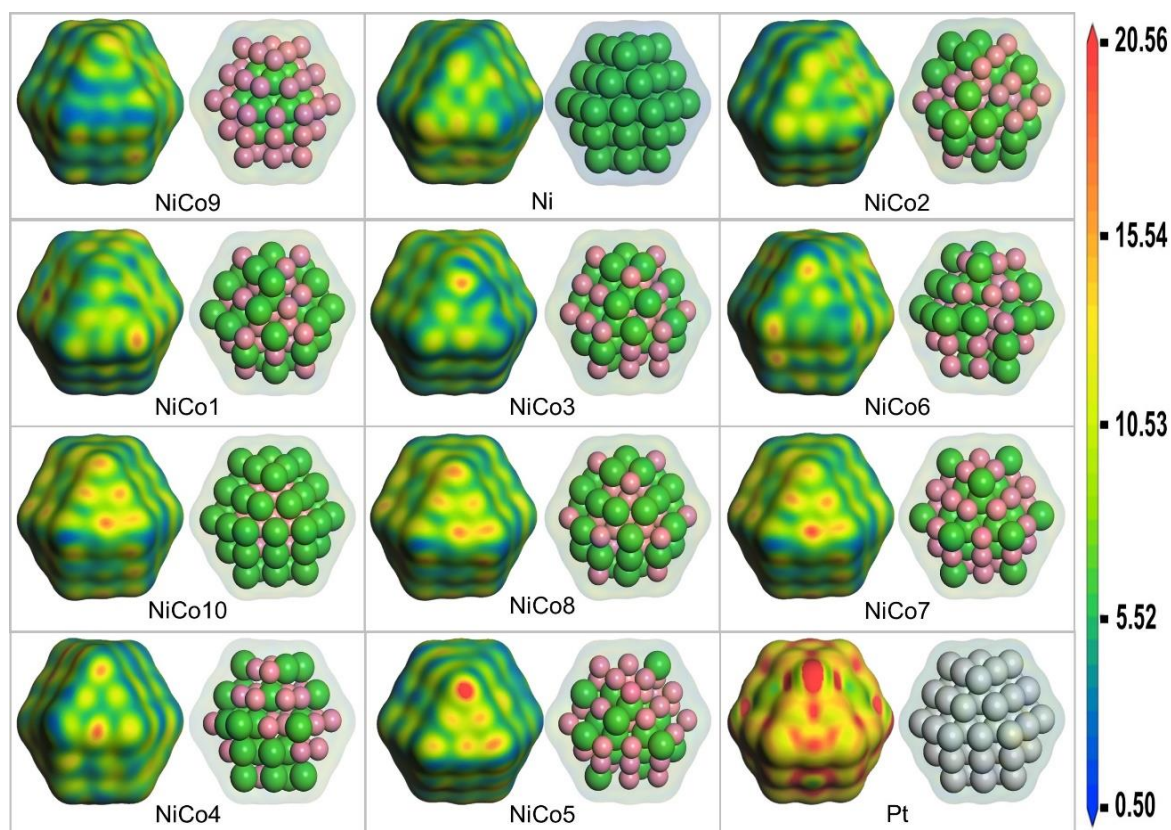
4.3.3.2.1 Fukui-funksie

Die nukleofiliese Fukui-funksie is gebruik (Figuur 4-6 tot Figuur 4-9) om die area te identifiseer waar 'n elektron die maklikste tydens 'n reaksie gedoneer sal word.²⁸ Vir elke van die bimetaal-kombinasies is die atoomverspreiding binne die bimetaal-nanodeeltjie in die Fukui-funksierangskikking sigbaar in Figuur 4-6 tot Figuur 4-9 ingesluit.

Die nukleofiliese Fukui-funksie gekarteer op die elektrondigtheid van die NiCo-nanodeeltjies, sowel as die atoomverspreiding van die nanodeeltjies, word in Figuur 4-6 gegee.

Indien die gekarteerde nukleofiliese Fukui-funksie van NiCo-nanodeeltjies met die Fukui-funksie van die Ni-nanodeeltjie vergelyk word, is dit duidelik dat al die NiCo-nanodeeltjies 'n groter waarskynlikheid vir binding met 'n nukleofiel het, behalwe NiCo9. Indien die gekarteerde nukleofiliese Fukui-funksie van NiCo-nanodeeltjies met die Fukui-funksie van die Pt-nanodeeltjie vergelyk word, is dit duidelik dat al die NiCo-nanodeeltjies 'n kleiner waarskynlikheid vir binding met 'n nukleofiel het. Die NiCo-nanodeeltjie met die waarskynlikheid naaste aan Pt-nanodeeltjie vir binding met 'n nukleofiel is NiCo5.

Daar is geen duidelike tendens tussen die waardes van die Fukui-funksie en die atoomverspreiding in die bimetaal-nanodeeltjies nie. Wat wel duidelik is, is dat die mees positiewe waardes van die Fukui-funksie in NiCo-nanodeeltjies op die Co-atome is.



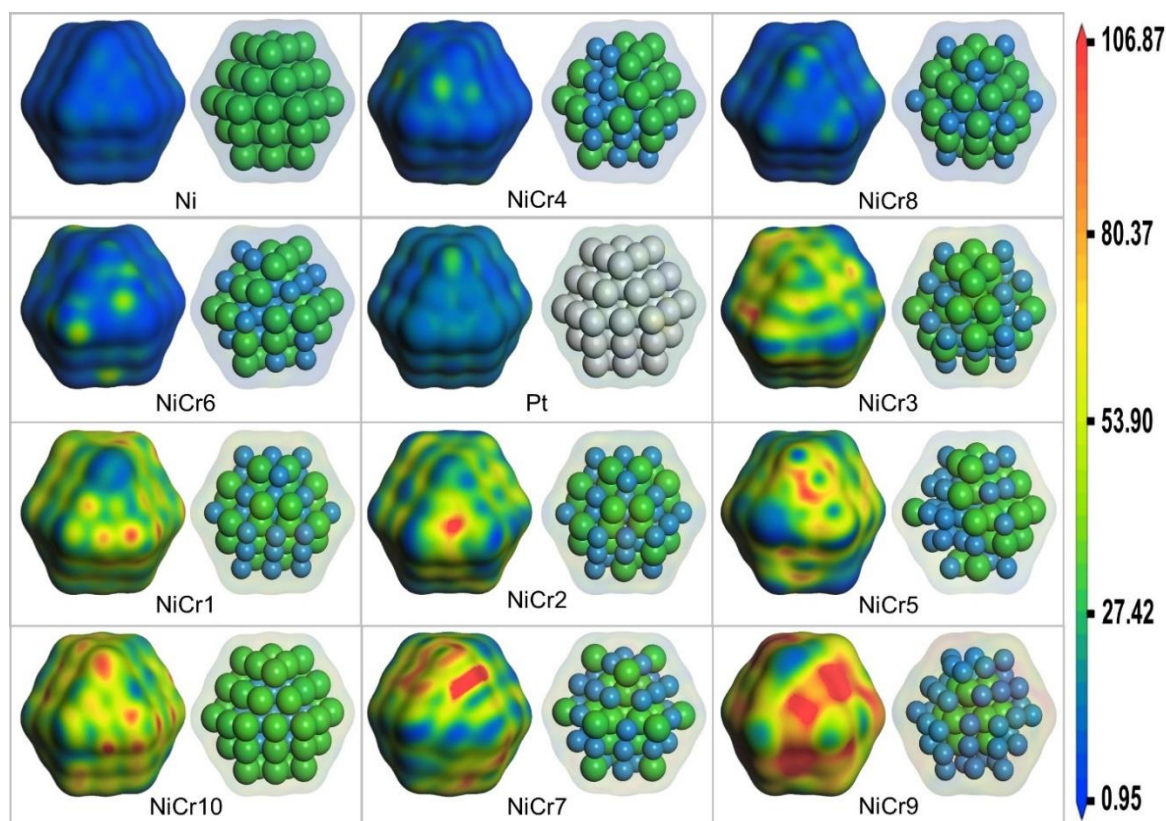
Figuur 4-6: Kombinasie van nukleofiliese Fukui-funksie ($f(+)$) gekarteer op die elektrondigtheid en atoomverspreiding binne NiCo-nanodeeltjies

Die nukleofiliese Fukui-funksie gekarteer op die elektrondigtheid van die NiCr-nanodeeltjies, sowel as die atoomverspreiding van die nanodeeltjies, word in Figuur 4-7 gegee.

Indien die gekarteerde nukleofiliese Fukui-funksie van NiCr-nanodeeltjies met die Fukui-funksie van die Ni- en Pt-nanodeeltjies vergelyk word, is daar slegs drie van die NiCr-nanodeeltjies waarvan die waarskynlikheid vir koördinasie met 'n nukleofiel groter is as met die Ni-nanodeeltjie en kleiner is as met die Pt-nanodeeltjie. Daar is egter sewe NiCr-nanodeeltjies waarvan die waarskynlikheid vir koördinasie met 'n nukleofiel hoër as die Pt-nanodeeltjie is.

Dus sal slegs NiCr4, NiCr8 en NiCr6 moontlike opsies as moontlike katalisators tydens die alkaliese WVR wees. Die NiCr-nanodeeltjie met die waarskynlikheid naaste aan Pt-nanodeeltjie vir binding met 'n nukleofiel is NiCr6.

Soos vir die NiCo-nanodeeltjies is geen duidelike tendens tussen die waardes van die Fukui-funksie en die atoomverspreiding in die NiCr-nanodeeltjies waargeneem nie. Die meer positiewe Mulliken-atoomladings is meestal op die Cr-atome in die nanodeeltjies.

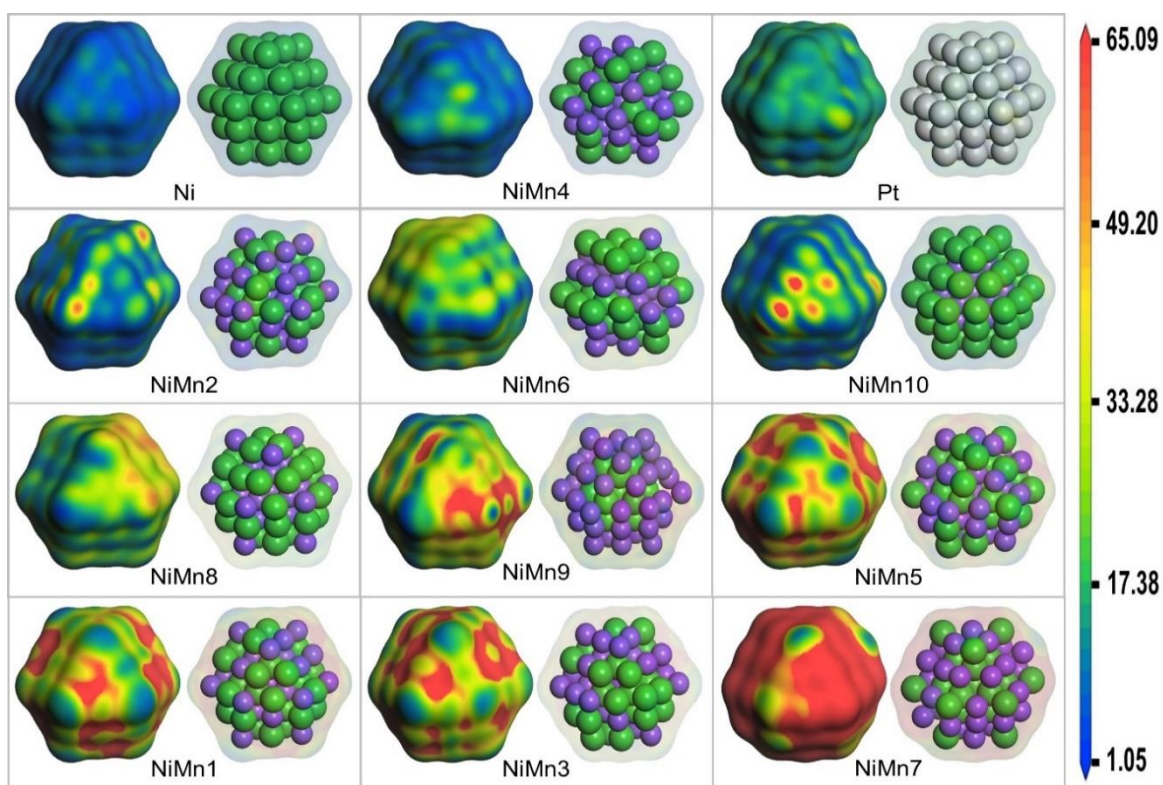


Figuur 4-7: Kombinase van nukleofiliese Fukui-funksie ($f(+)$) gekarteer op die elektrondigtheid en atoomverspreiding binne NiCr-nanodeeltjies

Die nukleofiliese Fukui-funksie gekarteer op die elektrodigtheid van die NiMn-nanodeeltjies, sowel as die atoomverspreiding van die nanodeeltjies, word in Figuur 4-8 gegee.

Die nukleofiliese Fukui-funksie van NiMn-nanodeeltjies toon dat NiMn4 se waarskynlikheid vir koördinasie met 'n nukleofiel tussen die Ni- en Pt-nanodeeltjies is. Al nege die ander NiMn-nanodeeltjies se waarskynlikheid vir koördinasie is hoër as die Pt-nanodeeltjie. Dus sal slegs NiMn4 'n opsie as katalisator vir die alkaliese WVR wees. Die nanodeeltjie waarvan die waarskynlikheid vir koördinasie die naaste aan Pt-nanodeeltjie is, is dus NiMn4.

Geen vergelykbare tendens tussen die Fukui-funksie en die atoomverspreidings word waargeneem nie. Dit is egter duidelik dat die mees positiewe Fukui-funksie-waardes op die Mn-atome teenwoordig is.

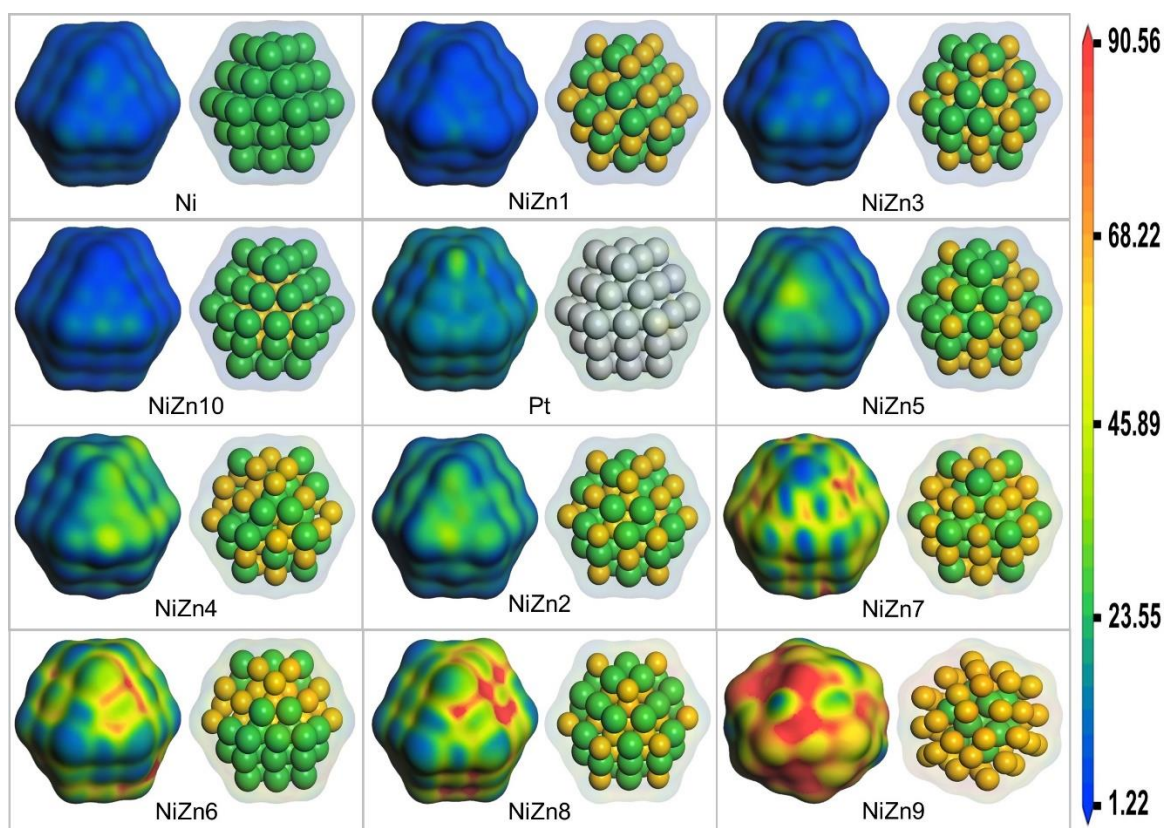


Figuur 4-8: Kombinasi van nukleofiliese Fukui-funksie ($f(+)$) gekarteer op die elektrondigtheid en atoomverspreiding binne NiMn-nanodeeltjies

Die nukleofiliese Fukui-funksie gekarteer op die elektrodigtheid van die NiZn-nanodeeltjies, sowel as die atoomverspreiding van die nanodeeltjies, word in Figuur 4-9 gegee.

In Figuur 4-9 kan gesien word dat al die NiZn-nanodeeltjies se waarskynlikheid vir koördinasie met 'n nukleofiel groter as die Ni-nanodeeltjie is, maar dat slegs NiZn1, NiZn3 en NiZn10 se waarskynlikheid kleiner as die Pt-nanodeeltjie is. NiZn5 se waarskynlikheid vir koördinasie met 'n nukleofiel is die naaste aan die Pt-nanodeeltjie se waarskynlikheid. NiZn4, NiZn2, NiZn7, NiZn6, NiZn8 en NiZn9 se waarskynlikheid vir koördinasie met 'n nukleofiel is groter as die Pt-nanodeeltjie, en dus is nie een van hierdie NiZn-nanodeeltjies moontlike opsies as katalisators vir die alkaliese WVR nie.

Weereens is daar nie 'n duidelike tendens tussen die Fukui-funksie-waardes en die atoomverspreiding in die bimetaal-nanodeeltjies nie. Dit wil egter voorkom of die meer positiewe waardes op die Fukui-funksie op die Ni-atome voorkom.



Figuur 4-9: Kombinasie van nukleofiliese Fukui-funksie ($f(+)$) gekarteer op die elektrondigtheid en atoomverspreiding binne NiZn-nanodeeltjies

4.3.3.2.2 Mulliken-atoomlading

Die Mulliken-atoomlading op die vyf verskillende tipes atome (Figuur 3-4) van elk van die 40 bimetaal-nanodeeltjies is in Tabel 4-10 tot Tabel 4-13 vergelyk.

As daar na die Mulliken-atoomlading van die NiCo-nanodeeltjies gekyk word (Tabel 4-10), is dit duidelik dat hierdie nanodeeltjies dieselfde tendens as die Ni-nanodeeltjie toon. Met ander woorde, by al die NiCo-nanodeeltjies is die kern-atome positief, terwyl die oppervlak-atome negatief is.

Indien die verskillende posisies se atome van die NiCo-nanodeeltjies met mekaar vergelyk word, is dit duidelik dat die Mulliken-atoomladings op die kern-atome (A) meer positief as in die Ni-nanodeeltjie is. NiCo7 en NiCo9 se kern-atoom (A) is egter meer positief as die res van die nanodeeltjies. Dit is omdat die kern-atoom 'n Ni-atoom is, terwyl die kern-atoom van die res 'n Co-atoom is. Die NiCo-nanodeeltjies se binneste atome (B) se Mulliken-atoomladings is baie soortgelyk aan die binneste atome van die Ni-nanodeeltjie, terwyl die hoek-atome (C) van die NiCo-nanodeeltjies oor die algemeen meer negatief as in die Ni-nanodeeltjies is. Die rand-atome (D) is oor die algemeen minder negatief vir die NiCo-nanodeeltjies as die Ni-nanodeeltjie, terwyl daar 'n minimale verskil in die Mulliken-atoomlading van middelste-atome (E) is.

Tabel 4-10: Mulliken-atoomladings van geïdentifiseerde atome (Figuur 3-4 (A-E)) van NiCo-, Ni- en Pt-nanodeeltjies, wat met DMol³ bereken is, in elektronlading (e)

	A	B	C	D	E
NiCo1	2.131	0.567	-0.333	-0.104	-0.262
NiCo2	2.120	0.532	-0.337	-0.110	-0.255
NiCo3	1.958	0.497	-0.326	-0.105	-0.255
NiCo4	2.118	0.513	-0.336	-0.104	-0.270
NiCo5	2.076	0.511	-0.329	-0.099	-0.247
NiCo6	2.233	0.533	-0.333	-0.110	-0.255
NiCo7	2.456	0.554	-0.331	-0.105	-0.263
NiCo8	2.190	0.481	-0.357	-0.102	-0.250
NiCo9	2.283	0.506	-0.301	-0.106	-0.245
NiCo10	2.205	0.464	-0.338	-0.109	-0.226
Ni	1.594	0.587	-0.300	-0.153	-0.243
Pt	-0.139	-0.368	0.162	0.083	0.082

Daar is geen NiCo-nanodeeltjie wat dieselfde tendens as Pt-nanodeeltjie toon nie.

Indien die Mulliken-atoomlading van die verskillende posisies vir NiCr-nanodeeltjies (Tabel 4-11) met die van Ni-nanodeeltjie vergelyk word, kan gesien word dat die kern-atoom (A) van beide positief is. NiCr7 en NiCr9 se kern-atoom (A) is egter baie meer positief as die res van die nanodeeltjies. Dit is omdat die kern-atoom 'n Ni-atoom is, terwyl die kern-atoom van die res 'n Cr-atoom is. Die binneste atome (B) van die NiCr-nanodeeltjies se Mulliken-atoomladings is soortgelyk aan die binneste atome van die Ni-nanodeeltjie. Die hoek-atome (C) en die rand-atome (D) van Ni-nanodeeltjie is bietjie minder negatief as die van die NiCr-nanodeeltjie. Dit is ook duidelik dat die middelste atome (E) van die NiCo-nanodeeltjies minimaal verskil van die middelste atome van die Ni-nanodeeltjie.

Vir NiCr-nanodeeltjies is daar geen nanodeeltjies wat vir Mulliken-atoomlading dieselfde tendens as die Pt-nanodeeltjie het nie.

Tabel 4-11: Mulliken-atoomladings van geïdentifiseerde atome (Figuur 3-4 (A-E)) van NiCr-, Ni- en Pt-nanodeeltjies, wat met DMol³ bereken is, in elektronlading (e)

	A	B	C	D	E
NiCr1	2.239	0.508	-0.354	-0.182	-0.255
NiCr2	2.333	0.495	-0.350	-0.190	-0.290
NiCr3	2.091	0.460	-0.363	-0.183	-0.305
NiCr4	1.957	0.495	-0.365	-0.179	-0.244
NiCr5	2.067	0.501	-0.365	-0.183	-0.321
NiCr6	1.956	0.504	-0.365	-0.180	-0.269
NiCr7	2.795	0.650	-0.359	-0.157	-0.275
NiCr8	1.867	0.503	-0.366	-0.178	-0.120
NiCr9	3.075	0.576	-0.341	-0.153	-0.268
NiCr10	1.563	0.514	-0.386	-0.183	-0.107
Ni	1.594	0.587	-0.300	-0.153	-0.243
Pt	-0.139	-0.368	0.162	0.083	0.082

Die Mulliken-atoomlading van die NiMn-nanodeeltjies word in Tabel 4-12 gegee. Die NiMn-nanodeeltjies volg dieselfde tendens as die Ni-nanodeeltjie.

Tabel 4-12: Mulliken-atoomladings van geïdentifiseerde atome (Figuur 3-4 (A-E)) van NiMn-, Ni- en Pt-nanodeeltjies, wat met DMol³ bereken is, in elektronlading (e)

	A	B	C	D	E
NiMn1	2.054	0.734	-0.383	-0.191	-0.291
NiMn2	1.971	0.733	-0.379	-0.207	-0.282
NiMn3	2.029	0.728	-0.373	-0.198	-0.297
NiMn4	1.929	0.746	-0.368	-0.199	-0.316
NiMn5	2.252	0.732	-0.349	-0.194	-0.262
NiMn6	1.861	0.770	-0.380	-0.196	-0.287
NiMn7	2.669	0.695	-0.317	-0.191	-0.274
NiMn8	1.877	0.452	-0.378	-0.087	-0.183
NiMn9	2.268	0.704	-0.371	-0.191	-0.301
NiMn10	1.852	0.455	-0.364	-0.080	-0.179
Ni	1.594	0.587	-0.300	-0.153	-0.243
Pt	-0.139	-0.368	0.162	0.083	0.082

Die Mulliken-atoomlading van die verskillende posisies vir die NiMn-nanodeeltjies word met die Mulliken-atoomlading van die Ni-nanodeeltjie vergelyk. Die kern-atoom (A) van die Ni-nanodeeltjie is positief en so ook die kern-atoom van die NiMn-nanodeeltjies. NiMn7 en NiMn9 se kern-atoom (A) is egter bietjie meer positief as die res van die nanodeeltjies. Dit is omdat die kern-atoom 'n Ni-atoom is, terwyl die kern-atoom van die res 'n Mn-atoom is. Die binneste atome (B) van die NiMn-nanodeeltjies se lading is baie naby aan die van die Ni-nanodeeltjie, dus kan gesien word dat die NiMn-nanodeeltjies ook elektrone vanaf die kern onttrek na die oppervlak toe

soos Ni-nanodeeltjie. Die hoek-atome (C) van die NiMn-nanodeeltjies is die mees negatiewe van die Mulliken-atoomladings, terwyl die middelste atome (E) slegs 'n klein bietjie minder negatief is. Beide die posisies se lading stem ooreen met die van die Ni-nanodeeltjie. Die rand-atome (D) van die Ni-nanodeeltjie se lading is in lyn met die van NiMn-nanodeeltjies.

Indien die Mulliken-atoomlading van die NiMn-nanodeeltjies met die van Pt-nanodeeltjies vergelyk word, kan gesien word dat nie een van die bimetaal-nanodeeltjies dieselfde tendens as die Pt-nanodeeltjie volg nie.

Tabel 4-13 gee die Mulliken-atoomlading van die NiZn-nanodeeltjies. Indien die Mulliken-atoomladings met mekaar vergelyk word, is dit duidelik dat hierdie nanodeeltjies dieselfde tendens as die Ni-nanodeeltjie toon, waar die kern-atome positief is, terwyl die oppervlak-atome negatief is.

Tabel 4-13: Mulliken-atoomladings van geïdentifiseerde atome (Figuur 3-4 (A-E)) van NiZn-, Ni- en Pt-nanodeeltjies, wat met DMol3 bereken is, in elektronlading (e)

	A	B	C	D	E
NiZn1	1.330	0.369	-0.278	-0.081	-0.053
NiZn2	1.364	0.490	-0.285	-0.085	-0.060
NiZn3	1.488	0.448	-0.294	-0.088	-0.084
NiZn4	1.610	0.519	-0.285	-0.090	-0.086
NiZn5	1.193	0.449	-0.267	-0.079	-0.057
NiZn6	1.235	0.443	-0.294	-0.080	-0.091
NiZn7	1.696	0.277	-0.269	-0.115	-0.050
NiZn8	1.045	0.492	-0.236	-0.087	-0.124
NiZn9	1.662	0.320	-0.227	-0.101	-0.092
NiZn10	1.289	0.482	-0.281	-0.085	-0.118
Ni	1.594	0.587	-0.300	-0.153	-0.243
Pt	-0.139	-0.368	0.162	0.083	0.082

Indien die verskillende posisies se atome van die NiZn-nanodeeltjies met mekaar vergelyk word, is dit duidelik dat kern-atome (A) se Mulliken-atoomladings baie dieselfde is as die van die Ni-nanodeeltjie. Die NiZn-nanodeeltjies se binneste atome (B) en hoek-atome (C) se Mulliken-atoomladings is baie soortgelyk aan die binneste atome en hoek-atome van die Ni-nanodeeltjie. Die rand-atome (D) en die middelste atome (E) van die NiZn-nanodeeltjies is egter oor die algemeen bietjie minder negatief as in die Ni-nanodeeltjie se rand-atome en middelste atome. Daar is geen NiZn-nanodeeltjie wat dieselfde tendens as die Pt-nanodeeltjie toon nie.

4.3.3.2.2.1 Samevatting

Die Mulliken-atoomlading van die kern-skil-bimetaal-nanodeeltjies met sekondêre metaal in kern, naamlik NiCo₁₀, NiCr₁₀, NiMn₁₀ en NiZn₁₀ (Tabel 4-14), kan vir posisies C-E vergelyk word aangesien al die oppervlak-atome van die NiM₁₀-nanodeeltjies (M = Co, Cr, Mn en Zn) Ni-atome in die posisies het.

Tabel 4-14: Mulliken-atoomladings van geïdentifiseerde atome (Figuur 3-4 (C-E)) van NiCo₁₀, NiCr₁₀, NiMn₁₀, NiZn₁₀ en Ni-nanodeeltjie, wat met DMol3 bereken is, in elektronlading (e)

	C	D	E
NiCo₁₀	-0.338	-0.109	-0.226
NiCr₁₀	-0.386	-0.183	-0.107
NiMn₁₀	-0.364	-0.080	-0.179
NiZn₁₀	-0.281	-0.085	-0.118
Ni	-0.300	-0.153	-0.243

Uit die Mulliken-atoomladings gelys in Tabel 4-14 is dit duidelik dat slegs NiZn₁₀ se oppervlak-atome op al drie posisies minder negatief is as dié van die Ni-nanodeeltjie. Die Mulliken-atoomlading op die oppervlak-atome van die Pt-nanodeeltjie is positief. Dus is NiZn₁₀ die enigste bimetaal-nanodeeltjie wat deur die byvoeging van 'n sekondêre metaal (Zn) nader aan die Mulliken-atoomladings van die Pt-nanodeeltjie beweeg.

Die Mulliken-atoomlading van die hoek-atoom (C) van NiCo₁₀, NiCr₁₀ en NiMn₁₀ is meer negatief as die hoek-atoom van die Ni-nanodeeltjie. Indien die Mulliken-atoomlading met die kontakoppervlak van hierdie nanodeeltjies vergelyk word, is dit duidelik dat hoe groter die kontakoppervlak van die nanodeeltjie is, hoe laer die Mulliken-atoomlading van die hoek-atome is. Dit is wat verwag word, aangesien die groter kontakoppervlak beteken dat die nanodeeltjie meer reaktief is, en dus sal elektrone vanaf die kern onttrek word om die oppervlakte te stabiliseer.

Indien die Mulliken-atoomlading van die rand-atome (D) van die NiCo₁₀, NiCr₁₀ en NiMn₁₀ met mekaar vergelyk word, is die tendens NiCr₁₀>NiCo>NiMn. Hierdie tendens stem ooreen met die tendens van die kontakoppervlak van die bimetaal-nanodeeltjies waar, in stygende volgorde, die grootte van die kontakoppervlak NiCr<NiCo<NiMn is. Hieruit kan afgelei word dat hoe groter die kontakoppervlak van die bimetaal-nanodeeltjie is, hoe meer negatief sal die Mulliken-atoomlading wees. Dit is wat ons verwag aangesien 'n groter kontakoppervlak minder afstoting tussen die atome sal veroorsaak en dus sal meer elektrone vanaf die kern onttrek word vir stabilisasie van die oppervlakte.

Indien die Mulliken-atoomlading van die middelste-atome (E) met mekaar vergelyk word, is dit duidelik dat NiCo, NiCr en NiMn se Mulliken-atoomlading minder negatief as die Ni-nanodeeltjie is. Dit is omdat Co, Cr en Mn se d-orbitale minder elektrone as Ni se d-orbitaal het. Dus sal die kern-atome wat uit Co-, Cr- en Mn-atome bestaan van die elektrone onttrek vanaf Ni-atome wat op die middelste posisie van die nanodeeltjie is, om sodoende die oppervlak van die kern van die bimetaal-nanodeeltjie te stabiliseer.

4.3.3.2.3 HGMO-LOMO-energiegaping

Die HGMO-LOMO-energiegaping help om die stabiliteit van nanodeeltjies te voorspel. In Tabel 4-15 tot Tabel 4-18 word die HGMO-LOMO-energiegaping van die bimetaal-nanodeeltjies weergegee.

Die HGMO-LOMO-energiegaping van die verskillende NiCo-nanodeeltjies is in Tabel 4-15 saamgevat.

Tabel 4-15: Berekende HGMO-LOMO-energiegaping van Ni-, Pt-, en NiCo-nanodeeltjies

	E_{HGMO} (eV)	E_{LOMO} (eV)	$ \Delta E_{\text{HGMO-LOMO}} $ (eV)
Ni	-5.235	-5.223	0.012
NiCo10	-5.431	-5.212	0.219
NiCo7	-5.506	-5.252	0.254
NiCo4	-5.505	-5.249	0.256
NiCo8	-5.543	-5.255	0.288
NiCo6	-5.545	-5.227	0.318
NiCo5	-5.532	-5.175	0.357
NiCo9	-6.971	-6.599	0.372
NiCo2	-5.528	-5.154	0.374
Pt	-4.829	-4.405	0.424
NiCo1	-5.587	-5.160	0.427
NiCo3	-7.226	-6.705	0.521

Indien die HGMO-LOMO-energiegaping van NiCo-nanodeeltjies met die HGMO-LOMO-energiegaping van Ni-nanodeeltjie en Pt-nanodeeltjie vergelyk word, kan waargeneem word dat suiwer Ni-nanodeeltjie die onstabielste is, dus sal Co as sekondêre metaal in enige konfigurasie die Ni-nanodeeltjie stabiliseer. Dit is wat ons verwag, aangesien die HGMO-LOMO-energiegaping van die monometaal-nanodeeltjies in Hoofstuk 3 (3.3.3.2.2) getoon het dat Co-nanodeeltjie se HGMO-LOMO-energiegaping baie groter as die Ni-nanodeeltjie is. NiCo1 en NiCo3 se HGMO-LOMO-energiegaping is groter as die Pt-nanodeeltjie se HGMO-LOMO-energiegaping. Dus, alhoewel NiCo1 en NiCo3 meer stabiel as die Pt-nanodeeltjies is, sal hul katalitiese aktiwiteit laer wees. NiCo2 se HGMO-LOMO-energiegaping is die naaste aan die Pt-nanodeeltjie. Dus is die

NiCo₂-nanodeeltjie die beste moontlike opsie as 'n moontlike katalisator vir die WVR in terme van stabiliteit van die oppervlakte.

Die HGMO-LOMO-energiegaping van die verskillende NiCr-nanodeeltjies is saamgevat in Tabel 4-16.

Tabel 4-16: Berekende HGMO-LOMO-energiegaping van Ni-, Pt-, en NiCr-nanodeeltjies

	E_{HGMO} (eV)	E_{LOMO} (eV)	$ \Delta E_{\text{HGMO-LOMO}} $ (eV)
Ni	-5.235	-5.223	0.012
NiCr2	-5.587	-5.573	0.014
NiCr1	-5.609	-5.590	0.019
NiCr7	-5.655	-5.636	0.019
NiCr9	-5.591	-5.570	0.021
NiCr3	-5.629	-5.600	0.029
NiCr8	-5.600	-5.560	0.040
NiCr4	-5.650	-5.608	0.042
NiCr5	-5.618	-5.574	0.044
NiCr10	-5.695	-5.622	0.073
NiCr6	-5.700	-5.592	0.108
Pt	-4.829	-4.405	0.424

Alhoewel die HGMO-LOMO-energiegaping van die NiCr-nanodeeltjies groter as die Ni-nanodeeltjies is, is die gaping steeds baie kleiner as vir die Pt-nanodeeltjie. Dit beteken dat NiCr-nanodeeltjies baie onstabiel is. Dit is wat ons verwag, aangesien die HGMO-LOMO-energiegaping van die monometaal-nanodeeltjies (Hoofstuk 3 (3.3.3.2.2)) gewys het dat Ni-nanodeeltjie en Cr-nanodeeltjie baie onstabiel is. Omdat NiCr-nanodeeltjies se HGMO-LOMO-energiegaping soveel kleiner as die Pt-nanodeeltjie is, is nie een van die NiCr-nanodeeltjies 'n opsie as moontlike WVR katalisator nie.

Die HGMO-LOMO-energiegaping van die verskillende NiMn-nanodeeltjies is saamgevat in Tabel 4-17.

As die HGMO-LOMO-energiegaping van die NiMn-nanodeeltjies vergelyk word, is dit duidelik dat nie een van die nanodeeltjies 'n moontlike opsie as WVR katalisator is nie, aangesien die NiMn-nanodeeltjies se HGMO-LOMO-energiegaping baie kleiner as die Pt-nanodeeltjie is en dus is die NiMn-nanodeeltjies baie meer onstabiel as die Pt-nanodeeltjie. NiMn₂, NiMn₄, NiMn₁ en NiMn₉ se HGMO-LOMO-energiegaping is kleiner as die Ni-nanodeeltjie en dus is die vier NiMn-nanodeeltjies meer onstabiel as die Ni-nanodeeltjie. Dit is wat verwag word vanuit die resultate verkry in Hoofstuk 3 (3.3.3.2.2), omdat Ni- en Mn-nanodeeltjies se HGMO-LOMO-energiegaping baie laer as die HGMO-LOMO-energiegaping van die ander monometaal-nanodeeltjies is.

Tabel 4-17: Berekende HGMO-LOMO-energiegaping van Ni-, Pt-, en NiMn-nanodeeltjies

	E_{HGMO} (eV)	E_{LOMO} (eV)	$ \Delta E_{\text{HGMO-LOMO}} $ (eV)
NiMn2	-5.792	-5.785	0.007
NiMn4	-5.821	-5.813	0.008
NiMn1	-6.057	-6.047	0.010
NiMn9	-6.032	-6.020	0.012
Ni	-5.235	-5.223	0.012
NiMn7	-5.830	-5.816	0.014
NiMn8	-5.807	-5.790	0.017
NiMn5	-5.831	-5.810	0.021
NiMn3	-5.810	-5.788	0.022
NiMn6	-5.819	-5.797	0.022
NiMn10	-5.869	-5.841	0.028
Pt	-4.829	-4.405	0.424

Die HGMO-LOMO-energiegaping van die verskillende NiZn-nanodeeltjies is saamgevat in Tabel 4-18.

Tabel 4-18: Berekende HGMO-LOMO-energiegaping van Ni-, Pt-, en NiZn-nanodeeltjies

	E_{HGMO} (eV)	E_{LOMO} (eV)	$ \Delta E_{\text{HGMO-LOMO}} $ (eV)
Ni	-5.235	-5.223	0.012
NiZn9	-5.170	-5.110	0.060
NiZn2	-5.237	-5.164	0.073
NiZn1	-5.179	-5.088	0.091
NiZn8	-5.294	-5.150	0.144
NiZn6	-5.293	-5.147	0.146
NiZn4	-5.200	-5.040	0.160
NiZn3	-5.353	-5.172	0.181
NiZn5	-5.346	-5.159	0.187
NiZn10	-5.320	-5.053	0.267
NiZn7	-5.251	-4.841	0.410
Pt	-4.829	-4.405	0.424

Indien daar na die HGMO-LOMO-energiegaping van die NiZn-nanodeeltjies gekyk word, is dit duidelik dat al die bimetaal-nanodeeltjies stabiel as die Ni-nanodeeltjie is. Dit is wat ons verwag, aangesien die Zn-nanodeeltjie se HGMO-LOMO-energiegaping baie groter as vir die Ni-nanodeeltjie is. NiZn9, NiZn2 en NiZn1 se HGMO-LOMO-energiegaping is egter steeds baie kleiner as vir die Pt-nanodeeltjie en is dus nie 'n opsie as moontlike WVR katalisator nie. NiZn7 se HGMO-LOMO-energiegaping is die naaste aan die Pt-nanodeeltjie, en dus is NiZn7 se stabiliteit die naaste aan die Pt-nanodeeltjie sin. Dit beteken die beste NiZn-nanodeeltjie wat moontlik as 'n WVR katalisator gebruik word in terme van stabiliteit is NiZn7.

4.4 Gevolgtrekking

Die vergelyking tussen die strukturele eienskappe het getoon dat die Pt-nanodeeltjie se kontakoppervlak groter as die Ni-nanodeeltjie is, aangesien die Pt-nanodeeltjie se oppervlakte-tot-volume-verhouding 8.87% kleiner as die Ni-nanodeeltjie is. Dus kan die afleiding gemaak word dat Ni-nanodeeltjie se kontakoppervlak met 'n sekondêre metaal verhoog moet word.

'n Vergelyking van die strukturele eienskappe van die bimetaal-nanodeeltjies het getoon dat slegs NiCr8 en die kern-skil-nanodeeltjies (NiCo10, NiCr10 en NiMn10, NiZn10) waarvan die kern uit die sekondêre metaal bestaan se kontakoppervlak groter as die suiwer Ni-nanodeeltjie is. Nie een van die bimetaal-nanodeeltjies se kontakoppervlaktes is egter groter as die Pt-nanodeeltjie se kontakoppervlak nie.

Die afleiding kan dus gemaak word dat alhoewel die oppervlakte-tot-volume-verhouding van die kern-skil-nanodeeltjies (NiCo10, NiCr10 en NiMn10) op hoër katalitiese aktiwiteit as die suiwer Ni-nanodeeltjie wys, die katalitiese aktiwiteit steeds laer as vir die Pt-nanodeeltjie sal wees.

Uit die Fukui-funksie van Ni- en Pt-nanodeeltjies is dit duidelik dat die waarskynlikheid vir koördinasie met 'n nukleofiel groter vir die Pt-nanodeeltjie as die Ni-nanodeeltjie is. Die Fukui-funksie het ook getoon dat koördinasie met 'n nukleofiel op die hoek-atome sal plaasvind. Dus is die risiko van die Pt-nanodeeltjie om vergiftig te word deur adsorpsie van OH-groep groter as vir die Ni-nanodeeltjie is. Dus sal 'n sekondêre metaal by die Ni-nanodeeltjie gevoeg moet word om die waarskynlikheid van koördinasie met 'n nukleofiel te verlaag.

Die Fukui-funksie van die bimetaal-nanodeeltjies het getoon dat die bimetaal-nanodeeltjies met die grootste waarskynlikheid vir koördinasie van 'n nukleofiel naaste aan die Pt-nanodeeltjie, NiCo5, NiCr6, NiMn4 en NiZn5 is. Bimetaal-nanodeeltjies waarvan die waarskynlikheid vir koördinasie van 'n nukleofiel tussen die waarskynlikheid van die Ni- en Pt-nanodeeltjies lê, is NiCo1-NiCo8, NiCo10, NiCr4, NiCr8, NiCr6, NiMn4, NiZn1, NiZn3 en NiZn10. Die Fukui-funksie het ook getoon dat koördinasie van 'n nukleofiel op die hoek-atome van die bogenoemde bimetaal-nanodeeltjies slegs by NiCo5, NiCr8 en NiCr6 moontlik is. Enige van die bogenoemde bimetaal-nanodeeltjies is dus 'n moontlike opsie as 'n WVR-katalisator omdat hulle almal se Ni-nanodeeltjie se waarskynlikheid van koördinasie met 'n nukleofiel verhoog en nader aan die waarskynlikheid van die Pt-nanodeeltjie bring.

Alhoewel daar nog geen tendens vir die invloed van die atoomverspreiding op die nukleofiliese Fukui-funksie waargeneem is nie, is dit duidelik dat die sekondêre metaal bydra tot die verhoging van die waarskynlikheid van vergiftiging van die bimetaal-nanodeeltjies.

Die Mulliken-atoomlading van die Ni- en Pt-nanodeeltjies het teenoorgestelde tendense. Die Ni-nanodeeltjie se oppervlak-atome onttrek elektrone vanaf die kern om die oppervlakte te stabiliseer deur toename in die vulling van die d-orbitale. By die Pt-nanodeeltjie is dit die teenoorgestelde wat plaasvind; dus word die kern-atome se d-orbitale volledig gevul.

Indien die verskillende posisies se atome van die bimetaal-nanodeeltjies met mekaar vergelyk word, is dit duidelik dat die Mulliken-atoomladings van al die kombinasies dieselfde tendens as die Ni-nanodeeltjie volg. In al die gevalle is die kern-atome (A) meer positief as in die Ni-nanodeeltjie, terwyl die binneste atome (B) se Mulliken-atoomladings baie soortgelyk aan die binneste atome van die Ni-nanodeeltjie is. Die hoek-atome (C) van die NiCo-nanodeeltjies en die Ni-nanodeeltjies is die mees negatiewe area op die nanodeeltjie en die rand-atome (D) se Mulliken-atoomlading stem goed ooreen met die van Ni-nanodeeltjie. Daar is ook 'n minimale verskil in die Mulliken-atoomlading van middelste-atome (E) vir die bimetaal-nanodeeltjies sowel as die Ni-nanodeeltjie.

NiM7 en NiM9 (M = Co, Cr, Mn en Zn) se kern-atoom (A) is meer positief as die res van die nanodeeltjies vir daardie kombinasie. Dit is as gevolg van die feit dat kern-atoom 'n Ni-atoom is, terwyl die kern-atoom van die res 'n sekondêre-metaal-atoom is. Ten einde 'n verklaring te kry vir hierdie waarneming sal verdere ondersoek gedoen moet word waar daar gekyk word na watter atoom, Ni of sekondêre metaal-atoom, op watter posisie (A-E) is.

Die Mulliken-atoomlading van NiZn10 het ook getoon dat die byvoeging van Zn-atome by Ni-nanodeeltjie tot gevolg het dat die oppervlak van die nanodeeltjie meer positief word as suiwer Ni-nanodeeltjies. Die vergelyking tussen die kontakoppervlak en die Mulliken-atoomlading van NiCo10, NiCr10 en NiMn10 het getoon dat hoe groter die kontakoppervlak is, hoe meer negatief die Mulliken-atoomlading sal wees. Verder het die rand-atome (D) van NiCo10, NiCr10 en NiMn10 getoon dat hoe meer negatief die Mulliken-atoomlading is, hoe groter die oppervlak van die nanodeeltjie sal wees, sowel as dat die kern-atome van hierdie nanodeeltjies elektrone vanaf die middelste atome (E) onttrek vir stabilisasie van die kern-atome.

Die HGMO-LOMO-energiegaping van Pt-nanodeeltjie het getoon dat die Pt-nanodeeltjie baie meer stabiel as die Ni-nanodeeltjie is. Die bimetaal-nanodeeltjies se HGMO-LOMO-energiegaping het getoon dat al die nanodeeltjies stabiel is as Ni-nanodeeltjie. Dit is wat verwag word, aangesien al vier sekondêre monometaal-nanodeeltjies se HGMO-LOMO-energiegaping groter is, en dus meer stabiel is as Ni-nanodeeltjie. Uit die HGMO-LOMO-energiegaping is dit duidelik dat slegs NiCo- en NiZn-nanodeeltjies moontlikhede is as 'n WVR-katalisator. NiCo2 en NiZn7 is die nanodeeltjies met die hoogste waarskynlikheid om as WVR-katalisator op te tree, in terme van stabiliteit.

Ten slotte, as die strukturele en elektroniese eienskappe wat in hierdie studie bereken is, in ag geneem word, is dit duidelik dat NiCo₁₀, NiCo₅, NiZn₁₀ en NiZn₅ moontlik as WVR-katalisators kan optree.

4.5 Verwysings

1. Wang, S.; Lu, A.; Zhong, C. J., Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Conver* 2021, 8 (1), 4.
2. Botha, L. M.; Ungerer, M. J.; van Sittert, C. G., Catalytic dissociation of a water molecule on the (1 1 1) surfaces of Pt_{0.5}Ni_{0.5} bimetal: Density functional theory (DFT) study. *Applied Surface Science* 2022, 602, 154238.
3. Greeley, J.; Jaramillo, T. F.; Bonde, J.; Chorkendorff, I. B.; Norskov, J. K., Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. *Nat Mater* 2006, 5 (11), 909-13.
4. Gong, M.; Dai, H. J., A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts. *Nano Research* 2015, 8 (1), 23-39.
5. Bhandari, R.; Trudewind, C. A.; Zapp, P., Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis—a review. *Journal of cleaner production* 2014, 85, 151-163.
6. Lasia, A., Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019, 44 (36), 19484-19518.
7. Gong, M.; Wang, D. Y.; Chen, C. C.; Hwang, B. J.; Dai, H. J., A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Research* 2016, 9 (1), 28-46.
8. Suntivich, J.; May, K. J.; Gasteiger, H. A.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y., A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. *Science* 2011, 334 (6061), 1383-5.
9. Frühberger, B.; Eng, J.; Chen, J., Observation of anomalous reactivities of Ni/Pt (111) bimetallic surfaces. *Catalysis Letters* 1997, 45 (1), 85-92.
10. Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L., Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem Rev* 2008, 108 (3), 845-910.
11. Liu, X. W.; Wang, D. S.; Li, Y. D., Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures. *Nano Today* 2012, 7 (5), 448-466.
12. Aslan, M., Bimetallic AuM (M= Ni and Ag) clusters/nanoparticles and their extended (111) surfaces for NO₂ adsorption: A computational material study. *Materials Today Communications* 2021, 26, 101821.
13. Zaleska-Medynska, A.; Marchelek, M.; Diak, M.; Grabowska, E., Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Adv Colloid Interface Sci* 2016, 229, 80-107.
14. Kaatz, F. H.; Bultheel, A., Magic mathematical relationships for nanoclusters. *Nanoscale research letters* 2019, 14 (1), 1-12.
15. Grau-Crespo, R.; Hamad, S.; Catlow, C. R. A.; de Leeuw, N. H., Symmetry-adapted configurational modelling of fractional site occupancy in solids. *Journal of Physics-Condensed Matter* 2007, 19 (25).
16. Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C., First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift Fur Kristallographie* 2005, 220 (5-6), 567-570.
17. BIOVIA, D. S., Material Studio, 2020. 2020.
18. Delley, B., An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of chemical physics* 1990, 92 (1), 508-517.
19. Delley, B., From molecules to solids with the DMol 3 approach. *The Journal of chemical physics* 2000, 113 (18), 7756-7764.
20. Hammer, B.; Hansen, L. B.; Norskov, J. K., Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical Review B* 1999, 59 (11), 7413-7421.
21. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 1996, 77 (18), 3865-3868.

22. Tkatchenko, A.; Scheffler, M., Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Phys Rev Lett* 2009, 102 (7), 073005.
23. Chen, X.; Yuan, C.; Wong, C. K.; Zhang, G., Molecular modeling of temperature dependence of solubility parameters for amorphous polymers. *J Mol Model* 2012, 18 (6), 2333-41.
24. Ewald, P. P., Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. 1921, 369, 253-287.
25. Studio, D., 2.5 Guide, Accelrys Inc., San Diego, 2009. 2009.
26. Winter, M. WebElements. <https://www.webelements.com>.
27. Griffith, J.; Orgel, L., Ligand-field theory. *Quarterly Reviews, Chemical Society* 1957, 11 (4), 381-393.
28. Pucci, R.; Angilella, G., Density functional theory, chemical reactivity, and the Fukui functions. *Foundations of Chemistry* 2022, 24 (1), 59-71.

Hoofstuk 5 Evaluering en Aanbevelings

In hierdie hoofstuk word die bevindings van die studie geëvalueer. Aan die hand van die evaluasie word aanbevelings gemaak en toekomstige ondersoeke geïdentifiseer.

5.1	Inleiding.....	95
5.2	Evaluering	96
5.2.1	Model ontwikkeling	96
5.2.2	Bimetaal-nanodeeltjies	97
5.3	Aanbevelings	98
5.4	Verwysings.....	100

5.1 Inleiding

Alhoewel 'n gevolgtrekking binne elke hoofstuk aangebied is, is dit die doel van hierdie hoofstuk om die kern bevindings wat tydens die studie verkry is, op te som, te interpreteer en te evalueer sodat aanbevelings vir toekomstige werk gemaak kan word. Die suksesse en tekortkominge van hierdie studie sal bespreek word deur die gevolgtrekkings wat behaal is, te evalueer in vergelyking met die doelwitte gestel in Hoofstuk 1.

Volgens Hoofstuk 1 was die doel van hierdie studie die ontwikkeling en evaluering van 'n model vir die ondersoek van Ni-bevattende nanodeeltjies as katalisators vir elektrochemiese watersplying. Om hierdie doel te bereik, is verskeie doelwitte geïdentifiseer (Hoofstuk 1 (1.3)):

- Konstruksie en optimisering van suiwer uitgebreide strukture van Ni, Cr, Mn, Co en Zn met behulp van die “Cambridge Serial Total Energy Package” (CASTEP)¹;
- konstruksie van monometaal-nanodeeltjies (M_{55}) vanaf die geoptimeerde uitgebreide strukture van Ni, Cr, Mn, Co en Zn, en optimisering van die nanodeeltjies met behulp van CASTEP¹;
- bepaling van die strukturele en elektroniese eienskappe van die monometaal-nanodeeltjies met behulp van 'n energieberekening binne CASTEP¹ en DMol^{3 2-3} van Material Studio-sagteware⁴;
- konstruksie van unieke uitgebreide NiM-bimetaalstrukture ($M = \text{Cr, Mn, Co en Zn}$) met behulp van die “Site Occupation Disorder” (SOD)-program⁵;
- identifisering van die mees stabiele uitgebreide NiM-bimetaalstrukture ($M = \text{Cr, Mn, Co en Zn}$) deur die vergelyking van die elektroniese energie van die onderskeie NiM-bimetaalstrukture soos verkry uit 'n energieberekening met behulp van CASTEP¹;
- optimisering van die mees stabiele uitgebreide NiM-bimetaalstrukture ($M = \text{Cr, Mn, Co en Zn}$) met behulp van CASTEP¹;
- konstruksie van bimetaal-nanodeeltjies ($(\text{NiM})_{55}$) vanaf die mees stabiele uitgebreide NiM-bimetaalstrukture ($M = \text{Cr, Mn, Co en Zn}$) en optimisering van die bimetaal-nanodeeltjies met behulp van CASTEP¹;
- bepaling van die strukturele en elektroniese eienskappe van die bimetaal-nanodeeltjies met behulp van 'n energieberekening binne DMol³²⁻³ ;
- ondersoek watter van die sekondêre metale (Co, Cr, Mn en Zn) die stabiliteit en aktiwiteit van Ni-nanodeeltjie kan verbeter in terme van die strukturele en elektroniese eienskappe.

Die volgende afdelings sal demonstreer dat die bogenoemde doelwitte suksesvol bereik is (Afdeling 5.2: Evaluering) en moontlike areas van verbetering sal bespreek word (Afdeling 5.3: Aanbevelings).

5.2 Evaluering

By die aanvang van hierdie studie is 'n omvattende literatuurstudie uitgevoer, wat saamgevat is in Hoofstuk 2 van hierdie verhandeling. Die doel van die literatuurstudie was tweeledig, naamlik die ontwikkeling van 'n deurgronde kennis van die navorsingsveld en die begrip van die verwante berekeningsmodelle. Die kennis wat in die literatuurstudie opgedoen is, is gebruik om in Hoofstuk 3 'n berekeningsmodel vir die ondersoek van strukturele en elektroniese eienskappe van nanodeeltjies te ontwikkel. Die berekeningsmodel is gevalideer teenoor literatuurdata. Die gevalideerde berekeningsmodel is gebruik om die strukturele en elektroniese eienskappe van die bimetaal-nanodeeltjies te bepaal (Hoofstuk 4).

5.2.1 Model ontwikkeling

'n Gevalideerde berekeningsmodel is binne die CASTEP-module¹ wat deel is van die Material Studio-sagteware⁴ ontwikkel. Die model was suksesvol vir die optimisering van die uitgebreide strukture sowel as die nanodeeltjies. 'n Opsomming van die optimum stellings vir die gevalideerde model word in Tabel 5-1 gegee.

Tabel 5-1: Opsomming van die optimum stellings vir die gevalideerde model

	Uitgebreide struktuur- optimisering	Nanodeeltjie- optimisering	Nanodeeltjie- energieberekening
Module binne Material Studio	CASTEP ¹	CASTEP ¹	DMol ^{3 2-3}
Supersel-grootte	2×2×2	-	-
Hoeveelheid atome	32	55	55
Periodiese sisteem	Ja	Ja	Nee
Funksionaal	PBE/AGB ⁶⁻⁷	PBE/AGB ⁶⁻⁷	PBE/AGB ⁶⁻⁷
Verspreidingskorreksie	DFT-TS ⁸	DFT-TS ⁸	DFT-TS ⁸
Basisstel	-	-	DNP
Pseudo-potensiaal	Ultrasag Koelling- Harmon OTFG pseudopotensiaal	Ultrasag Koelling- Harmon OTFG pseudopotensiaal	-
Energie-afsnijwaarde	400 eV	400 eV	-
k-puntrooster	9×9×9	1×1×1 (gamma)	1×1×1 (gamma)
Smeerwaarde	-	-	2.45 eV

Die ontwikkelde model is gebruik om drie verskillende strukturele eienskappe vir die nanodeeltjies te bepaal, naamlik volume, oppervlakte en oppervlakte-tot-volume-verhouding. Die elektroniese eienskappe wat bereken is, is nukleofiliese Fukui-funksie ($f(+)$), Mulliken-atoomlading en HOMO-LUMO-energiegaping. Die resultate het getoon dat Zn-, Mn-, Co- en Cr-nanodeeltjies almal meer stabiel maar minder reaktief as die Ni-nanodeeltjie is.

5.2.2 Bimetaal-nanodeeltjies

Unieke bimetaal uitgebreide strukture is met behulp van SOD⁵ gebou. Daar is 153 unieke konfigurasies per bimetaal kombinasie verkry. Ses stabiele uitgebreide strukture vir elke bimetaal-kombinasie (NiCo, NiCr, NiMn en NiZn) is geïdentifiseer deur 'n energieberekening binne CASTEP¹ uit te voer. Uit elk van die geoptimeerde uitgebreide strukture is 'n nanodeeltjie van 55 atome gesny en geoptimeer. Daar is ook twee kern-skil-nanodeeltjies gebou en geoptimeer, een waarvan die kern-atome uit Ni-atome bestaan en een waar die kern-atome uit die sekondêre metaal bestaan. Laastens is daar 'n nanodeeltjie gebou waarvan die kern- en hoek-atome uit Ni-atome bestaan, sowel as een waar die kern- en hoek-atome uit die sekondêre metaal bestaan. Daar is dus 10 nanodeeltjies vir elk van die bimetaal-kombinasies gebou en geoptimeer. Na die optimisering is die strukturele en elektroniese eienskappe bereken.

Die strukturele eienskappe van die bimetaal-nanodeeltjies het getoon dat slegs die kern-skil-nanodeeltjies waarvan die kern uit die sekondêre metaal bestaan (NiM10) se kontakoppervlak groter as die Ni-nanodeeltjie s'n is, maar steeds kleiner as die Pt-nanodeeltjie s'n. Dus sal die katalitiese aktiwiteit van die NiM10-nanodeeltjies groter as Ni-nanodeeltjie wees, maar steeds laer as die Pt-nanodeeltjie.

Die Fukui-funksie van die bimetaal-nanodeeltjies het getoon dat die volgende nanodeeltjies se waarskynlikheid vir koördinasie met 'n nukleofiel verhoog is: NiCo1-8, NiCo10, NiCr4, NiCr6, NiCr8, NiMn4, NiZn1, NiZn3, NiZn5 en NiZn10. Dus is die waarskynlikheid van die bimetaal-nanodeeltjie om deur OH-groep vergiftig te word, groter as by die Ni-nanodeeltjie. Die Fukui-funksie het aangetoon dat koördinasie met 'n nukleofiel op die hoek-atome vir die Pt-nanodeeltjie sal plaasvind. Uit die bogenoemde lys van bimetaal-nanodeeltjies sal koördinasie slegs op die hoek-atome van NiCo5, NiCr6 en NiCr6 plaasvind.

Die Fukui-funksie het geen tendens vir die invloed van die atoomverspreiding op die nukleofiliese Fukui-funksie getoon nie; dit is egter duidelik dat die sekondêre metaal bydra tot die verhoging van die waarskynlikheid van vergiftiging van die bimetaal-nanodeeltjies.

Die Mulliken-atoomladingtendens van die Ni- en Pt-nanodeeltjie is teenoorgesteldes. Al die bimetaal-nanodeeltjies het dieselfde tendens as die Ni-nanodeeltjie, naamlik die Mulliken-

atoomlading van die kern-atoom (A) en die binne-atome (B) is positief, terwyl die oppervlak-atome (C-E) negatief is (Sien Figuur 3-4 vir notasie). Die kern-atoom (A) van die bimetaal-nanodeeltjies is meer positief indien die atoom 'n Ni-atoom is as wanneer die atoom 'n sekondêre metaalatoom is. Die Mulliken-atoomlading het ook getoon dat die posisie waarheen die Ni-atome elektrone vanaf die kern onttrek, van die sekondêre metaal afhang.

Die HGMO-LOMO-energiegaping het getoon dat al die bimetaal-nanodeeltjies stabiel as die Ni-nanodeeltjie is. Die HGMO-LOMO-energiegaping het ook getoon dat slegs NiCo en NiZn-nanodeeltjies moontlikhede as katalisator vir die alkaliese WVR is.

Ten slotte het die strukturele en elektroniese eienskappe getoon dat die volgende bimetaal-nanodeeltjies moontlikhede as WVR-katalisator is, i.e. NiCo₁₀, NiCo₅, NiZn₁₀ en NiZn₅.

Dus, om saam te vat, al nege die doelwitte wat aan die begin van die studie uiteengesit is, is bereik. Met hierdie studie is dit duidelik dat 'n sekondêre metaal gebruik kan word om die katalitiese aktiwiteit en stabiliteit van Ni te verhoog. Verder kan hierdie studie gesien word as 'n maatstaf vir die ondersoek van bimetaal-nanodeeltjies se strukturele en elektroniese eienskappe. Met dit in gedagte bevat die volgende afdeling aanbevelings wat oorweeg moet word vir die verbetering van toekomstige werk.

5.3 Aanbevelings

Alhoewel die doel en doelwitte van hierdie studie bereik is, het verskeie beperkings en geleenthede vir verdere navorsing met betrekking tot die rekenaaromatige studie van bimetaal-nanodeeltjies tydens hierdie studie duidelik geword.

- In die studie is k-puntroosters van 1×1×1 en 3×3×3 vir die Ni-nanodeeltjie in Hoofstuk 3 ondersoek. Omdat digter k-puntroosters beter elektroniese eienskappe gee, moet 'n groter k-puntrooster-reeks vir Ni-nanodeeltjies ondersoek word.
- In hierdie studie is die nanodeeltjies tot 55 atoom sferiese deeltjies beperk. 'n Uitbreiding van die grootte en vorms van die nanodeeltjies sal 'n meer volledige beeld van die invloed van grootte en vorm van nanodeeltjies bydra.
- Aan die begin van die studie is 'n aanname gemaak dat al die metale se towergetalle dieselfde sal wees. Daar is egter gevind dat Zn-nanodeeltjie se towergetal van die Ni-nanodeeltjie verskil. Dus moet die verskillende towergetalle van die nanodeeltjies verder ondersoek word.
- Tydens die studie is slegs 1:1-verhoudings vir die bimetaal-uitgebreide strukture ondersoek; daar moet egter na verskillende konsentrasies gekyk word en dus sal

verskillende verhoudings bv. 1:3- en 3:1-verhoudings ondersoek moet word vir die bimetaal uitgebreide strukture.

- Om 'n wye verskeidenheid moontlike katalisators vir WVR te ondersoek, moet meer bimetaalkombinasies ondersoek word. Dit kan gedoen word deur ander oorgangsmetale te identifiseer en te ondersoek, byvoorbeeld NiCu, NiMo, NiRh en NiAg.
- Verder moet die invloed van H₂O-bedekking op die aktiwiteit van die Ni-bevattende bimetaal-nanodeeltjies ondersoek word.

Laastens moet die adsorpsie van al die spesies betrokke by die alkaliese waterelektrolise reaksies op die Ni-bevattende bimetaal-nanodeeltjies ondersoek word, aangesien studies getoon het dat Ni as katalisator vir WVR in alkaliese medium moontlik Pt kan vervang indien die katalitiese aktiwiteit en stabiliteit van Ni verhoog kan word.

5.4 Verwysings

1. Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C., First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift Fur Kristallographie* 2005, 220 (5-6), 567-570.
2. Delley, B., An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of chemical physics* 1990, 92 (1), 508-517.
3. Delley, B., From molecules to solids with the DMol 3 approach. *The Journal of chemical physics* 2000, 113 (18), 7756-7764.
4. BIOVIA, D. S., Material Studio, 2020. 2020.
5. Grau-Crespo, R.; Hamad, S.; Catlow, C. R. A.; de Leeuw, N. H., Symmetry-adapted configurational modelling of fractional site occupancy in solids. *Journal of Physics-Condensed Matter* 2007, 19 (25).
6. Hammer, B.; Hansen, L. B.; Norskov, J. K., Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical Review B* 1999, 59 (11), 7413-7421.
7. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 1996, 77 (18), 3865-3868.
8. Tkatchenko, A.; Scheffler, M., Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Phys Rev Lett* 2009, 102 (7), 073005.

Hoofstuk 6 Bylae

Hierdie bylae is 'n versameling van fraksionele koördinate van die belangrikste strukture in die studie. Bylaag A is die fraksionele koördinate van die monometaal uitgebreide strukture, waarna die fraksionele koördinate van die monometaal-nanodeeltjies in Bylaag B volg. Laastens in Bylaag C word die fraksionele koördinate sowel as 'n voorstelling van die atoomverspreiding van die bimetaal-nanodeeltjies gegee.

6.1	Bylaag A: Fraksionele koördinate van die monometaal uitgebreide strukture .	102
6.2	Bylaag B: Fraksionele koördinate van die monometaal-nanodeeltjies.....	106
6.3	Bylaag C: Fraksionele koördinate en voorstelling van die bimetaal-nanodeeltjies.....	114
6.3.1	NiCo-nanodeeltjies	114
6.3.2	NiCr-nanodeeltjies	127
6.3.3	NiMn-nanodeeltjies	140
6.3.4	NiZn-nanodeeltjies.....	153

6.1 Bylaag A: Fraksionele koördinate van die monometaal uitgebreide strukture

Die fraksionele koördinate van die geoptimiseerde monometaal uitgebreide strukture word gegee in Tabel A-1 tot Tabel A-6.

Tabel A-1: Die fraksionele koördinate van die geoptimiseerde Pt uitgebreide struktuur

		x	y	z
Pt	1	-0.000002	-0.000001	0.000003
Pt	2	-0.000001	0.250000	0.249997
Pt	3	0.250003	0.000003	0.250002
Pt	4	0.250003	0.250000	0.000005
Pt	5	0.500002	0.000002	0.000000
Pt	6	0.500001	0.249997	0.249999
Pt	7	0.749997	0.000002	0.250001
Pt	8	0.749997	0.250002	0.000004
Pt	9	-0.000004	0.500001	0.000003
Pt	10	-0.000002	0.750000	0.250000
Pt	11	0.250000	0.499997	0.249998
Pt	12	0.250000	0.750000	-0.000001
Pt	13	0.500004	0.499998	0.000000
Pt	14	0.500002	0.750003	0.250002
Pt	15	0.750000	0.499998	0.249997
Pt	16	0.750000	0.749998	-0.000002
Pt	17	-0.000000	-0.000004	0.499997
Pt	18	-0.000002	0.250000	0.750003
Pt	19	0.250006	-0.000004	0.749998
Pt	20	0.250005	0.249996	0.499995
Pt	21	0.500000	-0.000001	0.500000
Pt	22	0.500002	0.249998	0.750001
Pt	23	0.749994	-0.000004	0.749999
Pt	24	0.749995	0.249998	0.499996
Pt	25	-0.000002	0.500004	0.499997
Pt	26	-0.000003	0.750000	0.750000
Pt	27	0.250003	0.500004	0.750002
Pt	28	0.250002	0.750004	0.500001
Pt	29	0.500002	0.500001	0.500000
Pt	30	0.500003	0.750002	0.749998
Pt	31	0.749997	0.500004	0.750003
Pt	32	0.749998	0.750002	0.500002

Tabel A-2: Die fraksionele koördinate van die geoptimiseerde Ni uitgebreide struktuur

		x	y	z
Ni	1	-0.000004	0.000000	-0.000003
Ni	2	-0.000002	0.250002	0.250000
Ni	3	0.249998	-0.000000	0.249998
Ni	4	0.249995	0.249999	0.000000
Ni	5	0.500006	-0.000004	-0.000003
Ni	6	0.500001	0.250001	0.250000
Ni	7	0.750001	-0.000000	0.249997
Ni	8	0.750003	0.249999	-0.000003
Ni	9	-0.000001	0.500000	0.000000
Ni	10	-0.000002	0.749998	0.249999
Ni	11	0.249995	0.500003	0.250006
Ni	12	0.249999	0.750000	0.000002
Ni	13	0.500009	0.500005	-0.000003
Ni	14	0.500000	0.749999	0.250000
Ni	15	0.750002	0.500000	0.250001
Ni	16	0.750001	0.750001	-0.000006
Ni	17	-0.000004	-0.000000	0.500002
Ni	18	-0.000006	0.250001	0.750001
Ni	19	0.249998	-0.000001	0.750002
Ni	20	0.249997	0.250003	0.499998
Ni	21	0.500006	-0.000004	0.500004
Ni	22	0.500005	0.250000	0.749999
Ni	23	0.750001	-0.000003	0.750003
Ni	24	0.750002	0.250002	0.500003
Ni	25	-0.000001	0.500000	0.500001
Ni	26	-0.000008	0.749999	0.750001
Ni	27	0.249997	0.500002	0.749998
Ni	28	0.249999	0.749996	0.499998
Ni	29	0.500001	0.500002	0.499999
Ni	30	0.500008	0.750000	0.750001
Ni	31	0.750003	0.500003	0.749999
Ni	32	0.750001	0.749997	0.500005

Tabel A-3: Die fraksionele koördinate van die geoptimiseerde Co uitgebreide struktuur

		x	y	z
Co	1	0.166664	0.333337	0.124999
Co	2	0.333336	0.166663	0.375001
Co	3	0.666663	0.333336	0.124999
Co	4	0.833337	0.166664	0.375003
Co	5	0.166664	0.833337	0.125000
Co	6	0.333336	0.666664	0.375002
Co	7	0.666663	0.833336	0.125000
Co	8	0.833337	0.666664	0.375002
Co	9	0.166663	0.333336	0.625001
Co	10	0.333336	0.166663	0.874998
Co	11	0.666663	0.333336	0.625000
Co	12	0.833337	0.166664	0.874997
Co	13	0.166663	0.833336	0.625000
Co	14	0.333336	0.666663	0.874998
Co	15	0.666663	0.833336	0.625000
Co	16	0.833337	0.666664	0.874998

Tabel A-4: Die fraksionele koördinate van die geoptimiseerde Cr uitgebreide struktuur

		x	y	z
Cr	1	0.000000	0.000001	-0.000002
Cr	2	0.250000	0.250001	0.250000
Cr	3	0.500000	0.000002	-0.000002
Cr	4	0.750000	0.250001	0.250000
Cr	5	0.000000	0.499999	-0.000002
Cr	6	0.249999	0.749999	0.250000
Cr	7	0.500000	0.499998	-0.000002
Cr	8	0.750000	0.749999	0.250000
Cr	9	0.000000	0.000002	0.500002
Cr	10	0.249999	0.250001	0.750000
Cr	11	0.500000	0.000001	0.500002
Cr	12	0.750000	0.250001	0.750000
Cr	13	0.000000	0.499999	0.500002
Cr	14	0.250000	0.749999	0.750000
Cr	15	0.500000	0.499999	0.500002
Cr	16	0.750001	0.749999	0.750000

Tabel A-5: Die fraksionele koördinate van die geoptimiseerde Mn uitgebreide struktuur

		x	y	z
Mn	1	-0.000009	-0.000003	-0.000012
Mn	2	0.250003	0.249999	0.249999
Mn	3	0.500010	-0.000002	-0.000012
Mn	4	0.749998	0.249999	0.250000
Mn	5	-0.000009	0.500003	-0.000011
Mn	6	0.250002	0.750001	0.249999
Mn	7	0.500009	0.500003	-0.000012
Mn	8	0.749997	0.750001	0.249999
Mn	9	-0.000008	-0.000004	0.500011
Mn	10	0.250002	0.249999	0.750001
Mn	11	0.500009	-0.000003	0.500012
Mn	12	0.749996	0.249998	0.750001
Mn	13	-0.000008	0.500004	0.500011
Mn	14	0.250003	0.750001	0.750001
Mn	15	0.500009	0.500003	0.500012
Mn	16	0.749997	0.750002	0.750001

Tabel A-6: Die fraksionele koördinate van die geoptimiseerde Zn uitgebreide struktuur

		x	y	z
Zn	1	0.166667	0.333333	0.125000
Zn	2	0.333333	0.166667	0.375000
Zn	3	0.666667	0.333333	0.125000
Zn	4	0.833333	0.166667	0.375000
Zn	5	0.166667	0.833333	0.125000
Zn	6	0.333333	0.666667	0.375000
Zn	7	0.666667	0.833333	0.125000
Zn	8	0.833333	0.666667	0.375000
Zn	9	0.166667	0.333333	0.625000
Zn	10	0.333333	0.166667	0.875000
Zn	11	0.666667	0.333333	0.625000
Zn	12	0.833333	0.166667	0.875000
Zn	13	0.166667	0.833333	0.625000
Zn	14	0.333333	0.666667	0.875000
Zn	15	0.666667	0.833333	0.625000
Zn	16	0.833333	0.666667	0.875000

6.2 Bylaag B: Fraksionele koördinate van die monometaal-nanodeeltjies

Die fraksionele koördinate van die geoptimiseerde monometaal-nanodeeltjies word gegee in Tabel B-1 tot Tabel B-6.

Tabel B-1: Die fraksionele koördinate van die geoptimiseerde Pt-nanodeeltjie

		x	y	z
Pt	1	0.517093	0.487535	0.478625
Pt	2	0.478443	0.402412	0.520316
Pt	3	0.548359	0.395254	0.445633
Pt	4	0.576188	0.428652	0.538377
Pt	5	0.653835	0.417786	0.462322
Pt	6	0.610464	0.335692	0.504903
Pt	7	0.505992	0.432745	0.620957
Pt	8	0.537451	0.342911	0.582777
Pt	9	0.633900	0.371590	0.596802
Pt	10	0.446309	0.361382	0.425023
Pt	11	0.508379	0.307799	0.485876
Pt	12	0.579367	0.305531	0.413173
Pt	13	0.441120	0.319455	0.560989
Pt	14	0.425159	0.639650	0.452340
Pt	15	0.498168	0.632537	0.374363
Pt	16	0.527263	0.667544	0.471060
Pt	17	0.594641	0.655587	0.395865
Pt	18	0.556138	0.572770	0.436738
Pt	19	0.625379	0.566280	0.358600
Pt	20	0.655132	0.600737	0.455600
Pt	21	0.687037	0.504999	0.420840
Pt	22	0.456223	0.669970	0.543871
Pt	23	0.413648	0.588110	0.586376
Pt	24	0.486337	0.580120	0.511714
Pt	25	0.516043	0.615801	0.605015
Pt	26	0.475645	0.526782	0.648748
Pt	27	0.588234	0.613045	0.532218
Pt	28	0.545225	0.521093	0.571492
Pt	29	0.614930	0.513643	0.496465
Pt	30	0.643977	0.550143	0.589955
Pt	31	0.710337	0.538930	0.513800
Pt	32	0.676472	0.453590	0.555515
Pt	33	0.572591	0.553325	0.662091
Pt	34	0.603644	0.461133	0.633796
Pt	35	0.402071	0.603508	0.360067
Pt	36	0.358495	0.521255	0.401117

Pt	37	0.431506	0.513748	0.322898
Pt	38	0.458523	0.546165	0.418766
Pt	39	0.390668	0.424799	0.366907
Pt	40	0.528704	0.542699	0.335898
Pt	41	0.489230	0.453876	0.385760
Pt	42	0.558706	0.448858	0.308033
Pt	43	0.586976	0.480403	0.403538
Pt	44	0.654776	0.473204	0.330068
Pt	45	0.620107	0.387179	0.370082
Pt	46	0.462131	0.420979	0.294839
Pt	47	0.518108	0.359207	0.352391
Pt	48	0.380986	0.557202	0.494162
Pt	49	0.346960	0.469860	0.535615
Pt	50	0.419209	0.461070	0.460643
Pt	51	0.447411	0.494827	0.553290
Pt	52	0.380005	0.501212	0.626517
Pt	53	0.409260	0.408577	0.597911
Pt	54	0.324033	0.435094	0.442737
Pt	55	0.379452	0.373678	0.501363

Tabel B-2: Die fraksionele koördinate van die geoptimiseerde Ni-nanodeeltjie

		x	y	z
Ni	1	0.499639	0.490668	0.487560
Ni	2	0.598675	0.446611	0.578350
Ni	3	0.586612	0.580958	0.550383
Ni	4	0.484150	0.516453	0.622069
Ni	5	0.477364	0.653872	0.595011
Ni	6	0.569574	0.605141	0.686036
Ni	7	0.499187	0.380718	0.650182
Ni	8	0.583371	0.471995	0.710853
Ni	9	0.470695	0.540409	0.754351
Ni	10	0.696638	0.508749	0.505407
Ni	11	0.681090	0.538828	0.640697
Ni	12	0.660763	0.671365	0.610670
Ni	13	0.690668	0.402871	0.661242
Ni	14	0.429478	0.376222	0.287996
Ni	15	0.414957	0.508967	0.264777
Ni	16	0.318255	0.442334	0.338260
Ni	17	0.308836	0.578763	0.316606
Ni	18	0.400003	0.535093	0.399562
Ni	19	0.389658	0.669695	0.373834
Ni	20	0.290018	0.610516	0.447805
Ni	21	0.379991	0.697527	0.506561
Ni	22	0.339261	0.308797	0.360374

Ni	23	0.423628	0.264505	0.455400
Ni	24	0.412172	0.399673	0.424979
Ni	25	0.316637	0.338074	0.495819
Ni	26	0.413106	0.293401	0.586304
Ni	27	0.300156	0.473809	0.472832
Ni	28	0.399912	0.426260	0.559232
Ni	29	0.388819	0.563128	0.533116
Ni	30	0.297778	0.499184	0.610776
Ni	31	0.288436	0.633459	0.582259
Ni	32	0.379767	0.589758	0.670345
Ni	33	0.308541	0.362242	0.631332
Ni	34	0.389457	0.450417	0.695883
Ni	35	0.529156	0.439642	0.219837
Ni	36	0.620162	0.395573	0.307642
Ni	37	0.610383	0.529569	0.279550
Ni	38	0.511746	0.465780	0.352811
Ni	39	0.706204	0.485106	0.368570
Ni	40	0.499628	0.599764	0.325969
Ni	41	0.599676	0.555282	0.414369
Ni	42	0.586633	0.687451	0.385191
Ni	43	0.488167	0.624356	0.460521
Ni	44	0.479364	0.754823	0.429333
Ni	45	0.574638	0.715929	0.517649
Ni	46	0.691020	0.619477	0.339222
Ni	47	0.682487	0.643406	0.475821
Ni	48	0.520697	0.328097	0.379848
Ni	49	0.619550	0.283511	0.466207
Ni	50	0.610103	0.420006	0.441584
Ni	51	0.512501	0.356743	0.514569
Ni	52	0.520605	0.225480	0.540702
Ni	53	0.609565	0.309652	0.602178
Ni	54	0.711291	0.349016	0.391744
Ni	55	0.702402	0.370038	0.528381

Tabel B-3: Die fraksionele koördinate van die geoptimiseerde Co-nanodeeltjie

		x	y	z
Co	1	0.477598	0.488674	0.474272
Co	2	0.608526	0.516141	0.505763
Co	3	0.523000	0.479329	0.609673
Co	4	0.560650	0.382324	0.514046
Co	5	0.477374	0.343932	0.612707
Co	6	0.606545	0.377858	0.645820
Co	7	0.645995	0.421410	0.409981
Co	8	0.690953	0.411053	0.544699

Co	9	0.645862	0.285610	0.545706
Co	10	0.566836	0.611944	0.601027
Co	11	0.656280	0.511246	0.634686
Co	12	0.563261	0.477900	0.735699
Co	13	0.738937	0.534458	0.533745
Co	14	0.353201	0.600809	0.298919
Co	15	0.264346	0.562184	0.399533
Co	16	0.299110	0.466779	0.309689
Co	17	0.218017	0.432993	0.421207
Co	18	0.346867	0.460350	0.441630
Co	19	0.264441	0.421965	0.546992
Co	20	0.298890	0.331308	0.455103
Co	21	0.348490	0.319809	0.584309
Co	22	0.391652	0.505968	0.208122
Co	23	0.520236	0.533929	0.240675
Co	24	0.430972	0.497915	0.337902
Co	25	0.472164	0.403907	0.248123
Co	26	0.607153	0.433071	0.280703
Co	27	0.382686	0.365271	0.347428
Co	28	0.513609	0.392846	0.377313
Co	29	0.430435	0.354765	0.480841
Co	30	0.466134	0.263810	0.387844
Co	31	0.382065	0.224547	0.494046
Co	32	0.513822	0.248867	0.517791
Co	33	0.561971	0.302952	0.291366
Co	34	0.596394	0.292682	0.420152
Co	35	0.309202	0.691387	0.398647
Co	36	0.439978	0.719821	0.426977
Co	37	0.350101	0.685151	0.527556
Co	38	0.393897	0.592872	0.432286
Co	39	0.483941	0.710691	0.561757
Co	40	0.303834	0.556277	0.533912
Co	41	0.433621	0.584005	0.567715
Co	42	0.347322	0.544975	0.663768
Co	43	0.393003	0.450056	0.577046
Co	44	0.309482	0.410152	0.679609
Co	45	0.436521	0.444796	0.707754
Co	46	0.387859	0.679277	0.657433
Co	47	0.475813	0.577999	0.696799
Co	48	0.482493	0.629618	0.330839
Co	49	0.607389	0.662029	0.370405
Co	50	0.524800	0.621079	0.467218
Co	51	0.562909	0.527930	0.371568
Co	52	0.646021	0.567870	0.275721

Co	53	0.691544	0.555838	0.404782
Co	54	0.573265	0.753052	0.461642
Co	55	0.657182	0.645503	0.500499

Tabel B-4: Die fraksionele koördinate van die geoptimeerde Cr-nanodeeltjie

		x	y	z
Cr	1	0.518849	0.478519	0.488249
Cr	2	0.644745	0.532046	0.395008
Cr	3	0.510131	0.533377	0.354347
Cr	4	0.565114	0.605195	0.489396
Cr	5	0.418268	0.636385	0.438475
Cr	6	0.543513	0.667231	0.359952
Cr	7	0.701426	0.604541	0.531448
Cr	8	0.689268	0.668354	0.404839
Cr	9	0.573062	0.742604	0.478894
Cr	10	0.593058	0.457125	0.256571
Cr	11	0.635360	0.593094	0.260591
Cr	12	0.490201	0.595272	0.224867
Cr	13	0.774659	0.583340	0.320429
Cr	14	0.499484	0.290399	0.615433
Cr	15	0.362097	0.288318	0.583155
Cr	16	0.416014	0.373616	0.720063
Cr	17	0.277284	0.364635	0.669237
Cr	18	0.396349	0.425797	0.584329
Cr	19	0.258120	0.425306	0.532339
Cr	20	0.313206	0.509216	0.669691
Cr	21	0.309675	0.563073	0.532136
Cr	22	0.542458	0.332278	0.763716
Cr	23	0.657506	0.374662	0.666519
Cr	24	0.536790	0.418981	0.623880
Cr	25	0.575400	0.479721	0.762452
Cr	26	0.701322	0.530762	0.658694
Cr	27	0.447267	0.509922	0.719785
Cr	28	0.573567	0.552998	0.624312
Cr	29	0.440039	0.561553	0.581119
Cr	30	0.498874	0.637588	0.714990
Cr	31	0.362115	0.647144	0.668930
Cr	32	0.487669	0.689821	0.573995
Cr	33	0.638102	0.616710	0.753453
Cr	34	0.627200	0.682231	0.617007
Cr	35	0.479017	0.204421	0.500521
Cr	36	0.562615	0.268307	0.404084
Cr	37	0.416705	0.266939	0.363275
Cr	38	0.478966	0.349366	0.489483

Cr	39	0.542711	0.321026	0.260188
Cr	40	0.342699	0.343026	0.450504
Cr	41	0.466161	0.398908	0.353032
Cr	42	0.327205	0.404083	0.321567
Cr	43	0.387566	0.479761	0.449645
Cr	44	0.256866	0.532750	0.404185
Cr	45	0.374715	0.540547	0.322883
Cr	46	0.403955	0.320722	0.227175
Cr	47	0.455281	0.458352	0.217841
Cr	48	0.624665	0.310872	0.533605
Cr	49	0.730876	0.353565	0.437910
Cr	50	0.604970	0.396881	0.395658
Cr	51	0.655315	0.458459	0.531764
Cr	52	0.758863	0.414660	0.572734
Cr	53	0.773877	0.510439	0.447801
Cr	54	0.677757	0.311746	0.289781
Cr	55	0.723980	0.447986	0.301588

Tabel B-5: Die fraksionele koördinate van die geoptimiseerde Mn-nanodeeltjie

		x	y	z
Mn	1	0.532535	0.489936	0.533736
Mn	2	0.645263	0.444406	0.454648
Mn	3	0.578525	0.578589	0.432732
Mn	4	0.666364	0.556761	0.544432
Mn	5	0.588772	0.681152	0.521917
Mn	6	0.723361	0.647042	0.454608
Mn	7	0.735253	0.432940	0.578161
Mn	8	0.770983	0.522192	0.476864
Mn	9	0.801968	0.645886	0.578105
Mn	10	0.555902	0.477005	0.342642
Mn	11	0.692036	0.544918	0.363915
Mn	12	0.645354	0.690575	0.320661
Mn	13	0.746464	0.398746	0.353894
Mn	14	0.343053	0.330960	0.611478
Mn	15	0.286767	0.466641	0.601120
Mn	16	0.365331	0.433039	0.713725
Mn	17	0.297519	0.568233	0.691127
Mn	18	0.420980	0.533833	0.622394
Mn	19	0.331965	0.668307	0.578522
Mn	20	0.431831	0.635752	0.702374
Mn	21	0.477350	0.724480	0.600833
Mn	22	0.420955	0.297945	0.724661
Mn	23	0.533836	0.264004	0.645865
Mn	24	0.477683	0.399426	0.634183

Mn	25	0.566538	0.376333	0.747105
Mn	26	0.679735	0.331728	0.657041
Mn	27	0.500318	0.510954	0.725355
Mn	28	0.611248	0.467107	0.656084
Mn	29	0.554428	0.600167	0.633525
Mn	30	0.629077	0.584626	0.741055
Mn	31	0.545378	0.735309	0.713387
Mn	32	0.669781	0.680531	0.624082
Mn	33	0.702107	0.443790	0.735977
Mn	34	0.736401	0.545279	0.656750
Mn	35	0.262642	0.375957	0.510425
Mn	36	0.376098	0.320024	0.443409
Mn	37	0.319121	0.444466	0.408592
Mn	38	0.399512	0.432580	0.522435
Mn	39	0.432492	0.398811	0.330954
Mn	40	0.330837	0.555278	0.510927
Mn	41	0.443762	0.512130	0.421512
Mn	42	0.375742	0.645462	0.387516
Mn	43	0.462050	0.621911	0.511085
Mn	44	0.409576	0.768518	0.498753
Mn	45	0.521380	0.703732	0.409541
Mn	46	0.353913	0.500658	0.275954
Mn	47	0.510540	0.590715	0.297696
Mn	48	0.465940	0.286929	0.534053
Mn	49	0.578000	0.241638	0.476842
Mn	50	0.510771	0.378184	0.443791
Mn	51	0.591079	0.355279	0.555902
Mn	52	0.646284	0.208809	0.589745
Mn	53	0.713450	0.309801	0.488525
Mn	54	0.477305	0.263057	0.364692
Mn	55	0.612723	0.329949	0.375203

Tabel B-6: Die fraksionele koördinate van die geoptimiseerde Zn-nanodeeltjie

		x	y	z
Zn	1	0.545361	0.460383	0.473475
Zn	2	0.470131	0.526707	0.365216
Zn	3	0.548684	0.601007	0.470757
Zn	4	0.620063	0.522938	0.374483
Zn	5	0.678008	0.660504	0.487573
Zn	6	0.678909	0.657602	0.334969
Zn	7	0.657931	0.440869	0.261324
Zn	8	0.636556	0.579062	0.218322
Zn	9	0.758715	0.555499	0.282041
Zn	10	0.343185	0.613631	0.366170

Zn	11	0.537961	0.635734	0.309476
Zn	12	0.588698	0.738152	0.399031
Zn	13	0.527360	0.499180	0.233321
Zn	14	0.398157	0.277700	0.635520
Zn	15	0.474612	0.377987	0.704066
Zn	16	0.554212	0.273781	0.625041
Zn	17	0.545316	0.488277	0.747749
Zn	18	0.581985	0.407743	0.609669
Zn	19	0.622200	0.602764	0.727272
Zn	20	0.678643	0.477550	0.691052
Zn	21	0.715038	0.612084	0.616170
Zn	22	0.465737	0.184135	0.558286
Zn	23	0.487816	0.173977	0.423425
Zn	24	0.535375	0.325078	0.487675
Zn	25	0.599559	0.174974	0.520642
Zn	26	0.601034	0.249545	0.385065
Zn	27	0.715460	0.367456	0.603728
Zn	28	0.659596	0.377696	0.407301
Zn	29	0.663584	0.514339	0.521080
Zn	30	0.768686	0.421628	0.481966
Zn	31	0.792080	0.489632	0.603680
Zn	32	0.757948	0.559290	0.420601
Zn	33	0.688947	0.276093	0.501277
Zn	34	0.770896	0.433339	0.342897
Zn	35	0.339228	0.406427	0.648448
Zn	36	0.306983	0.444694	0.519476
Zn	37	0.320785	0.570857	0.601898
Zn	38	0.445820	0.407408	0.559834
Zn	39	0.251770	0.568175	0.476881
Zn	40	0.428342	0.518737	0.670636
Zn	41	0.423932	0.536693	0.497216
Zn	42	0.454811	0.650283	0.580305
Zn	43	0.547834	0.542751	0.601401
Zn	44	0.592656	0.680881	0.613614
Zn	45	0.532849	0.759407	0.520503
Zn	46	0.340196	0.671087	0.500252
Zn	47	0.452114	0.690594	0.412639
Zn	48	0.397620	0.278676	0.480719
Zn	49	0.350736	0.355096	0.307276
Zn	50	0.418988	0.401590	0.421477
Zn	51	0.543080	0.395277	0.340947
Zn	52	0.465453	0.273432	0.333167
Zn	53	0.463546	0.373410	0.228851
Zn	54	0.307942	0.479106	0.379570

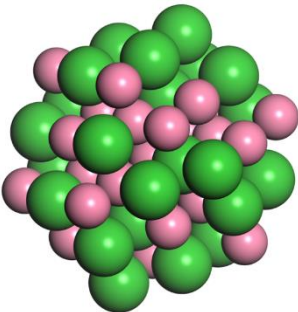
Zn	55	0.384507	0.489751	0.261530
----	----	----------	----------	----------

6.3 Bylaag C: Fraksionele koördinate en voorstelling van die bimetaal-nanodeeltjies

Die fraksionele koördinate en voorstelling van elk van die geoptimeerde bimetaal-nanodeeltjies word gegee in Tabel C-1 tot Tabel C-40.

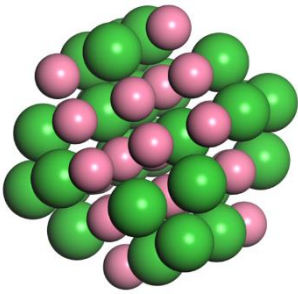
6.3.1 NiCo-nanodeeltjies

Tabel C-1: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimeerde NiCo1-nanodeeltjie

 <i>Co – pienk</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
Co	1		0.618767	0.409941	0.502245
Co	2		0.712508	0.533408	0.623586
Co	3		0.713524	0.320469	0.512314
Co	4		0.780304	0.589847	0.522691
Co	5		0.410246	0.596630	0.479527
Co	6		0.342505	0.544763	0.589094
Co	7		0.309498	0.690173	0.476847
Co	8		0.415474	0.382572	0.369872
Co	9		0.242135	0.431103	0.466202
Co	10		0.443960	0.446780	0.595802
Co	11		0.343257	0.331437	0.476975
Co	12		0.376914	0.464809	0.475055
Co	13		0.610945	0.622679	0.612184
Co	14		0.376413	0.398520	0.701530
Co	15		0.443694	0.658204	0.702986
Co	16		0.546297	0.565425	0.719312
Co	17		0.477574	0.579530	0.599527
Co	18		0.513842	0.501323	0.488363
Co	19		0.477857	0.656750	0.365541
Co	20		0.552561	0.422300	0.380417
Co	21		0.587398	0.557001	0.379257
Co	22		0.650302	0.543397	0.499934
Co	23		0.690554	0.466091	0.388600
Co	24		0.656891	0.612446	0.276333
Co	25		0.550150	0.353936	0.608361
Co	26		0.515884	0.291320	0.382886
Co	27		0.589655	0.341963	0.285507
Ni	1		0.688725	0.398874	0.623027
Ni	2		0.578813	0.488130	0.609523
Ni	3		0.756985	0.455157	0.521917
Ni	4		0.387800	0.533538	0.254273
Ni	5		0.452640	0.522366	0.368484
Ni	6		0.311448	0.477618	0.354611
Ni	7		0.343480	0.612164	0.365242

	Ni	8	0.275396	0.557807	0.466290
	Ni	9	0.578404	0.767791	0.499836
	Ni	10	0.510654	0.713611	0.600334
	Ni	11	0.443786	0.728312	0.477799
	Ni	12	0.376487	0.678511	0.589049
	Ni	13	0.443541	0.233022	0.488678
	Ni	14	0.478419	0.366491	0.490344
	Ni	15	0.411297	0.310512	0.600036
	Ni	16	0.309576	0.409809	0.579739
	Ni	17	0.645386	0.477263	0.724649
	Ni	18	0.510687	0.432388	0.714095
	Ni	19	0.409945	0.531241	0.704295
	Ni	20	0.489443	0.444132	0.263586
	Ni	21	0.522436	0.578327	0.262074
	Ni	22	0.623168	0.478274	0.273850
	Ni	23	0.679534	0.678750	0.511366
	Ni	24	0.612923	0.690684	0.387861
	Ni	25	0.544380	0.634554	0.488398
	Ni	26	0.721728	0.601182	0.399603
	Ni	27	0.578913	0.273777	0.500613
	Ni	28	0.656014	0.331132	0.398755
	Ni	28	0.656014	0.331132	0.398755

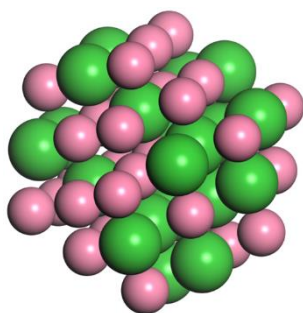
Tabel C-2: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCo2-nanodeeltjie

 <i>Co – pienk</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Co	1	0.510709	0.491353	0.510612
	Co	2	0.464561	0.366408	0.551558
	Co	3	0.521911	0.309962	0.433037
	Co	4	0.549789	0.263514	0.556585
	Co	5	0.600290	0.566336	0.352064
	Co	6	0.584473	0.752739	0.438028
	Co	7	0.330682	0.690834	0.488492
	Co	8	0.550992	0.621018	0.469798
	Co	9	0.668346	0.645754	0.678939
	Co	10	0.630050	0.696167	0.550377
	Co	11	0.410763	0.421973	0.668123
	Co	12	0.373087	0.469714	0.544070
	Co	13	0.403117	0.601327	0.741630
	Co	14	0.369179	0.651901	0.616867
	Co	15	0.543555	0.443377	0.636863
	Co	16	0.500644	0.674755	0.588179
	Co	17	0.456824	0.548177	0.628792
	Co	18	0.538307	0.628801	0.708392
	Co	19	0.336282	0.522924	0.415595

	Co	20	0.563182	0.439193	0.391632
	Co	21	0.612209	0.387733	0.275823
	Co	22	0.352985	0.342534	0.347426
	Co	23	0.690016	0.466480	0.600531
	Co	24	0.641429	0.516010	0.472697
	Co	25	0.679485	0.276738	0.522421
	Co	26	0.652187	0.336701	0.399205
	Co	27	0.416096	0.247086	0.595728
	Co	28	0.387502	0.297468	0.467074
	Ni	1	0.635056	0.342275	0.644018
	Ni	2	0.501125	0.320112	0.678595
	Ni	3	0.454835	0.600545	0.263454
	Ni	4	0.387479	0.646223	0.372975
	Ni	5	0.521997	0.678364	0.344227
	Ni	6	0.456570	0.723899	0.465781
	Ni	7	0.770543	0.534159	0.443656
	Ni	8	0.723739	0.590734	0.556201
	Ni	9	0.591230	0.567638	0.596363
	Ni	10	0.679638	0.645179	0.432875
	Ni	11	0.241633	0.455079	0.567785
	Ni	12	0.282302	0.576773	0.534040
	Ni	13	0.419298	0.592693	0.502785
	Ni	14	0.319849	0.533429	0.656896
	Ni	15	0.578513	0.398725	0.758470
	Ni	16	0.624348	0.521851	0.718854
	Ni	17	0.490256	0.500170	0.755417
	Ni	18	0.387807	0.466934	0.298434
	Ni	19	0.522244	0.487762	0.264939
	Ni	20	0.468324	0.543267	0.384465
	Ni	21	0.478970	0.365243	0.310405
	Ni	22	0.735056	0.409984	0.478262
	Ni	23	0.602660	0.388257	0.518983
	Ni	24	0.699613	0.465171	0.354642
	Ni	25	0.296689	0.398948	0.455817
	Ni	26	0.430941	0.420166	0.424730
	Ni	27	0.322221	0.344362	0.578828

Tabel C-3: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCo3-nanodeeltjie

			x	y	z
	Co	1	0.507561	0.529727	0.501118
	Co	2	0.657267	0.401775	0.500741
	Co	3	0.701623	0.454873	0.387634
	Co	4	0.533347	0.555475	0.701421
	Co	5	0.409784	0.409627	0.724701
	Co	6	0.225392	0.505449	0.555885

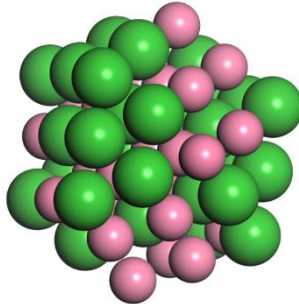


Co – pink
Ni - groen

Co	7	0.376706	0.679267	0.701469
Co	8	0.394527	0.545341	0.719153
Co	9	0.477290	0.499351	0.308922
Co	10	0.357289	0.352700	0.370117
Co	11	0.320560	0.623426	0.330613
Co	12	0.342649	0.488153	0.342884
Co	13	0.269748	0.562901	0.438298
Co	14	0.646089	0.701459	0.657570
Co	15	0.482761	0.797887	0.471618
Co	16	0.490555	0.666970	0.486079
Co	17	0.595143	0.641471	0.269647
Co	18	0.553805	0.589665	0.387028
Co	19	0.353883	0.656738	0.505872
Co	20	0.398961	0.712715	0.397054
Co	21	0.377343	0.376281	0.547352
Co	22	0.545002	0.420985	0.713369
Co	23	0.533980	0.252516	0.544667
Co	24	0.679218	0.432198	0.701170
Co	25	0.488798	0.364649	0.342410
Co	26	0.429603	0.440495	0.434132
Co	27	0.623412	0.376311	0.298692
Co	28	0.585070	0.313966	0.421936
Co	29	0.623687	0.678608	0.466246
Co	30	0.644366	0.539572	0.483543
Co	31	0.775670	0.550119	0.460730
Ni	1	0.612592	0.510277	0.287119
Ni	2	0.689472	0.590072	0.366000
Ni	3	0.321034	0.463128	0.634878
Ni	4	0.307083	0.599478	0.622512
Ni	5	0.365236	0.521248	0.523331
Ni	6	0.417546	0.577163	0.410730
Ni	7	0.287534	0.429905	0.459894
Ni	8	0.578963	0.613613	0.579917
Ni	9	0.511582	0.689496	0.680022
Ni	10	0.442489	0.602642	0.601569
Ni	11	0.566702	0.749448	0.567168
Ni	12	0.431896	0.738050	0.587656
Ni	13	0.455911	0.634544	0.296609
Ni	14	0.533607	0.723576	0.366509
Ni	15	0.477071	0.331906	0.634099
Ni	16	0.458155	0.468982	0.618767
Ni	17	0.612283	0.343374	0.612528
Ni	18	0.522699	0.392206	0.520960
Ni	19	0.567674	0.453124	0.402588
Ni	20	0.445085	0.298674	0.455085
Ni	21	0.667987	0.566711	0.678834

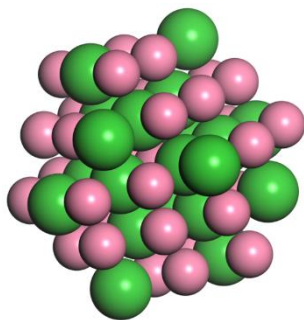
	Ni	22	0.596535	0.479072	0.600389
	Ni	23	0.713750	0.634293	0.556464
	Ni	24	0.733212	0.499215	0.578159

Tabel C-4: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCo4-nanodeeltjie

 Co – pienk Ni - groen			x	y	z
	Co	1	0.471030	0.621542	0.440592
	Co	2	0.567235	0.690486	0.511428
	Co	3	0.644488	0.467527	0.364675
	Co	4	0.645294	0.460533	0.499909
	Co	5	0.590108	0.287296	0.342935
	Co	6	0.679847	0.342007	0.556164
	Co	7	0.680005	0.353742	0.421990
	Co	8	0.589728	0.269134	0.477710
	Co	9	0.410504	0.443796	0.287228
	Co	10	0.454809	0.328291	0.353756
	Co	11	0.376977	0.522593	0.645745
	Co	12	0.321018	0.331987	0.623718
	Co	13	0.414830	0.416148	0.567557
	Co	14	0.421612	0.399613	0.701764
	Co	15	0.509833	0.499279	0.499554
	Co	16	0.454807	0.308875	0.488543
	Co	17	0.414408	0.431445	0.425505
	Co	18	0.736479	0.532580	0.578344
	Co	19	0.736647	0.534050	0.432818
	Co	20	0.701585	0.657220	0.376793
	Co	21	0.701594	0.646190	0.510947
	Co	22	0.471900	0.628205	0.303136
	Co	23	0.511170	0.510525	0.363111
	Co	24	0.566904	0.696172	0.376544
	Co	25	0.471177	0.605171	0.578422
	Co	26	0.477145	0.590208	0.713189
	Co	27	0.443002	0.712905	0.657062
	Ni	1	0.243477	0.568183	0.500441
	Ni	2	0.342282	0.657476	0.444165
	Ni	3	0.342511	0.645120	0.578751
	Ni	4	0.375962	0.535262	0.502458
Ni	5	0.432671	0.725379	0.521879	
Ni	6	0.589768	0.259190	0.612238	
Ni	7	0.547849	0.377053	0.557901	
Ni	8	0.320999	0.365054	0.354051	
Ni	9	0.547511	0.389965	0.423292	
Ni	10	0.544792	0.401107	0.287040	
Ni	11	0.512554	0.485963	0.636091	
Ni	12	0.554868	0.365872	0.692747	

	Ni	13	0.455559	0.295369	0.623622
	Ni	14	0.280810	0.465996	0.432172
	Ni	15	0.281761	0.455256	0.567570
	Ni	16	0.322184	0.353123	0.489296
	Ni	17	0.645775	0.445404	0.634220
	Ni	18	0.778432	0.421439	0.500522
	Ni	19	0.604707	0.568099	0.570101
	Ni	20	0.700938	0.646105	0.645483
	Ni	21	0.377237	0.552795	0.365841
	Ni	22	0.511157	0.522275	0.229554
	Ni	23	0.604596	0.578750	0.434953
	Ni	24	0.611180	0.589575	0.298948
	Ni	25	0.432274	0.733986	0.367413
	Ni	26	0.522604	0.477105	0.770068
	Ni	27	0.611976	0.556529	0.704658
	Ni	28	0.568214	0.672300	0.646195

Tabel C-5: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCo5-nanodeeltjie

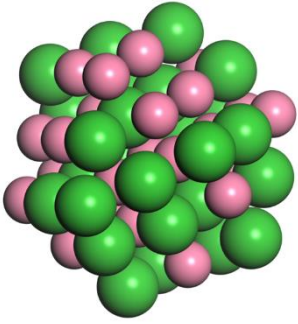


Co – pink
Ni - green

		x	y	z
Co	1	0.319234	0.433789	0.407287
Co	2	0.376646	0.656076	0.321432
Co	3	0.276585	0.566865	0.366264
Co	4	0.413906	0.521909	0.363534
Co	5	0.220283	0.578753	0.488941
Co	6	0.404311	0.764127	0.404521
Co	7	0.310567	0.678031	0.444236
Co	8	0.486869	0.505958	0.485661
Co	9	0.589550	0.354432	0.410588
Co	10	0.590282	0.365537	0.656337
Co	11	0.700944	0.455200	0.600804
Co	12	0.756957	0.443232	0.477483
Co	13	0.645557	0.577355	0.318049
Co	14	0.713357	0.566549	0.433065
Co	15	0.455614	0.398749	0.655885
Co	16	0.567708	0.253904	0.567399
Co	17	0.433305	0.291636	0.572176
Co	18	0.354163	0.308378	0.455491
Co	19	0.511048	0.611839	0.320014
Co	20	0.421306	0.285969	0.331607
Co	21	0.611817	0.465559	0.241794
Co	22	0.476566	0.500457	0.242349
Co	23	0.376677	0.410953	0.287331
Co	24	0.511683	0.376723	0.286714
Co	25	0.495360	0.505221	0.729797
Co	26	0.590258	0.611191	0.679351

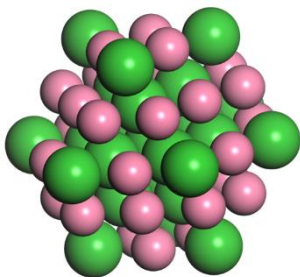
	Co	27	0.387547	0.656712	0.566836
	Co	28	0.656889	0.588143	0.561314
	Co	29	0.534204	0.725045	0.398269
	Co	30	0.608737	0.707989	0.516289
	Co	31	0.544876	0.734520	0.634339
	Co	32	0.326718	0.438363	0.653226
	Co	33	0.257628	0.449755	0.527984
	Co	34	0.365042	0.544904	0.735807
	Ni	1	0.343543	0.544646	0.248424
	Ni	2	0.352313	0.544565	0.487524
	Ni	3	0.444273	0.633917	0.443547
	Ni	4	0.560149	0.490177	0.606763
	Ni	5	0.623489	0.471684	0.480388
	Ni	6	0.528095	0.378736	0.531636
	Ni	7	0.666243	0.343722	0.533595
	Ni	8	0.681451	0.444436	0.357106
	Ni	9	0.388727	0.417829	0.531988
	Ni	10	0.499114	0.265582	0.445463
	Ni	11	0.454145	0.394821	0.410172
	Ni	12	0.546875	0.484701	0.363025
	Ni	13	0.624280	0.477351	0.722990
	Ni	14	0.520978	0.615609	0.564531
	Ni	15	0.423084	0.528302	0.610553
	Ni	16	0.455913	0.634953	0.689671
	Ni	17	0.667726	0.689796	0.387733
	Ni	18	0.579863	0.599583	0.435942
	Ni	19	0.477283	0.747291	0.521235
	Ni	20	0.298653	0.331196	0.579196
	Ni	21	0.287163	0.556520	0.610460

Tabel C-6: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCo6-nanodeeltjie

 <i>Co – pienk</i> <i>Ni – groen</i>			x	y	z
	Co	1	0.577616	0.318231	0.623171
	Co	2	0.769641	0.398901	0.522961
	Co	3	0.376279	0.464989	0.342741
	Co	4	0.375506	0.681637	0.432652
	Co	5	0.364568	0.600905	0.320843
	Co	6	0.398908	0.634366	0.556466
	Co	7	0.421747	0.494172	0.576435
	Co	8	0.269055	0.600236	0.426440
	Co	9	0.408891	0.409300	0.466290
	Co	10	0.280519	0.461024	0.448111
	Co	11	0.505426	0.409580	0.362142
	Co	12	0.584271	0.544767	0.249445

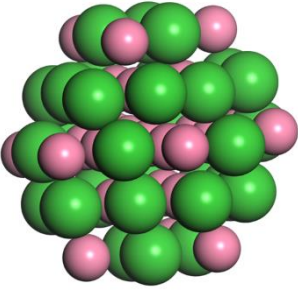
	Co	13	0.600382	0.404927	0.269159
	Co	14	0.629966	0.359041	0.394251
	Co	15	0.488999	0.320967	0.264034
	Co	16	0.432325	0.273978	0.488886
	Co	17	0.517605	0.496414	0.473155
	Co	18	0.510338	0.723839	0.566998
	Co	19	0.498428	0.635065	0.456076
	Co	20	0.657043	0.533585	0.611867
	Co	21	0.634481	0.668274	0.589755
	Co	22	0.545774	0.448091	0.600779
	Co	23	0.538604	0.667917	0.686245
	Co	24	0.561391	0.537715	0.707509
	Co	25	0.645395	0.446051	0.500030
	Co	26	0.723540	0.578800	0.376940
	Co	27	0.736598	0.443514	0.398971
	Ni	1	0.444178	0.355945	0.593355
	Ni	2	0.668473	0.309978	0.522469
	Ni	3	0.589833	0.409694	0.724212
	Ni	4	0.681083	0.399178	0.623739
	Ni	5	0.477257	0.770872	0.433197
	Ni	6	0.466160	0.690038	0.331382
	Ni	7	0.330522	0.488784	0.669984
	Ni	8	0.389106	0.545277	0.449975
	Ni	9	0.317451	0.409545	0.566759
	Ni	10	0.295722	0.545141	0.554665
	Ni	11	0.711814	0.488947	0.275766
	Ni	12	0.465373	0.601253	0.228751
	Ni	13	0.486058	0.544623	0.349263
	Ni	14	0.476538	0.466100	0.233265
	Ni	15	0.566660	0.228437	0.511825
	Ni	16	0.536269	0.361509	0.491502
	Ni	17	0.308881	0.321459	0.455829
	Ni	18	0.522192	0.272751	0.388178
	Ni	19	0.398092	0.329616	0.355487
	Ni	20	0.600663	0.723377	0.466119
	Ni	21	0.526437	0.583783	0.579639
	Ni	22	0.455621	0.443527	0.702428
	Ni	23	0.433244	0.578808	0.679703
	Ni	24	0.590059	0.634087	0.354516
	Ni	25	0.624131	0.581760	0.480698
	Ni	26	0.613691	0.497129	0.373366
	Ni	27	0.724498	0.667832	0.488561
	Ni	28	0.756106	0.533245	0.501041

Tabel C-7: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCo7-nanodeeltjie

 Co – pienk Ni - groen			x	y	z
	Co	1	0.473899	0.651396	0.596025
	Co	2	0.570933	0.606002	0.685678
	Co	3	0.501641	0.376929	0.646769
	Co	4	0.588994	0.470736	0.709342
	Co	5	0.701338	0.510989	0.500213
	Co	6	0.690123	0.533646	0.634764
	Co	7	0.426862	0.376572	0.288202
	Co	8	0.411116	0.510708	0.264617
	Co	9	0.309489	0.443844	0.343108
	Co	10	0.388631	0.668216	0.376108
	Co	11	0.286760	0.612251	0.445646
	Co	12	0.381611	0.697400	0.506739
	Co	13	0.421958	0.264511	0.456142
	Co	14	0.309273	0.342560	0.500101
	Co	15	0.411286	0.287507	0.590200
	Co	16	0.298228	0.476987	0.477699
	Co	17	0.287341	0.499667	0.612646
	Co	18	0.377513	0.589902	0.668630
	Co	19	0.393115	0.444567	0.697545
	Co	20	0.622391	0.398221	0.309047
	Co	21	0.607842	0.528617	0.280213
	Co	22	0.712919	0.488585	0.365564
	Co	23	0.499751	0.600598	0.320956
	Co	24	0.583174	0.691022	0.387687
	Co	25	0.572240	0.718991	0.522123
	Co	26	0.680998	0.645905	0.477670
	Co	27	0.521508	0.331262	0.377222
	Co	28	0.622846	0.286800	0.466578
	Co	29	0.611201	0.309405	0.600966
Co	30	0.713042	0.376332	0.522923	
Ni	1	0.499638	0.488409	0.488443	
Ni	2	0.600321	0.444162	0.576450	
Ni	3	0.587308	0.578704	0.550240	
Ni	4	0.488086	0.512443	0.624526	
Ni	5	0.472303	0.539071	0.753483	
Ni	6	0.658392	0.668566	0.612221	
Ni	7	0.692464	0.399095	0.657217	
Ni	8	0.306889	0.577592	0.318610	
Ni	9	0.399443	0.533716	0.399910	
Ni	10	0.340847	0.309124	0.364372	
Ni	11	0.410917	0.399804	0.424762	
Ni	12	0.399509	0.423576	0.559646	
Ni	13	0.388340	0.559319	0.535019	

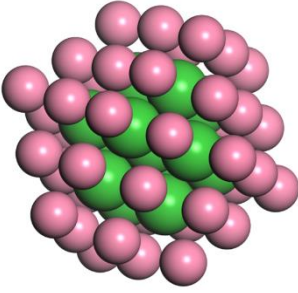
	Ni	14	0.286343	0.634323	0.578965
	Ni	15	0.307654	0.365108	0.634608
	Ni	16	0.522558	0.443321	0.219308
	Ni	17	0.510712	0.465999	0.353156
	Ni	18	0.599767	0.555582	0.412514
	Ni	19	0.487619	0.623105	0.460304
	Ni	20	0.477191	0.757845	0.432349
	Ni	21	0.690492	0.623000	0.343196
	Ni	22	0.612086	0.420699	0.441424
	Ni	23	0.510805	0.352564	0.512342
	Ni	24	0.522506	0.219579	0.535694
	Ni	25	0.723055	0.354324	0.388683

Tabel C-8: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCo8-nanodeeltjie

 <i>Co – pienk</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Co	1	0.498694	0.489157	0.487264
	Co	2	0.595771	0.443043	0.577216
	Co	3	0.584882	0.575075	0.546028
	Co	4	0.488578	0.514460	0.625527
	Co	5	0.472006	0.539273	0.753905
	Co	6	0.658030	0.669634	0.612719
	Co	7	0.696941	0.403453	0.663925
	Co	8	0.302746	0.574607	0.314224
	Co	9	0.398555	0.534644	0.399985
	Co	10	0.342657	0.308972	0.354522
	Co	11	0.413692	0.400885	0.424630
	Co	12	0.399157	0.427259	0.558320
	Co	13	0.388872	0.563655	0.533153
	Co	14	0.285057	0.634542	0.578891
	Co	15	0.308104	0.364768	0.635228
	Co	16	0.527524	0.444071	0.213863
	Co	17	0.510780	0.465000	0.346135
	Co	18	0.598364	0.556030	0.412067
	Co	19	0.486314	0.629825	0.463262
	Co	20	0.477040	0.757596	0.432630
	Co	21	0.696809	0.618764	0.336625
	Co	22	0.608269	0.421301	0.443200
	Co	23	0.509232	0.350057	0.513367
	Co	24	0.522295	0.220283	0.545131
	Co	25	0.708505	0.347748	0.392684
	Ni	1	0.486015	0.648463	0.599175
	Ni	2	0.577311	0.600973	0.690962
	Ni	3	0.497613	0.378507	0.647228
	Ni	4	0.588189	0.466787	0.712598

	Ni	5	0.700548	0.510644	0.500112
	Ni	6	0.679947	0.533411	0.634684
	Ni	7	0.431038	0.376352	0.285099
	Ni	8	0.410934	0.510634	0.264309
	Ni	9	0.319491	0.441802	0.341661
	Ni	10	0.388221	0.668793	0.376147
	Ni	11	0.287681	0.612073	0.445139
	Ni	12	0.377387	0.700767	0.510769
	Ni	13	0.421568	0.264106	0.455790
	Ni	14	0.318031	0.342266	0.499901
	Ni	15	0.410817	0.287706	0.589887
	Ni	16	0.298464	0.477191	0.477217
	Ni	17	0.295944	0.499971	0.611786
	Ni	18	0.377497	0.590239	0.668728
	Ni	19	0.388250	0.455386	0.693375
	Ni	20	0.621850	0.398685	0.306219
	Ni	21	0.611005	0.532324	0.275993
	Ni	22	0.702969	0.487711	0.365646
	Ni	23	0.499578	0.599454	0.329264
	Ni	24	0.588730	0.690468	0.387403
	Ni	25	0.576933	0.715143	0.520436
	Ni	26	0.680736	0.645039	0.475631
	Ni	27	0.522223	0.329867	0.378224
	Ni	28	0.621669	0.285446	0.467396
	Ni	29	0.611034	0.308601	0.601251
	Ni	30	0.702722	0.376248	0.532029

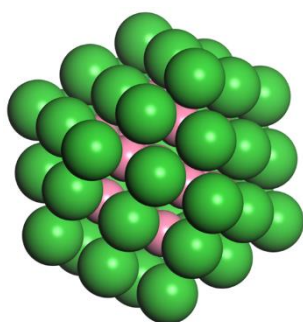
Tabel C-9: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCo9-nanodeeltjie

 <i>Co – pienk</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Co	1	0.476936	0.647939	0.595694
	Co	2	0.572777	0.607694	0.684924
	Co	3	0.499433	0.377215	0.646369
	Co	4	0.589353	0.466614	0.713603
	Co	5	0.477232	0.533999	0.748551
	Co	6	0.701814	0.511177	0.510013
	Co	7	0.684251	0.534442	0.641185
	Co	8	0.673498	0.668579	0.608071
	Co	9	0.701570	0.399144	0.656872
	Co	10	0.422153	0.376584	0.287592
	Co	11	0.411059	0.511193	0.264643
	Co	12	0.313237	0.442654	0.336000
	Co	13	0.297975	0.578533	0.320482
	Co	14	0.387699	0.667749	0.376347
	Co	15	0.289558	0.606275	0.454262
	Co	16	0.377724	0.692033	0.511091

	Co	17	0.325373	0.309228	0.365636
	Co	18	0.421813	0.264792	0.455703
	Co	19	0.309378	0.342743	0.499763
	Co	20	0.411004	0.288053	0.589971
	Co	21	0.297757	0.474045	0.467903
	Co	22	0.286332	0.500778	0.611524
	Co	23	0.276696	0.645089	0.584920
	Co	24	0.377317	0.589802	0.667869
	Co	25	0.298440	0.363978	0.634640
	Co	26	0.388527	0.445113	0.690040
	Co	27	0.522603	0.443609	0.218869
	Co	28	0.622295	0.398978	0.308802
	Co	29	0.611927	0.533140	0.276386
	Co	30	0.712863	0.488283	0.376286
	Co	31	0.499579	0.601133	0.320963
	Co	32	0.583713	0.690997	0.387966
	Co	33	0.466719	0.758720	0.432637
	Co	34	0.573060	0.718512	0.521621
	Co	35	0.696151	0.619580	0.342749
	Co	36	0.689663	0.645363	0.477075
	Co	37	0.522197	0.331592	0.376512
	Co	38	0.622961	0.287336	0.466460
	Co	39	0.533029	0.219409	0.545065
	Co	40	0.611812	0.310466	0.601033
	Co	41	0.723744	0.354055	0.387877
	Co	42	0.712646	0.376893	0.522441
	Ni	1	0.499642	0.489314	0.486626
	Ni	2	0.600453	0.443654	0.575231
	Ni	3	0.588681	0.580489	0.548232
	Ni	4	0.491605	0.512891	0.621169
	Ni	5	0.399459	0.534633	0.398778
	Ni	6	0.410729	0.399674	0.422628
	Ni	7	0.399257	0.423753	0.557615
	Ni	8	0.388058	0.558554	0.534795
	Ni	9	0.511498	0.466700	0.351349
	Ni	10	0.599847	0.556606	0.412580
	Ni	11	0.488299	0.625099	0.460397
	Ni	12	0.611418	0.421422	0.441308
	Ni	13	0.510455	0.352858	0.511441

Tabel C-10: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCo10-nanodeeltjie

			x	y	z
	Co	1	0.499716	0.489782	0.487470
	Co	2	0.597230	0.443412	0.575130



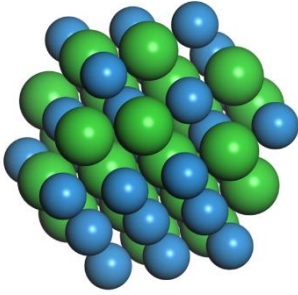
Co – pink
Ni - groen

Co	3	0.586352	0.576197	0.548126
Co	4	0.489277	0.512823	0.626031
Co	5	0.399972	0.534007	0.400896
Co	6	0.415590	0.401319	0.425160
Co	7	0.399969	0.428085	0.557228
Co	8	0.387799	0.564123	0.533437
Co	9	0.511299	0.466788	0.347098
Co	10	0.599589	0.555628	0.413394
Co	11	0.488234	0.627896	0.460352
Co	12	0.610288	0.421314	0.441180
Co	13	0.510393	0.348816	0.512912
Ni	1	0.478437	0.647823	0.592538
Ni	2	0.570676	0.600999	0.690209
Ni	3	0.491260	0.378423	0.646838
Ni	4	0.588432	0.466602	0.712053
Ni	5	0.467215	0.534039	0.758010
Ni	6	0.701074	0.510604	0.500172
Ni	7	0.679365	0.533409	0.635295
Ni	8	0.657354	0.668008	0.612558
Ni	9	0.691456	0.398701	0.657342
Ni	10	0.430219	0.376361	0.286812
Ni	11	0.411367	0.510589	0.264473
Ni	12	0.320250	0.443725	0.341513
Ni	13	0.308088	0.578514	0.317499
Ni	14	0.388536	0.668692	0.376450
Ni	15	0.287881	0.612126	0.445756
Ni	16	0.377485	0.700414	0.510793
Ni	17	0.342683	0.309078	0.364674
Ni	18	0.422107	0.263095	0.456068
Ni	19	0.319888	0.340581	0.499912
Ni	20	0.410772	0.287184	0.589653
Ni	21	0.298571	0.476803	0.477115
Ni	22	0.296498	0.499774	0.611832
Ni	23	0.278741	0.634383	0.578922
Ni	24	0.376994	0.590054	0.668236
Ni	25	0.309696	0.365238	0.634577
Ni	26	0.387961	0.455424	0.692989
Ni	27	0.532881	0.443540	0.218086
Ni	28	0.622914	0.398615	0.306727
Ni	29	0.611977	0.533015	0.276477
Ni	30	0.703510	0.488391	0.365383
Ni	31	0.500806	0.599352	0.327481
Ni	32	0.588734	0.690922	0.387803
Ni	33	0.477436	0.757836	0.432544
Ni	34	0.577421	0.714357	0.521459
Ni	35	0.691660	0.623065	0.342868

	Ni	36	0.680715	0.645081	0.477430
	Ni	37	0.521409	0.329511	0.378193
	Ni	38	0.622690	0.285682	0.466546
	Ni	39	0.522579	0.219788	0.545079
	Ni	40	0.611501	0.309152	0.600892
	Ni	41	0.714807	0.353808	0.388077
	Ni	42	0.703516	0.376210	0.522816

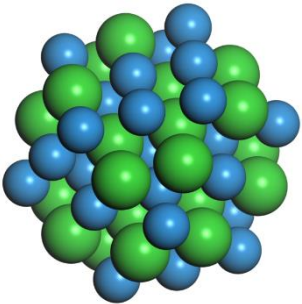
6.3.2 NiCr-nanodeeltjies

Tabel C-11: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCr1-nanodeeltjie

 <i>Cr – blou</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Cr	1	0.512621	0.505404	0.503171
	Cr	2	0.325412	0.555993	0.571991
	Cr	3	0.504436	0.330647	0.611305
	Cr	4	0.318891	0.387365	0.679250
	Cr	5	0.377441	0.483990	0.459277
	Cr	6	0.376763	0.307073	0.566540
	Cr	7	0.425744	0.410634	0.340886
	Cr	8	0.239766	0.465949	0.420299
	Cr	9	0.419734	0.231789	0.442305
	Cr	10	0.653555	0.702634	0.444329
	Cr	11	0.791414	0.544694	0.590271
	Cr	12	0.650356	0.526871	0.549527
	Cr	13	0.634726	0.352500	0.657284
	Cr	14	0.612664	0.769445	0.568481
	Cr	15	0.474930	0.757784	0.510170
	Cr	16	0.600231	0.600791	0.668559
	Cr	17	0.409679	0.656949	0.735171
	Cr	18	0.590125	0.432713	0.769722
	Cr	19	0.460615	0.579607	0.617948
	Cr	20	0.456705	0.398783	0.723950
	Cr	21	0.703799	0.623726	0.330669
	Cr	22	0.566132	0.612492	0.285916
	Cr	23	0.702396	0.454577	0.432844
	Cr	24	0.690185	0.276121	0.544941
	Cr	25	0.563091	0.430930	0.386354
	Cr	26	0.549059	0.253317	0.500541
	Cr	27	0.622975	0.344028	0.275661
	Cr	28	0.521705	0.680451	0.399079
	Cr	29	0.331756	0.735404	0.465799
	Cr	30	0.389019	0.658407	0.351687
	Cr	31	0.431633	0.578412	0.240683
	Ni	1	0.466219	0.371687	0.471137

	Ni	2	0.284404	0.420639	0.544334
	Ni	3	0.417926	0.445370	0.590294
	Ni	4	0.331182	0.350523	0.430386
	Ni	5	0.745037	0.589402	0.465387
	Ni	6	0.699495	0.655221	0.580435
	Ni	7	0.734211	0.411683	0.567893
	Ni	8	0.689178	0.487590	0.678126
	Ni	9	0.559401	0.637444	0.535302
	Ni	10	0.376478	0.692453	0.601186
	Ni	11	0.509431	0.711511	0.647189
	Ni	12	0.551936	0.468849	0.635497
	Ni	13	0.366658	0.521117	0.704735
	Ni	14	0.498929	0.544081	0.748812
	Ni	15	0.655215	0.489275	0.298500
	Ni	16	0.609888	0.564196	0.417549
	Ni	17	0.523450	0.466431	0.255187
	Ni	18	0.645263	0.317497	0.409579
	Ni	19	0.600810	0.393635	0.519637
	Ni	20	0.512608	0.299625	0.355458
	Ni	21	0.474496	0.542322	0.371197
	Ni	22	0.288355	0.599653	0.441680
	Ni	23	0.422948	0.618965	0.487021
	Ni	24	0.333835	0.522703	0.330997

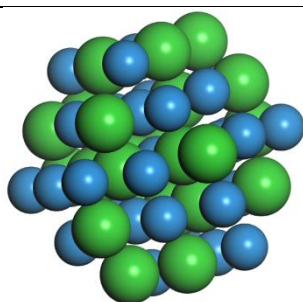
Tabel C-12: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCr2-nanodeeltjie

 <i>Cr – blou</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Cr	1	0.566828	0.679378	0.612178
	Cr	2	0.632890	0.513037	0.423060
	Cr	3	0.679005	0.691774	0.532979
	Cr	4	0.746344	0.533802	0.342182
	Cr	5	0.601169	0.769325	0.432650
	Cr	6	0.275129	0.387379	0.409540
	Cr	7	0.403762	0.477224	0.600695
	Cr	8	0.330626	0.556025	0.510981
	Cr	9	0.386015	0.735264	0.613432
	Cr	10	0.477934	0.399725	0.691343
	Cr	11	0.298198	0.465926	0.690713
	Cr	12	0.420320	0.521242	0.749398
	Cr	13	0.659245	0.263764	0.420133
	Cr	14	0.442508	0.230199	0.589895
	Cr	15	0.544666	0.241905	0.499661
	Cr	16	0.713603	0.434031	0.521585
	Cr	17	0.758517	0.611877	0.622540
	Cr	18	0.668947	0.343246	0.691220

	Cr	19	0.544552	0.578619	0.801587
	Cr	20	0.594455	0.421852	0.601826
	Cr	21	0.644961	0.601581	0.702159
	Cr	22	0.437578	0.575392	0.419713
	Cr	23	0.513918	0.499756	0.511611
	Cr	24	0.447838	0.619302	0.565110
	Cr	25	0.554584	0.598772	0.331042
	Cr	26	0.352894	0.656568	0.331245
	Cr	27	0.487199	0.713131	0.373808
	Cr	28	0.466025	0.330710	0.410445
	Cr	29	0.578110	0.341558	0.320870
	Cr	30	0.499715	0.421510	0.230750
	Ni	1	0.746088	0.577351	0.477200
	Ni	2	0.667980	0.653802	0.387455
	Ni	3	0.356085	0.310184	0.499922
	Ni	4	0.284942	0.421242	0.554324
	Ni	5	0.365086	0.342258	0.635367
	Ni	6	0.464688	0.655707	0.707669
	Ni	7	0.524172	0.536207	0.654791
	Ni	8	0.343481	0.600845	0.655837
	Ni	9	0.589309	0.381282	0.463868
	Ni	10	0.476966	0.364386	0.548458
	Ni	11	0.665666	0.305924	0.558028
	Ni	12	0.554988	0.288043	0.644574
	Ni	13	0.635408	0.554186	0.565004
	Ni	14	0.711122	0.478193	0.659577
	Ni	15	0.599323	0.456825	0.745687
	Ni	16	0.389335	0.409459	0.319208
	Ni	17	0.318549	0.520749	0.366817
	Ni	18	0.396285	0.443635	0.458282
	Ni	19	0.432808	0.543897	0.282863
	Ni	20	0.488993	0.750249	0.520332
	Ni	21	0.558273	0.631793	0.473676
	Ni	22	0.375035	0.691740	0.466618
	Ni	23	0.510450	0.460568	0.371281
	Ni	24	0.700538	0.400399	0.375391
	Ni	25	0.622888	0.476495	0.284358

Tabel C-13: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCr₃-nanodeeltjie

			x	y	z
	Cr	1	0.432539	0.680040	0.590181
	Cr	2	0.675574	0.662898	0.516302
	Cr	3	0.623088	0.455565	0.658085
	Cr	4	0.568438	0.634866	0.736093
	Cr	5	0.779813	0.545872	0.556135

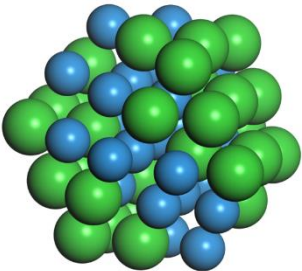


Cr – blou
Ni - groen

Cr	6	0.399653	0.273558	0.398506
Cr	7	0.320859	0.388108	0.343075
Cr	8	0.420776	0.352678	0.253402
Cr	9	0.509070	0.555292	0.370264
Cr	10	0.342603	0.388615	0.599835
Cr	11	0.208273	0.432818	0.442486
Cr	12	0.404856	0.594572	0.460730
Cr	13	0.244009	0.488366	0.564988
Cr	14	0.298107	0.635292	0.556126
Cr	15	0.491985	0.493163	0.498564
Cr	16	0.646487	0.589313	0.399182
Cr	17	0.366472	0.532661	0.338138
Cr	18	0.308974	0.703258	0.430570
Cr	19	0.511023	0.623663	0.242240
Cr	20	0.567342	0.691059	0.365092
Cr	21	0.521774	0.241643	0.544403
Cr	22	0.445937	0.352424	0.501848
Cr	23	0.579457	0.319649	0.658410
Cr	24	0.556129	0.319179	0.410264
Cr	25	0.635009	0.517638	0.526995
Cr	26	0.679850	0.285185	0.567535
Cr	27	0.532585	0.565054	0.622157
Cr	28	0.374148	0.455655	0.714038
Cr	29	0.411404	0.611219	0.706387
Cr	30	0.466927	0.365494	0.758434
Ni	1	0.588832	0.762007	0.488174
Ni	2	0.578019	0.700831	0.611128
Ni	3	0.675889	0.598883	0.635139
Ni	4	0.296689	0.332496	0.477461
Ni	5	0.457132	0.420396	0.378170
Ni	6	0.601729	0.521406	0.276393
Ni	7	0.557463	0.388307	0.287268
Ni	8	0.466275	0.488583	0.250876
Ni	9	0.390257	0.532026	0.589365
Ni	10	0.354490	0.462509	0.468391
Ni	11	0.264823	0.566443	0.433050
Ni	12	0.538740	0.626955	0.494802
Ni	13	0.454967	0.733724	0.455741
Ni	14	0.422389	0.667537	0.342508
Ni	15	0.374405	0.241810	0.544078
Ni	16	0.439968	0.295059	0.647126
Ni	17	0.691834	0.420891	0.319455
Ni	18	0.582434	0.385867	0.532589
Ni	19	0.737263	0.488025	0.434391
Ni	20	0.690243	0.355091	0.443652
Ni	21	0.597221	0.453995	0.408840

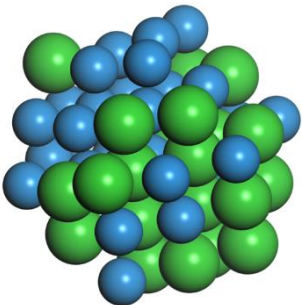
	Ni	22	0.723498	0.420222	0.566424
	Ni	23	0.284984	0.566359	0.678976
	Ni	24	0.484278	0.428486	0.624307
	Ni	25	0.511493	0.501257	0.745084

Tabel C-14: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCr4-nanodeeltjie

 <i>Cr – blou</i> <i>Ni – groen</i>			x	y	z
	Cr	1	0.527899	0.394639	0.449851
	Cr	2	0.433114	0.410504	0.566849
	Cr	3	0.431644	0.306977	0.385488
	Cr	4	0.588887	0.352392	0.578292
	Cr	5	0.578787	0.264142	0.421224
	Cr	6	0.461660	0.650852	0.539130
	Cr	7	0.522022	0.780570	0.466409
	Cr	8	0.431960	0.780457	0.578960
	Cr	9	0.383551	0.669341	0.669098
	Cr	10	0.449440	0.562726	0.373366
	Cr	11	0.505438	0.695512	0.308114
	Cr	12	0.410844	0.700557	0.417652
	Cr	13	0.409333	0.634713	0.263926
	Cr	14	0.351711	0.567525	0.484462
	Cr	15	0.342233	0.488620	0.307468
	Cr	16	0.521927	0.611416	0.669805
	Cr	17	0.602487	0.600996	0.556247
	Cr	18	0.690992	0.420947	0.626375
	Cr	19	0.544573	0.481781	0.620234
	Cr	20	0.450009	0.504903	0.737654
	Cr	21	0.593205	0.450237	0.746612
	Cr	22	0.495170	0.523514	0.494296
	Cr	23	0.479787	0.432128	0.319332
	Cr	24	0.590038	0.510700	0.378022
	Cr	25	0.673121	0.342700	0.471235
	Ni	1	0.305494	0.456202	0.552222
	Ni	2	0.297870	0.365566	0.375030
	Ni	3	0.342459	0.329544	0.498995
	Ni	4	0.387360	0.295627	0.623662
	Ni	5	0.476186	0.280583	0.521557
	Ni	6	0.648365	0.723270	0.499575
	Ni	7	0.553611	0.643139	0.430665
	Ni	8	0.564035	0.733513	0.601615
	Ni	9	0.407202	0.539825	0.610994
	Ni	10	0.276019	0.589367	0.603641
	Ni	11	0.321660	0.699550	0.534172
	Ni	12	0.624492	0.743569	0.367084

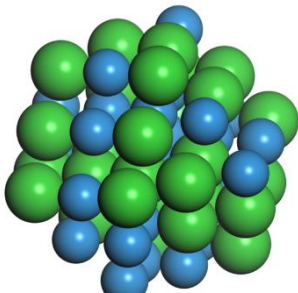
	Ni	13	0.635814	0.621961	0.310842
	Ni	14	0.532519	0.556340	0.254189
	Ni	15	0.390685	0.443157	0.433934
	Ni	16	0.221236	0.612063	0.477999
	Ni	17	0.255022	0.489747	0.420332
	Ni	18	0.308420	0.611831	0.365331
	Ni	19	0.702075	0.668152	0.612775
	Ni	20	0.740724	0.547359	0.561678
	Ni	21	0.634107	0.476496	0.508025
	Ni	22	0.657203	0.554638	0.678210
	Ni	23	0.318827	0.545303	0.723978
	Ni	24	0.354595	0.420708	0.678898
	Ni	25	0.487295	0.373824	0.690985
	Ni	26	0.687335	0.597746	0.443606
	Ni	27	0.652947	0.487549	0.264600
	Ni	28	0.722774	0.466021	0.399860
	Ni	29	0.620697	0.379315	0.342741
	Ni	30	0.779549	0.421340	0.521687

Tabel C-15: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCr5-nanodeeltjie

 <i>Cr – blou</i> <i>Ni – groen</i>			x	y	z
	Cr	1	0.377557	0.600373	0.669237
	Cr	2	0.337107	0.679372	0.426764
	Cr	3	0.354628	0.704704	0.578874
	Cr	4	0.354562	0.578388	0.515714
	Cr	5	0.578010	0.701973	0.477759
	Cr	6	0.489286	0.780046	0.612104
	Cr	7	0.443602	0.770293	0.477986
	Cr	8	0.646440	0.466377	0.645062
	Cr	9	0.545163	0.285607	0.667813
	Cr	10	0.352153	0.557472	0.362491
	Cr	11	0.511689	0.241742	0.388221
	Cr	12	0.263233	0.363869	0.421999
	Cr	13	0.382707	0.446168	0.445624
	Cr	14	0.478235	0.376513	0.295162
	Cr	15	0.395637	0.471790	0.601466
	Cr	16	0.545288	0.432656	0.736458
	Cr	17	0.490030	0.510682	0.504827
	Cr	18	0.400252	0.341916	0.533731
	Cr	19	0.297558	0.443401	0.701482
	Cr	20	0.251657	0.522832	0.443198
	Cr	21	0.260402	0.556200	0.622863
	Cr	22	0.273245	0.443000	0.544653
	Cr	23	0.735742	0.634884	0.612710
	Cr	24	0.617088	0.438758	0.354822

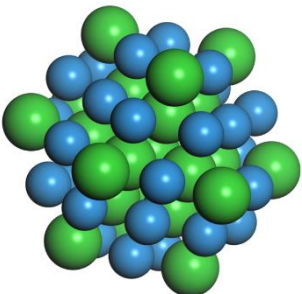
	Cr	25	0.466109	0.628842	0.420414
	Cr	26	0.578871	0.543588	0.273610
	Cr	27	0.691245	0.612089	0.321287
	Cr	28	0.442946	0.747561	0.331013
	Cr	29	0.487920	0.645956	0.567310
	Cr	30	0.624582	0.584090	0.716684
	Ni	1	0.232809	0.655887	0.521577
	Ni	2	0.619164	0.447845	0.498702
	Ni	3	0.510390	0.380121	0.436228
	Ni	4	0.655703	0.341459	0.578398
	Ni	5	0.523358	0.401694	0.590912
	Ni	6	0.635573	0.319966	0.440567
	Ni	7	0.534643	0.277427	0.524079
	Ni	8	0.482206	0.499184	0.366344
	Ni	9	0.341065	0.431634	0.311755
	Ni	10	0.389771	0.317754	0.388133
	Ni	11	0.413724	0.485843	0.745459
	Ni	12	0.423200	0.362664	0.681185
	Ni	13	0.746133	0.388101	0.488502
	Ni	14	0.592910	0.566730	0.420369
	Ni	15	0.736918	0.512566	0.545401
	Ni	16	0.612702	0.577733	0.557569
	Ni	17	0.722769	0.500918	0.410041
	Ni	18	0.704817	0.633894	0.467657
	Ni	19	0.443279	0.489224	0.231215
	Ni	20	0.452956	0.616977	0.282585
	Ni	21	0.566854	0.679004	0.334952
	Ni	22	0.512350	0.557271	0.792845
	Ni	23	0.499276	0.666878	0.704512
	Ni	24	0.511589	0.534949	0.645255
	Ni	25	0.610286	0.700429	0.623705

Tabel C-16: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCr6-nanodeeltjie

 <i>Cr – blou</i> <i>Ni – groen</i>			x	y	z
	Cr	1	0.495444	0.486167	0.489417
	Cr	2	0.556436	0.769616	0.443712
	Cr	3	0.624014	0.533780	0.445130
	Cr	4	0.522511	0.535762	0.354773
	Cr	5	0.524555	0.633920	0.466400
	Cr	6	0.623764	0.442238	0.329097
	Cr	7	0.657982	0.579071	0.308659
	Cr	8	0.443914	0.299222	0.646928
	Cr	9	0.330516	0.307998	0.555522
	Cr	10	0.342923	0.400590	0.670639

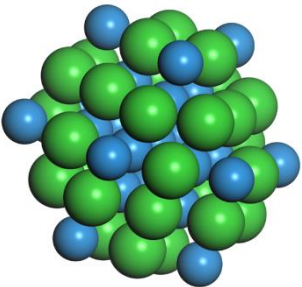
	Cr	11	0.286419	0.600858	0.409897
	Cr	12	0.612514	0.567657	0.690770
	Cr	13	0.369282	0.544451	0.641732
	Cr	14	0.500694	0.583570	0.600823
	Cr	15	0.399397	0.589184	0.510113
	Cr	16	0.398767	0.674715	0.626392
	Cr	17	0.437282	0.218551	0.528877
	Cr	18	0.567634	0.252977	0.489502
	Cr	19	0.465890	0.261857	0.396811
	Cr	20	0.465987	0.345346	0.512143
	Cr	21	0.594905	0.308726	0.342703
	Cr	22	0.275440	0.488302	0.299433
	Cr	23	0.399143	0.556368	0.263827
	Cr	24	0.702263	0.453415	0.679142
	Cr	25	0.736098	0.522229	0.544840
	Ni	1	0.545157	0.671776	0.329690
	Ni	2	0.656500	0.666911	0.421465
	Ni	3	0.240552	0.410957	0.578985
	Ni	4	0.444110	0.399206	0.757323
	Ni	5	0.365954	0.447563	0.532877
	Ni	6	0.470338	0.442902	0.621886
	Ni	7	0.297608	0.679369	0.524877
	Ni	8	0.260052	0.455936	0.443243
	Ni	9	0.266391	0.546686	0.545936
	Ni	10	0.511330	0.667588	0.711233
	Ni	11	0.571843	0.433311	0.712736
	Ni	12	0.477209	0.534547	0.733789
	Ni	13	0.422145	0.726670	0.489237
	Ni	14	0.531938	0.718676	0.579972
	Ni	15	0.358451	0.359771	0.421263
	Ni	16	0.574920	0.344278	0.600910
	Ni	17	0.489184	0.399756	0.379647
	Ni	18	0.596510	0.391132	0.465182
	Ni	19	0.477609	0.310147	0.265401
	Ni	20	0.692324	0.298012	0.443381
	Ni	21	0.417985	0.637380	0.377808
	Ni	22	0.388123	0.410811	0.288398
	Ni	23	0.388140	0.498151	0.399471
	Ni	24	0.545099	0.578367	0.228310
	Ni	25	0.511993	0.445693	0.242767
	Ni	26	0.632775	0.621544	0.556088
	Ni	27	0.702220	0.377830	0.555423
	Ni	28	0.601894	0.480285	0.577453
	Ni	29	0.753111	0.567832	0.410771
	Ni	30	0.725343	0.433485	0.423137

Tabel C-17: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCr7-nanodeeltjie

 <i>Cr – blou</i> <i>Ni – groen</i>			x	y	z
	Cr	1	0.475198	0.657713	0.601506
	Cr	2	0.555219	0.624079	0.691592
	Cr	3	0.499009	0.376979	0.658084
	Cr	4	0.583828	0.477343	0.718218
	Cr	5	0.703201	0.508837	0.509195
	Cr	6	0.682012	0.544056	0.645946
	Cr	7	0.431584	0.370963	0.276073
	Cr	8	0.419813	0.511329	0.259106
	Cr	9	0.306050	0.433358	0.342068
	Cr	10	0.398720	0.669212	0.362517
	Cr	11	0.285966	0.599973	0.444214
	Cr	12	0.375543	0.702650	0.499624
	Cr	13	0.433072	0.253072	0.444497
	Cr	14	0.309165	0.329299	0.488885
	Cr	15	0.416665	0.292590	0.596757
	Cr	16	0.295889	0.466485	0.470549
	Cr	17	0.285029	0.500529	0.601480
	Cr	18	0.381747	0.603099	0.670357
	Cr	19	0.381744	0.453780	0.696157
	Cr	20	0.625419	0.387742	0.305220
	Cr	21	0.602612	0.544711	0.274598
	Cr	22	0.724499	0.488939	0.376896
	Cr	23	0.499869	0.601063	0.319797
	Cr	24	0.578505	0.690758	0.375969
	Cr	25	0.556519	0.724957	0.533877
	Cr	26	0.692700	0.636050	0.488072
	Cr	27	0.522613	0.319617	0.366274
	Cr	28	0.623080	0.275148	0.455199
	Cr	29	0.603622	0.307134	0.612805
	Cr	30	0.713358	0.364714	0.532999
	Ni	1	0.500458	0.488944	0.488400
	Ni	2	0.599168	0.443498	0.578133
	Ni	3	0.587033	0.581521	0.554915
	Ni	4	0.487339	0.515120	0.623703
	Ni	5	0.466762	0.544749	0.759041
	Ni	6	0.656778	0.680214	0.622723
	Ni	7	0.689928	0.399707	0.667915
	Ni	8	0.309260	0.578257	0.309041
	Ni	9	0.400239	0.533429	0.399522
	Ni	10	0.344706	0.298076	0.354288
	Ni	11	0.412519	0.396510	0.421773
	Ni	12	0.401362	0.426385	0.557182
	Ni	13	0.388804	0.564178	0.535310

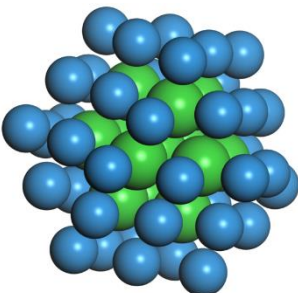
	Ni	14	0.285465	0.645056	0.578934
	Ni	15	0.305573	0.365109	0.623790
	Ni	16	0.533768	0.443478	0.218538
	Ni	17	0.512024	0.462742	0.353952
	Ni	18	0.600870	0.553561	0.416148
	Ni	19	0.490018	0.624082	0.463925
	Ni	20	0.477288	0.760294	0.432014
	Ni	21	0.691513	0.623331	0.343368
	Ni	22	0.612392	0.416742	0.441508
	Ni	23	0.511848	0.353680	0.511127
	Ni	24	0.522097	0.219967	0.545489
	Ni	25	0.723806	0.354348	0.389292

Tabel C-18: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCr8-nanodeeltjie

 <i>Cr – blou</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Cr	1	0.499790	0.492171	0.487459
	Cr	2	0.589867	0.439213	0.578052
	Cr	3	0.584070	0.584375	0.551271
	Cr	4	0.488105	0.522303	0.630052
	Cr	5	0.477126	0.545063	0.759347
	Cr	6	0.669475	0.680076	0.623128
	Cr	7	0.702424	0.398469	0.668021
	Cr	8	0.296947	0.579469	0.309486
	Cr	9	0.399904	0.539213	0.398462
	Cr	10	0.331123	0.298533	0.354163
	Cr	11	0.421500	0.389131	0.420777
	Cr	12	0.410486	0.427384	0.563354
	Cr	13	0.386167	0.571363	0.539134
	Cr	14	0.264818	0.646074	0.590168
	Cr	15	0.297334	0.363677	0.635144
	Cr	16	0.522735	0.455009	0.207306
	Cr	17	0.510520	0.465090	0.342933
	Cr	18	0.598628	0.560707	0.409647
	Cr	19	0.486324	0.636006	0.456814
	Cr	20	0.477302	0.769899	0.443710
	Cr	21	0.702994	0.624954	0.331624
	Cr	22	0.600735	0.411455	0.435309
	Cr	23	0.511289	0.342701	0.511639
	Cr	24	0.522670	0.207303	0.545404
	Cr	25	0.724609	0.342961	0.387182
	Ni	1	0.478225	0.659250	0.599658
	Ni	2	0.578085	0.602361	0.690447
	Ni	3	0.498953	0.377695	0.656819
	Ni	4	0.588621	0.467214	0.712357

	Ni	5	0.689535	0.501828	0.500303
	Ni	6	0.679930	0.534255	0.634429
	Ni	7	0.422259	0.376983	0.277432
	Ni	8	0.410438	0.511302	0.262481
	Ni	9	0.320301	0.443003	0.341890
	Ni	10	0.387838	0.678191	0.376365
	Ni	11	0.288922	0.611231	0.453761
	Ni	12	0.377007	0.701779	0.511071
	Ni	13	0.422166	0.254856	0.455894
	Ni	14	0.320929	0.333059	0.499933
	Ni	15	0.410924	0.289044	0.590166
	Ni	16	0.310235	0.469488	0.477549
	Ni	17	0.297096	0.501128	0.611758
	Ni	18	0.377400	0.591468	0.672113
	Ni	19	0.388454	0.456142	0.700737
	Ni	20	0.622496	0.398627	0.297461
	Ni	21	0.611692	0.533061	0.276046
	Ni	22	0.702517	0.486948	0.365619
	Ni	23	0.498847	0.602341	0.321005
	Ni	24	0.589161	0.692614	0.387264
	Ni	25	0.578622	0.716104	0.521535
	Ni	26	0.688828	0.641871	0.476909
	Ni	27	0.522319	0.320326	0.366555
	Ni	28	0.622177	0.276210	0.466417
	Ni	29	0.611476	0.300996	0.601137
	Ni	30	0.700878	0.367185	0.523866

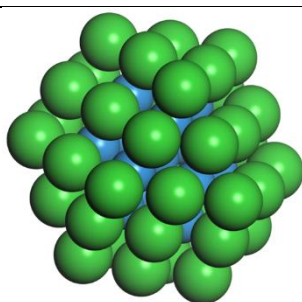
Tabel C-19: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCr9-nanodeeltjie

 <i>Cr – blou</i> <i>Ni – groen</i>			x	y	z
	Cr	1	0.486914	0.657637	0.600471
	Cr	2	0.563433	0.600174	0.702141
	Cr	3	0.489181	0.377077	0.659102
	Cr	4	0.581003	0.460960	0.718308
	Cr	5	0.455167	0.544357	0.768309
	Cr	6	0.712856	0.513114	0.499535
	Cr	7	0.691771	0.552506	0.633920
	Cr	8	0.657362	0.684748	0.615666
	Cr	9	0.703276	0.410470	0.669106
	Cr	10	0.445002	0.364759	0.285706
	Cr	11	0.409354	0.522223	0.263399
	Cr	12	0.308487	0.430925	0.342415
	Cr	13	0.296722	0.567743	0.309605
	Cr	14	0.388439	0.660911	0.351275
	Cr	15	0.280904	0.595673	0.450441
	Cr	16	0.388777	0.704439	0.521404

	Cr	17	0.351148	0.293388	0.352200
	Cr	18	0.444148	0.252625	0.443982
	Cr	19	0.308256	0.329675	0.476117
	Cr	20	0.397585	0.297191	0.590277
	Cr	21	0.297877	0.465137	0.468310
	Cr	22	0.274743	0.516314	0.590156
	Cr	23	0.274967	0.645961	0.574699
	Cr	24	0.378019	0.605011	0.668495
	Cr	25	0.286143	0.371765	0.619035
	Cr	26	0.374184	0.444153	0.691746
	Cr	27	0.523222	0.455299	0.218573
	Cr	28	0.622828	0.387129	0.297731
	Cr	29	0.623718	0.544039	0.274149
	Cr	30	0.714235	0.473617	0.365066
	Cr	31	0.502282	0.600431	0.310275
	Cr	32	0.589939	0.690350	0.365210
	Cr	33	0.476889	0.758122	0.409981
	Cr	34	0.555670	0.735737	0.521278
	Cr	35	0.719587	0.608236	0.370293
	Cr	36	0.684811	0.654748	0.484628
	Cr	37	0.534560	0.320383	0.377483
	Cr	38	0.623953	0.275574	0.487343
	Cr	39	0.522442	0.228556	0.584348
	Cr	40	0.602813	0.319742	0.628638
	Cr	41	0.691167	0.318368	0.385542
	Cr	42	0.717139	0.377587	0.531569
	Ni	1	0.500484	0.490702	0.487544
	Ni	2	0.600751	0.447963	0.578665
	Ni	3	0.588036	0.579635	0.546199
	Ni	4	0.486745	0.514712	0.623706
	Ni	5	0.401418	0.531030	0.398348
	Ni	6	0.420040	0.394691	0.422512
	Ni	7	0.399671	0.430084	0.556046
	Ni	8	0.389436	0.566411	0.532992
	Ni	9	0.518834	0.465713	0.353134
	Ni	10	0.601743	0.554709	0.411453
	Ni	11	0.491384	0.625685	0.455050
	Ni	12	0.612187	0.417944	0.444443
	Ni	13	0.511565	0.353027	0.520542

Tabel C-20: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiCr10-nanodeeltjie

			x	y	z
	Cr	1	0.500018	0.490366	0.488271
	Cr	2	0.588815	0.437137	0.578990



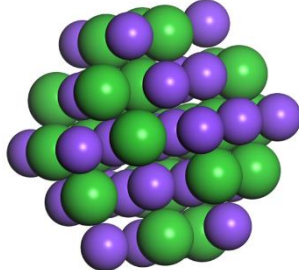
Cr – blou
Ni - groen

Cr	3	0.582213	0.581004	0.550678
Cr	4	0.488889	0.521203	0.635215
Cr	5	0.399692	0.536982	0.398718
Cr	6	0.422913	0.398150	0.423473
Cr	7	0.409546	0.427654	0.565315
Cr	8	0.398930	0.568840	0.538059
Cr	9	0.510944	0.465792	0.341745
Cr	10	0.591464	0.558766	0.410015
Cr	11	0.489258	0.636497	0.463420
Cr	12	0.600500	0.413188	0.438041
Cr	13	0.511297	0.341810	0.511897
Ni	1	0.480041	0.659812	0.601709
Ni	2	0.578048	0.601493	0.692431
Ni	3	0.491332	0.377490	0.657147
Ni	4	0.588877	0.466673	0.713553
Ni	5	0.477663	0.534209	0.761334
Ni	6	0.689907	0.500832	0.500296
Ni	7	0.679205	0.533312	0.634815
Ni	8	0.657786	0.669016	0.612190
Ni	9	0.691232	0.399049	0.656822
Ni	10	0.422591	0.376443	0.284772
Ni	11	0.411077	0.510942	0.254841
Ni	12	0.320842	0.444582	0.333858
Ni	13	0.310292	0.579207	0.310121
Ni	14	0.388252	0.671804	0.376437
Ni	15	0.289563	0.612153	0.445024
Ni	16	0.377383	0.702313	0.510582
Ni	17	0.342715	0.309509	0.365591
Ni	18	0.422094	0.258187	0.455994
Ni	19	0.321076	0.342970	0.500373
Ni	20	0.410770	0.286905	0.589734
Ni	21	0.309824	0.477682	0.477717
Ni	22	0.298396	0.499672	0.612181
Ni	23	0.286579	0.634099	0.578971
Ni	24	0.377263	0.590714	0.671244
Ni	25	0.310539	0.365656	0.634771
Ni	26	0.387850	0.455838	0.702459
Ni	27	0.522700	0.443605	0.216219
Ni	28	0.622887	0.398793	0.298634
Ni	29	0.611783	0.533434	0.275252
Ni	30	0.701775	0.488585	0.365543
Ni	31	0.491752	0.601098	0.321191
Ni	32	0.588617	0.692170	0.387570
Ni	33	0.477449	0.760539	0.432349
Ni	34	0.578154	0.724023	0.521799
Ni	35	0.691227	0.623028	0.342867

	Ni	36	0.679363	0.644096	0.477293
	Ni	37	0.521196	0.320750	0.367272
	Ni	38	0.622649	0.276180	0.466301
	Ni	39	0.522474	0.217782	0.545333
	Ni	40	0.611444	0.306911	0.601664
	Ni	41	0.712309	0.354241	0.388146
	Ni	42	0.701815	0.365972	0.522324

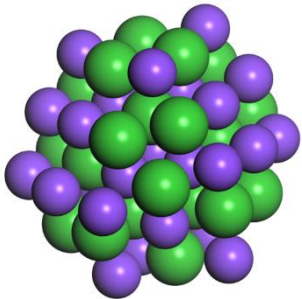
6.3.3 NiMn-nanodeeltjes

Tabel C-21: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiMn1-nanodeeltjie

 <i>Mn – pers</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Mn	1	0.509337	0.511673	0.487751
	Mn	2	0.353294	0.386566	0.488367
	Mn	3	0.229620	0.522389	0.420943
	Mn	4	0.410622	0.477294	0.578240
	Mn	5	0.365687	0.522324	0.449101
	Mn	6	0.467485	0.568675	0.680036
	Mn	7	0.308658	0.431362	0.679284
	Mn	8	0.342811	0.713470	0.612293
	Mn	9	0.329020	0.567542	0.646102
	Mn	10	0.702080	0.590381	0.286487
	Mn	11	0.600965	0.555939	0.388362
	Mn	12	0.635216	0.364665	0.555682
	Mn	13	0.680251	0.319840	0.365114
	Mn	14	0.533639	0.319637	0.330726
	Mn	15	0.385908	0.659050	0.421070
	Mn	16	0.556475	0.466462	0.295876
	Mn	17	0.397550	0.330495	0.297782
	Mn	18	0.420863	0.613132	0.229664
	Mn	19	0.455231	0.421458	0.387072
	Mn	20	0.409576	0.466829	0.263578
	Mn	21	0.791318	0.500113	0.545439
	Mn	22	0.659410	0.646537	0.477783
	Mn	23	0.533854	0.791660	0.420490
	Mn	24	0.567194	0.611604	0.578258
	Mn	25	0.623943	0.702114	0.679682
	Mn	26	0.488430	0.241270	0.556737
	Mn	27	0.499157	0.375271	0.518218
	Mn	28	0.591680	0.420773	0.746727
Mn	29	0.454237	0.432037	0.713967	
Ni	1	0.287575	0.622231	0.511713	
Ni	2	0.270904	0.483899	0.547250	
Ni	3	0.728781	0.411177	0.455071	

	Ni	4	0.592841	0.414544	0.422708
	Ni	5	0.744462	0.547488	0.420257
	Ni	6	0.690224	0.456375	0.330475
	Ni	7	0.478596	0.699268	0.321575
	Ni	8	0.465754	0.562180	0.354662
	Ni	9	0.614233	0.689512	0.351142
	Ni	10	0.560253	0.601166	0.254421
	Ni	11	0.578064	0.276594	0.454633
	Ni	12	0.440941	0.286511	0.425712
	Ni	13	0.327969	0.568162	0.321775
	Ni	14	0.312079	0.432599	0.354883
	Ni	15	0.689673	0.465100	0.642315
	Ni	16	0.552327	0.468812	0.616506
	Ni	17	0.701935	0.600034	0.610136
	Ni	18	0.649251	0.507862	0.514703
	Ni	19	0.611502	0.558367	0.702113
	Ni	20	0.443159	0.748205	0.512032
	Ni	21	0.424120	0.612486	0.549987
	Ni	22	0.579341	0.745185	0.542844
	Ni	23	0.521338	0.653028	0.449530
	Ni	24	0.486344	0.703997	0.634584
	Ni	25	0.534109	0.332916	0.654344
	Ni	26	0.399400	0.341521	0.619970

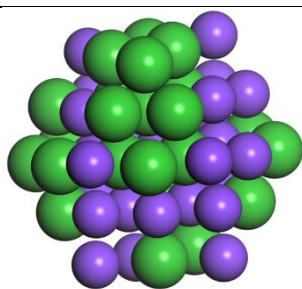
Tabel C-22: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimeerde NiMn2-nanodeeltjie

 <i>Mn – pers</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Mn	1	0.477968	0.509920	0.501068
	Mn	2	0.746414	0.590384	0.611739
	Mn	3	0.478161	0.601093	0.611087
	Mn	4	0.527159	0.471450	0.639126
	Mn	5	0.399992	0.511360	0.691705
	Mn	6	0.500497	0.309515	0.286597
	Mn	7	0.410792	0.568190	0.230471
	Mn	8	0.319907	0.499341	0.320272
	Mn	9	0.364742	0.364760	0.332045
	Mn	10	0.745842	0.420267	0.398385
	Mn	11	0.668143	0.321196	0.477708
	Mn	12	0.634961	0.679411	0.353217
	Mn	13	0.499408	0.735385	0.386942
	Mn	14	0.566347	0.501159	0.320618
	Mn	15	0.555426	0.600704	0.432327
	Mn	16	0.611684	0.466192	0.453808
	Mn	17	0.421529	0.319005	0.478047
	Mn	18	0.308110	0.588617	0.432717

	Mn	19	0.219457	0.442746	0.409804
	Mn	20	0.230012	0.500336	0.522077
	Mn	21	0.286700	0.353039	0.533330
	Mn	22	0.331831	0.353106	0.711914
	Mn	23	0.231622	0.579479	0.635135
	Mn	24	0.658221	0.421111	0.590173
	Mn	25	0.555845	0.251184	0.545416
	Mn	26	0.590607	0.333040	0.657871
	Mn	27	0.601887	0.442455	0.769772
	Mn	28	0.555971	0.701558	0.533149
	Mn	29	0.364298	0.768451	0.442746
	Mn	30	0.410287	0.746162	0.589759
	Mn	31	0.455548	0.679161	0.746474
	Ni	1	0.654092	0.524960	0.682954
	Ni	2	0.597153	0.653182	0.665438
	Ni	3	0.602143	0.555776	0.557689
	Ni	4	0.525051	0.555628	0.744660
	Ni	5	0.451718	0.443575	0.265360
	Ni	6	0.488217	0.409788	0.394423
	Ni	7	0.543943	0.283885	0.413166
	Ni	8	0.621361	0.376495	0.343938
	Ni	9	0.378116	0.665932	0.344401
	Ni	10	0.436048	0.542736	0.373945
	Ni	11	0.510898	0.633391	0.298681
	Ni	12	0.732681	0.501032	0.509744
	Ni	13	0.678849	0.643180	0.488255
	Ni	14	0.682147	0.551225	0.377369
	Ni	15	0.355634	0.446045	0.451397
	Ni	16	0.285842	0.453330	0.634558
	Ni	17	0.403639	0.419789	0.581296
	Ni	18	0.454692	0.299616	0.621396
	Ni	19	0.533302	0.380509	0.528272
	Ni	20	0.468904	0.393117	0.726151
	Ni	21	0.298001	0.677197	0.535494
	Ni	22	0.355649	0.549898	0.558800
	Ni	23	0.430335	0.644162	0.480434
	Ni	24	0.352978	0.645294	0.660305

Tabel C-23: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiMn3-nanodeeltjie

			x	y	z
	Mn	1	0.658108	0.477573	0.534221
	Mn	2	0.656906	0.275176	0.566973
	Mn	3	0.566088	0.387495	0.591280
	Mn	4	0.801902	0.466535	0.579091
	Mn	5	0.431981	0.690636	0.298131

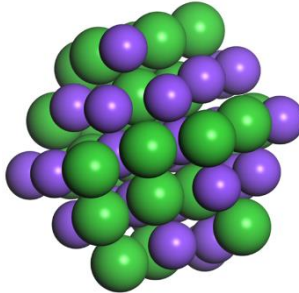


Mn – pers
Ni - groen

Mn	6	0.340024	0.500120	0.589478
Mn	7	0.428440	0.396805	0.556074
Mn	8	0.251540	0.489283	0.410365
Mn	9	0.419779	0.253162	0.343166
Mn	10	0.331482	0.376104	0.375629
Mn	11	0.523090	0.488454	0.489035
Mn	12	0.421380	0.466581	0.308764
Mn	13	0.578716	0.657578	0.331250
Mn	14	0.511311	0.556215	0.263290
Mn	15	0.702579	0.445072	0.388636
Mn	16	0.601322	0.421944	0.229655
Mn	17	0.556461	0.455098	0.354809
Mn	18	0.555806	0.252823	0.365686
Mn	19	0.466155	0.365596	0.411607
Mn	20	0.531923	0.691269	0.466878
Mn	21	0.623175	0.713273	0.657627
Mn	22	0.499850	0.284748	0.532891
Mn	23	0.431935	0.544674	0.758887
Mn	24	0.601285	0.308866	0.724152
Mn	25	0.521754	0.421860	0.726244
Mn	26	0.679901	0.679789	0.511071
Mn	27	0.612048	0.578075	0.432585
Mn	28	0.621595	0.491874	0.659520
Mn	29	0.713092	0.600296	0.623833
Ni	1	0.689889	0.264617	0.430521
Ni	2	0.736261	0.368563	0.505351
Ni	3	0.699984	0.385414	0.645918
Ni	4	0.437606	0.590447	0.526819
Ni	5	0.385388	0.481318	0.451749
Ni	6	0.387380	0.679112	0.425076
Ni	7	0.473339	0.576266	0.392222
Ni	8	0.299615	0.589138	0.487797
Ni	9	0.343832	0.569064	0.343811
Ni	10	0.366904	0.285720	0.477239
Ni	11	0.287203	0.389013	0.509850
Ni	12	0.655311	0.542768	0.298371
Ni	13	0.600800	0.363919	0.458769
Ni	14	0.645592	0.340317	0.322935
Ni	15	0.500247	0.345009	0.279636
Ni	16	0.364074	0.701651	0.555629
Ni	17	0.479189	0.504972	0.627672
Ni	18	0.489582	0.701374	0.602338
Ni	19	0.577298	0.597349	0.570210
Ni	20	0.389761	0.614057	0.654689
Ni	21	0.533783	0.610615	0.701028
Ni	22	0.342544	0.309584	0.611758

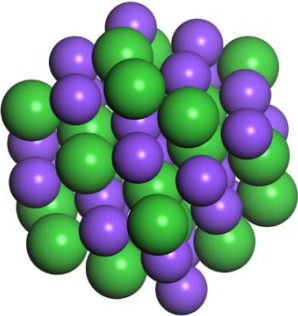
	Ni	23	0.467297	0.310045	0.667038
	Ni	24	0.385280	0.419622	0.690619
	Ni	25	0.714690	0.634913	0.377035
	Ni	26	0.750719	0.553504	0.479712

Tabel C-24: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiMn4-nanodeeltjie

 <i>Mn – pers</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Mn	1	0.657590	0.386815	0.522244
	Mn	2	0.611010	0.500266	0.588462
	Mn	3	0.511016	0.376205	0.724547
	Mn	4	0.489065	0.499842	0.645899
	Mn	5	0.646503	0.387886	0.657787
	Mn	6	0.736037	0.488825	0.657030
	Mn	7	0.409259	0.387882	0.364502
	Mn	8	0.363111	0.506794	0.567695
	Mn	9	0.242205	0.511219	0.342820
	Mn	10	0.410797	0.388291	0.499865
	Mn	11	0.231443	0.500438	0.500039
	Mn	12	0.286789	0.376616	0.421364
	Mn	13	0.623358	0.489859	0.297517
	Mn	14	0.533219	0.354298	0.297702
	Mn	15	0.601497	0.253203	0.376484
	Mn	16	0.534537	0.377669	0.433409
	Mn	17	0.433473	0.274739	0.579551
	Mn	18	0.568096	0.264359	0.511794
	Mn	19	0.499398	0.499722	0.510456
	Mn	20	0.578127	0.623539	0.646189
	Mn	21	0.320097	0.634471	0.499431
	Mn	22	0.330853	0.611619	0.657028
	Mn	23	0.410303	0.736114	0.645844
	Mn	24	0.454956	0.601637	0.714851
	Mn	25	0.723864	0.623479	0.431434
	Mn	26	0.622908	0.500109	0.433015
	Mn	27	0.702372	0.622866	0.568639
Ni	1	0.528204	0.378738	0.579388	
Ni	2	0.488976	0.489196	0.792056	
Ni	3	0.610581	0.500875	0.732425	
Ni	4	0.432686	0.715164	0.354255	
Ni	5	0.449173	0.611185	0.435673	
Ni	6	0.363574	0.503380	0.425981	
Ni	7	0.456012	0.600456	0.296115	
Ni	8	0.498730	0.492461	0.367222	
Ni	9	0.331791	0.616537	0.355179	
Ni	10	0.368280	0.499490	0.287186	

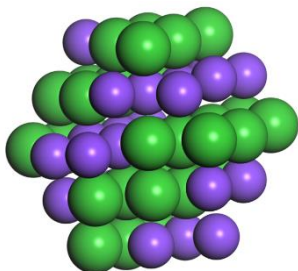
	Ni	11	0.255732	0.488670	0.645342
	Ni	12	0.284590	0.378131	0.565841
	Ni	13	0.576857	0.611561	0.365481
	Ni	14	0.745582	0.479578	0.377120
	Ni	15	0.499369	0.487677	0.231600
	Ni	16	0.664971	0.375790	0.376461
	Ni	17	0.392900	0.391477	0.645759
	Ni	18	0.577884	0.275456	0.656056
	Ni	19	0.331445	0.265644	0.498757
	Ni	20	0.454599	0.272809	0.431967
	Ni	21	0.447488	0.620873	0.572787
	Ni	22	0.538668	0.724888	0.432796
	Ni	23	0.411220	0.734723	0.501017
	Ni	24	0.532775	0.734073	0.567813
	Ni	25	0.366356	0.499529	0.733413
	Ni	26	0.578793	0.613798	0.501879
	Ni	27	0.736237	0.500832	0.512563
	Ni	28	0.656540	0.734109	0.510663

Tabel C-25: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiMn5-nanodeeltjie

 <i>Mn – pers</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Mn	1	0.521974	0.443257	0.705133
	Mn	2	0.522306	0.544966	0.611706
	Mn	3	0.623867	0.364902	0.635024
	Mn	4	0.646432	0.612213	0.578392
	Mn	5	0.493016	0.510368	0.467975
	Mn	6	0.388193	0.691014	0.454441
	Mn	7	0.487950	0.611949	0.376276
	Mn	8	0.240598	0.579052	0.386405
	Mn	9	0.455176	0.589613	0.231103
	Mn	10	0.331287	0.510997	0.275620
	Mn	11	0.274013	0.499943	0.624404
	Mn	12	0.273927	0.612936	0.522815
	Mn	13	0.601744	0.342334	0.478025
	Mn	14	0.589267	0.444273	0.387581
	Mn	15	0.454965	0.231150	0.387450
	Mn	16	0.567348	0.421087	0.241294
	Mn	17	0.453265	0.352673	0.286952
	Mn	18	0.341148	0.409854	0.388610
	Mn	19	0.387249	0.342704	0.624571
	Mn	20	0.376941	0.443937	0.523031
	Mn	21	0.478132	0.264264	0.534193
	Mn	22	0.611662	0.679517	0.319509
	Mn	23	0.556557	0.770685	0.535350
	Mn	24	0.668319	0.702493	0.467412

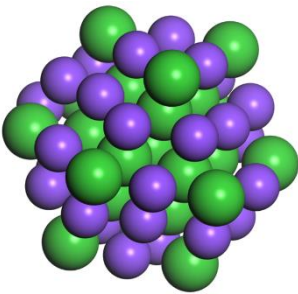
	Mn	25	0.433370	0.612543	0.713662
	Mn	26	0.432213	0.724394	0.601566
	Mn	27	0.712662	0.521685	0.309277
	Mn	28	0.736811	0.443128	0.579060
	Mn	29	0.736897	0.555841	0.478238
	Ni	1	0.511143	0.298715	0.668638
	Ni	2	0.616072	0.478331	0.527219
	Ni	3	0.503251	0.405547	0.568760
	Ni	4	0.645420	0.497793	0.667387
	Ni	5	0.432492	0.454797	0.196818
	Ni	6	0.366067	0.547322	0.422094
	Ni	7	0.455323	0.479045	0.334848
	Ni	8	0.355702	0.645002	0.321277
	Ni	9	0.264106	0.374957	0.555927
	Ni	10	0.250633	0.481903	0.479327
	Ni	11	0.566260	0.309017	0.342760
	Ni	12	0.468324	0.369139	0.432299
	Ni	13	0.354857	0.299420	0.479894
	Ni	14	0.573670	0.547348	0.289764
	Ni	15	0.465443	0.722714	0.298425
	Ni	16	0.520291	0.645375	0.511522
	Ni	17	0.612701	0.578090	0.423913
	Ni	18	0.533339	0.744120	0.410753
	Ni	19	0.736916	0.645412	0.367677
	Ni	20	0.400175	0.488100	0.656308
	Ni	21	0.319975	0.645233	0.646361
	Ni	22	0.401984	0.584150	0.554963
	Ni	23	0.568286	0.578846	0.737878
	Ni	24	0.545714	0.679596	0.653613
	Ni	25	0.679483	0.376524	0.318579
	Ni	26	0.715413	0.432096	0.435456

Tabel C-26: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiMn6-nanodeeltjie

 <i>Mn – pers</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Mn	1	0.701554	0.623887	0.320576
	Mn	2	0.486299	0.513103	0.354222
	Mn	3	0.455725	0.262767	0.579560
	Mn	4	0.444287	0.376056	0.692548
	Mn	5	0.634141	0.635431	0.646308
	Mn	6	0.633924	0.523492	0.545349
	Mn	7	0.657427	0.478139	0.669632
	Mn	8	0.511263	0.466837	0.478004
	Mn	9	0.522337	0.366147	0.376859
	Mn	10	0.690541	0.376573	0.590203

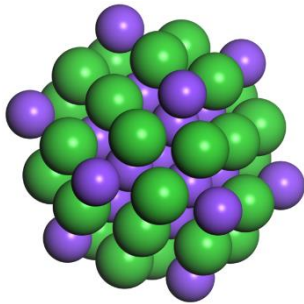
	Mn	11	0.657680	0.320305	0.342311
	Mn	12	0.690644	0.275834	0.489742
	Mn	13	0.636760	0.411093	0.443646
	Mn	14	0.319870	0.320064	0.624584
	Mn	15	0.287081	0.353391	0.477955
	Mn	16	0.276125	0.466343	0.591291
	Mn	17	0.488878	0.679602	0.680028
	Mn	18	0.455470	0.724804	0.544858
	Mn	19	0.477771	0.612417	0.444478
	Mn	20	0.500863	0.577561	0.570478
	Mn	21	0.342708	0.658036	0.477145
	Mn	22	0.521482	0.264092	0.297595
	Mn	23	0.500605	0.421777	0.241808
	Mn	24	0.353441	0.556700	0.377257
	Mn	25	0.342814	0.477598	0.265140
	Ni	1	0.611859	0.455758	0.317207
	Ni	2	0.567310	0.679582	0.364975
	Ni	3	0.575020	0.579340	0.265874
	Ni	4	0.444720	0.545075	0.219158
	Ni	5	0.444054	0.637299	0.310560
	Ni	6	0.430288	0.298909	0.446028
	Ni	7	0.589738	0.209988	0.557391
	Ni	8	0.534868	0.442224	0.611889
	Ni	9	0.571631	0.310060	0.656100
	Ni	10	0.598069	0.656447	0.510758
	Ni	11	0.567728	0.410234	0.747008
	Ni	12	0.747324	0.566550	0.612207
	Ni	13	0.536897	0.545256	0.703184
	Ni	14	0.568260	0.242796	0.424980
	Ni	15	0.553813	0.340802	0.522588
	Ni	16	0.609054	0.556224	0.410428
	Ni	17	0.768022	0.365426	0.422548
	Ni	18	0.725786	0.591176	0.467217
	Ni	19	0.732183	0.489917	0.376883
	Ni	20	0.757045	0.466150	0.512086
	Ni	21	0.383238	0.524785	0.512394
	Ni	22	0.407952	0.390682	0.551498
	Ni	23	0.265793	0.400000	0.353542
	Ni	24	0.255357	0.488681	0.455471
	Ni	25	0.408070	0.498419	0.647209
	Ni	26	0.375273	0.626392	0.612201
	Ni	27	0.252582	0.590246	0.545429
	Ni	28	0.442788	0.734829	0.401554
	Ni	29	0.398776	0.343322	0.309746
	Ni	30	0.389123	0.429828	0.412311

Tabel C-27: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiMn7-nanodeeltjie

 <i>Mn – pers</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
Mn	1		0.478055	0.667960	0.601528
Mn	2		0.556790	0.613134	0.691098
Mn	3		0.500649	0.376708	0.657321
Mn	4		0.578990	0.465782	0.724705
Mn	5		0.703057	0.500256	0.500860
Mn	6		0.680343	0.534155	0.635937
Mn	7		0.432739	0.376264	0.275832
Mn	8		0.422094	0.534047	0.253130
Mn	9		0.320003	0.454293	0.342233
Mn	10		0.388432	0.670013	0.376208
Mn	11		0.253819	0.624060	0.433542
Mn	12		0.376394	0.702223	0.533511
Mn	13		0.421738	0.252858	0.454793
Mn	14		0.319344	0.342457	0.489473
Mn	15		0.411296	0.286450	0.612554
Mn	16		0.264830	0.477825	0.478580
Mn	17		0.286696	0.488756	0.612657
Mn	18		0.366167	0.590632	0.668849
Mn	19		0.387938	0.432922	0.702476
Mn	20		0.634074	0.398009	0.297870
Mn	21		0.601652	0.545290	0.264454
Mn	22		0.714568	0.489577	0.365116
Mn	23		0.510590	0.623082	0.320250
Mn	24		0.590047	0.692295	0.376584
Mn	25		0.568134	0.725881	0.533823
Mn	26		0.691490	0.646540	0.477249
Mn	27		0.533369	0.331062	0.376287
Mn	28		0.623280	0.275366	0.465497
Mn	29		0.612119	0.287813	0.602398
Mn	30		0.735665	0.353959	0.533486
Ni	1		0.498599	0.488632	0.486365
Ni	2		0.599228	0.435422	0.578885
Ni	3		0.589330	0.581190	0.547075
Ni	4		0.490642	0.519093	0.623747
Ni	5		0.466388	0.534509	0.758725
Ni	6		0.667539	0.678258	0.613408
Ni	7		0.690439	0.389435	0.658023
Ni	8		0.300152	0.589772	0.309450
Ni	9		0.401190	0.541477	0.397895
Ni	10		0.342923	0.309757	0.354526
Ni	11		0.420486	0.398839	0.421432
Ni	12		0.399851	0.423462	0.559094
Ni	13		0.388409	0.558913	0.531891

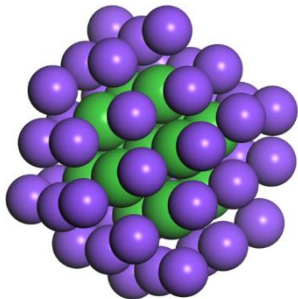
	Ni	14	0.273371	0.614619	0.575526
	Ni	15	0.299158	0.353663	0.634221
	Ni	16	0.533465	0.443839	0.211558
	Ni	17	0.510117	0.473680	0.345034
	Ni	18	0.602825	0.555498	0.409582
	Ni	19	0.489072	0.625950	0.464154
	Ni	20	0.477298	0.758593	0.442832
	Ni	21	0.700875	0.623674	0.332275
	Ni	22	0.613565	0.418925	0.443859
	Ni	23	0.508477	0.346091	0.516371
	Ni	24	0.521619	0.212652	0.544745
	Ni	25	0.723888	0.353545	0.389590

Tabel C-28: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiMn8-nanodeeltjie

 <i>Mn – pers</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Mn	1	0.500250	0.488893	0.487762
	Mn	2	0.600073	0.443749	0.578837
	Mn	3	0.589153	0.578686	0.545655
	Mn	4	0.487973	0.511766	0.622945
	Mn	5	0.465990	0.533872	0.770042
	Mn	6	0.657619	0.670367	0.623993
	Mn	7	0.691297	0.398665	0.658297
	Mn	8	0.308579	0.579352	0.319046
	Mn	9	0.399588	0.533236	0.399238
	Mn	10	0.341771	0.307596	0.364274
	Mn	11	0.410922	0.399238	0.421929
	Mn	12	0.399613	0.421956	0.557134
	Mn	13	0.388146	0.556673	0.533734
	Mn	14	0.264532	0.646141	0.579416
	Mn	15	0.308130	0.364825	0.635473
	Mn	16	0.533703	0.444337	0.197686
	Mn	17	0.511372	0.465680	0.351941
	Mn	18	0.599744	0.556482	0.410554
	Mn	19	0.488689	0.625179	0.465112
	Mn	20	0.466411	0.780074	0.444217
	Mn	21	0.691030	0.634899	0.342060
	Mn	22	0.611432	0.420474	0.443109
	Mn	23	0.510944	0.353423	0.512145
	Mn	24	0.533254	0.208132	0.534122
	Mn	25	0.735345	0.353617	0.387436
	Ni	1	0.475881	0.655786	0.590796
	Ni	2	0.555648	0.601281	0.690747
Ni	3	0.499547	0.377067	0.656049	
Ni	4	0.587099	0.467804	0.716600	

	Ni	5	0.692353	0.505828	0.500618
	Ni	6	0.678102	0.542897	0.645390
	Ni	7	0.443683	0.376428	0.278342
	Ni	8	0.411052	0.510224	0.254943
	Ni	9	0.320643	0.435632	0.328866
	Ni	10	0.399125	0.678255	0.376596
	Ni	11	0.297724	0.612363	0.446789
	Ni	12	0.376821	0.701079	0.511180
	Ni	13	0.423096	0.255542	0.457055
	Ni	14	0.318862	0.330361	0.500471
	Ni	15	0.411778	0.285355	0.590602
	Ni	16	0.298117	0.466577	0.477057
	Ni	17	0.296135	0.509167	0.612736
	Ni	18	0.378601	0.592298	0.671070
	Ni	19	0.387747	0.456350	0.697842
	Ni	20	0.620623	0.398137	0.299222
	Ni	21	0.610968	0.532126	0.273218
	Ni	22	0.701816	0.488792	0.364009
	Ni	23	0.497631	0.599750	0.320798
	Ni	24	0.576845	0.699809	0.387980
	Ni	25	0.576439	0.723049	0.521799
	Ni	26	0.679888	0.645935	0.483282
	Ni	27	0.527108	0.321161	0.377583
	Ni	28	0.622278	0.277024	0.465980
	Ni	29	0.610475	0.300131	0.600993
	Ni	30	0.701623	0.365636	0.523790

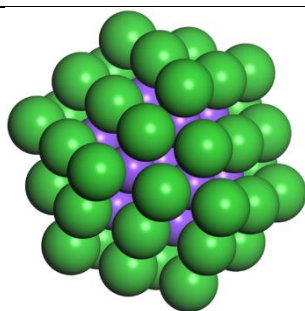
Tabel C-29: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiMn9-nanodeeltjie

 <i>Mn – pers</i> <i>Ni – groen</i>			x	y	z
	Mn	1	0.463682	0.669202	0.613055
	Mn	2	0.567528	0.601828	0.712586
	Mn	3	0.497192	0.375871	0.656926
	Mn	4	0.589601	0.465530	0.724094
	Mn	5	0.454398	0.545147	0.780288
	Mn	6	0.734936	0.510967	0.522718
	Mn	7	0.690198	0.545185	0.646037
	Mn	8	0.668215	0.679945	0.623710
	Mn	9	0.725284	0.408697	0.669413
	Mn	10	0.432695	0.364567	0.286613
	Mn	11	0.410655	0.500722	0.263658
	Mn	12	0.308935	0.443140	0.331668
	Mn	13	0.264804	0.578567	0.286699
	Mn	14	0.365719	0.657275	0.364790
	Mn	15	0.242279	0.634854	0.422699
	Mn	16	0.343316	0.723719	0.500676

	Mn	17	0.320132	0.308474	0.342735
	Mn	18	0.432253	0.262483	0.443810
	Mn	19	0.308316	0.342961	0.488731
	Mn	20	0.399101	0.286345	0.578957
	Mn	21	0.275709	0.500082	0.467190
	Mn	22	0.275026	0.499364	0.600635
	Mn	23	0.252280	0.646682	0.557963
	Mn	24	0.343451	0.579357	0.668601
	Mn	25	0.297275	0.374768	0.645970
	Mn	26	0.365438	0.443864	0.713892
	Mn	27	0.533959	0.443307	0.219256
	Mn	28	0.634623	0.386652	0.309352
	Mn	29	0.612494	0.522675	0.275455
	Mn	30	0.734790	0.477485	0.376674
	Mn	31	0.502117	0.601037	0.319694
	Mn	32	0.601074	0.691063	0.386771
	Mn	33	0.466668	0.757234	0.442716
	Mn	34	0.567748	0.713204	0.522473
	Mn	35	0.702324	0.601744	0.331249
	Mn	36	0.702140	0.646319	0.477363
	Mn	37	0.533210	0.319374	0.376313
	Mn	38	0.645628	0.287029	0.454913
	Mn	39	0.544766	0.219645	0.524769
	Mn	40	0.633833	0.299071	0.590823
	Mn	41	0.768323	0.331980	0.387581
	Mn	42	0.746058	0.375820	0.532950
	Ni	1	0.502519	0.487483	0.488276
	Ni	2	0.602383	0.441967	0.581363
	Ni	3	0.588459	0.577884	0.555311
	Ni	4	0.481269	0.520471	0.635039
	Ni	5	0.399693	0.532339	0.399178
	Ni	6	0.411029	0.397664	0.420016
	Ni	7	0.397655	0.430410	0.562352
	Ni	8	0.386018	0.568589	0.534059
	Ni	9	0.517705	0.459321	0.351718
	Ni	10	0.604097	0.554680	0.418221
	Ni	11	0.489164	0.621447	0.462360
	Ni	12	0.622520	0.419459	0.444400
	Ni	13	0.512590	0.354208	0.513801

Tabel C-30: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiMn10-nanodeeltjie

			x	y	z
	Mn	1	0.499935	0.488987	0.489190
	Mn	2	0.600195	0.443102	0.579184
	Mn	3	0.589099	0.579337	0.545852



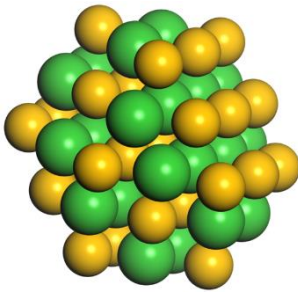
Mn – pers
Ni - groen

Mn	4	0.488744	0.512168	0.626358
Mn	5	0.399550	0.534206	0.398290
Mn	6	0.410742	0.398541	0.421441
Mn	7	0.399751	0.421769	0.557888
Mn	8	0.388589	0.568048	0.534471
Mn	9	0.511113	0.465965	0.353813
Mn	10	0.599859	0.556854	0.410245
Mn	11	0.489283	0.624055	0.465907
Mn	12	0.611214	0.419207	0.443076
Mn	13	0.511073	0.354035	0.511744
Ni	1	0.479332	0.656644	0.600045
Ni	2	0.576423	0.601032	0.690487
Ni	3	0.491931	0.378622	0.656285
Ni	4	0.587562	0.466733	0.715878
Ni	5	0.466910	0.545547	0.758033
Ni	6	0.692411	0.502791	0.501595
Ni	7	0.679751	0.533646	0.644397
Ni	8	0.657633	0.668573	0.612413
Ni	9	0.691429	0.398764	0.658827
Ni	10	0.432350	0.376344	0.280706
Ni	11	0.411745	0.510856	0.255059
Ni	12	0.320753	0.443633	0.331960
Ni	13	0.310219	0.579125	0.310274
Ni	14	0.388068	0.677576	0.376649
Ni	15	0.287849	0.612263	0.444501
Ni	16	0.377443	0.700941	0.510897
Ni	17	0.342980	0.308337	0.354892
Ni	18	0.422036	0.263048	0.456279
Ni	19	0.319375	0.339526	0.500355
Ni	20	0.410908	0.286931	0.590416
Ni	21	0.307983	0.476802	0.477107
Ni	22	0.297705	0.499900	0.612451
Ni	23	0.278231	0.634448	0.579079
Ni	24	0.377062	0.591107	0.669724
Ni	25	0.309873	0.365536	0.635493
Ni	26	0.387920	0.455760	0.701420
Ni	27	0.532957	0.443531	0.217627
Ni	28	0.622820	0.398747	0.300476
Ni	29	0.611799	0.533162	0.276541
Ni	30	0.703167	0.488028	0.365258
Ni	31	0.490367	0.600393	0.321366
Ni	32	0.587832	0.691190	0.387606
Ni	33	0.477466	0.758774	0.432490
Ni	34	0.577626	0.722775	0.522024
Ni	35	0.691408	0.623146	0.342500
Ni	36	0.679898	0.645612	0.477066

	Ni	37	0.521934	0.321451	0.377777
	Ni	38	0.622119	0.276304	0.466474
	Ni	39	0.522428	0.219980	0.545468
	Ni	40	0.611195	0.306095	0.601731
	Ni	41	0.712944	0.353711	0.388130
	Ni	42	0.702283	0.365501	0.523347

6.3.4 NiZn-nanodeeltjes

Tabel C-31: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiZn1-nanodeeltjie

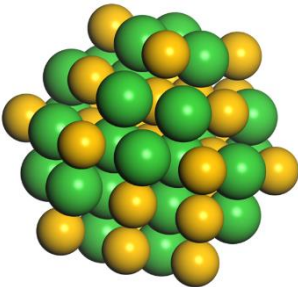


Zn – geel
Ni - groen

		x	y	z
Zn	1	0.500896	0.506394	0.515579
Zn	2	0.413974	0.653741	0.647746
Zn	3	0.655259	0.625646	0.482912
Zn	4	0.547149	0.760357	0.622016
Zn	5	0.506302	0.532138	0.651445
Zn	6	0.660441	0.656742	0.630731
Zn	7	0.603081	0.420992	0.681156
Zn	8	0.514374	0.558287	0.793027
Zn	9	0.747543	0.534123	0.647511
Zn	10	0.340460	0.354899	0.400418
Zn	11	0.474095	0.455774	0.230566
Zn	12	0.488858	0.481564	0.380797
Zn	13	0.636850	0.590386	0.331285
Zn	14	0.254054	0.478114	0.384343
Zn	15	0.252672	0.500828	0.532058
Zn	16	0.390622	0.593070	0.351331
Zn	17	0.318125	0.724252	0.487352
Zn	18	0.533538	0.703798	0.320716
Zn	19	0.413290	0.611839	0.500401
Zn	20	0.555105	0.738029	0.467860
Zn	21	0.454740	0.251944	0.409169
Zn	22	0.445607	0.274155	0.564052
Zn	23	0.585897	0.361746	0.385636
Zn	24	0.716304	0.465090	0.345867
Zn	25	0.587817	0.400467	0.531780
Zn	26	0.746302	0.510478	0.495474
Zn	27	0.682662	0.287703	0.546072
Zn	28	0.345345	0.385206	0.545895
Zn	29	0.267845	0.534486	0.672359
Zn	30	0.356610	0.417274	0.692509
Zn	31	0.467259	0.308649	0.711811
Ni	1	0.626350	0.524995	0.577836
Ni	2	0.544556	0.654845	0.700918

	Ni	3	0.542166	0.635403	0.563117
	Ni	4	0.632212	0.555113	0.713478
	Ni	5	0.455927	0.357652	0.330082
	Ni	6	0.367973	0.456397	0.317949
	Ni	7	0.591100	0.466545	0.298228
	Ni	8	0.511199	0.577507	0.287171
	Ni	9	0.373608	0.487377	0.453925
	Ni	10	0.298203	0.622522	0.577531
	Ni	11	0.287297	0.592678	0.443610
	Ni	12	0.532298	0.610477	0.422422
	Ni	13	0.444110	0.735460	0.544262
	Ni	14	0.433808	0.712668	0.410510
	Ni	15	0.556227	0.276245	0.488903
	Ni	16	0.459185	0.376575	0.468400
	Ni	17	0.566408	0.298722	0.622593
	Ni	18	0.702217	0.388702	0.455785
	Ni	19	0.620545	0.499635	0.436140
	Ni	20	0.712856	0.420546	0.589512
	Ni	21	0.468241	0.401582	0.609108
	Ni	22	0.390138	0.544434	0.725701
	Ni	23	0.379708	0.511746	0.591652
	Ni	24	0.477833	0.435632	0.745343

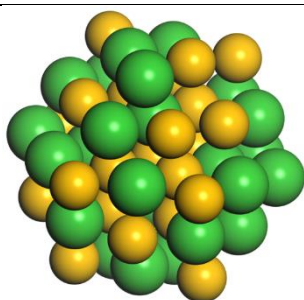
Tabel C-32: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiZn2-nanodeeltjie

 <i>Zn – geel</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Zn	1	0.468835	0.310131	0.296358
	Zn	2	0.350040	0.321784	0.379883
	Zn	3	0.476677	0.209956	0.548220
	Zn	4	0.623275	0.503828	0.670117
	Zn	5	0.727209	0.626888	0.555586
	Zn	6	0.494532	0.627815	0.507809
	Zn	7	0.379304	0.659169	0.601760
	Zn	8	0.343085	0.481372	0.357727
	Zn	9	0.501497	0.772231	0.488279
	Zn	10	0.475885	0.608508	0.263996
	Zn	11	0.474119	0.546398	0.391289
	Zn	12	0.495498	0.489635	0.521250
	Zn	13	0.611624	0.623117	0.404227
	Zn	14	0.597062	0.471050	0.428475
	Zn	15	0.734370	0.485286	0.566763
	Zn	16	0.601363	0.320529	0.433502
	Zn	17	0.701833	0.465793	0.329351
	Zn	18	0.466462	0.456413	0.265577
	Zn	19	0.521596	0.652743	0.739723

	Zn	20	0.388770	0.504026	0.605844
	Zn	21	0.490950	0.369423	0.769837
	Zn	22	0.264134	0.641346	0.456316
	Zn	23	0.370659	0.424050	0.488923
	Zn	24	0.273975	0.512654	0.702809
	Zn	25	0.245658	0.356040	0.477804
	Zn	26	0.722193	0.333691	0.567311
	Zn	27	0.489319	0.352628	0.530476
	Zn	28	0.615697	0.355968	0.680917
	Zn	29	0.372515	0.345160	0.636893
	Ni	1	0.467577	0.273581	0.423658
	Ni	2	0.477642	0.409110	0.399808
	Ni	3	0.366612	0.289379	0.511535
	Ni	4	0.504348	0.572980	0.631604
	Ni	5	0.621800	0.635433	0.644462
	Ni	6	0.613046	0.556592	0.535967
	Ni	7	0.511061	0.712605	0.611595
	Ni	8	0.611321	0.693166	0.522213
	Ni	9	0.366359	0.623418	0.355860
	Ni	10	0.388436	0.700872	0.466672
	Ni	11	0.489234	0.680589	0.379444
	Ni	12	0.611895	0.417898	0.555857
	Ni	13	0.712846	0.409925	0.455972
	Ni	14	0.713373	0.544680	0.444639
	Ni	15	0.577998	0.388307	0.310314
	Ni	16	0.577581	0.522950	0.307485
	Ni	17	0.510420	0.511260	0.749427
	Ni	18	0.500501	0.430580	0.645576
	Ni	19	0.399837	0.579908	0.714938
	Ni	20	0.389387	0.444655	0.726005
	Ni	21	0.255477	0.499246	0.467025
	Ni	22	0.275708	0.567985	0.577875
	Ni	23	0.374114	0.564997	0.479589
	Ni	24	0.275737	0.432753	0.588423
	Ni	25	0.599285	0.280852	0.566994
	Ni	26	0.499204	0.295023	0.655411

Tabel C-33: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiZn3-nanodeeltjie

			x	y	z
	Zn	1	0.724160	0.465445	0.600126
	Zn	2	0.656119	0.445683	0.478940
	Zn	3	0.622159	0.399487	0.667839
	Zn	4	0.287058	0.634989	0.455983
	Zn	5	0.398683	0.567151	0.465251

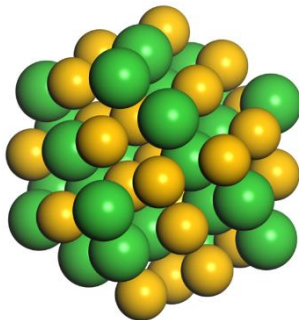


Zn – geel
Ni - groen

Zn	6	0.385089	0.679047	0.377255
Zn	7	0.330723	0.556938	0.345182
Zn	8	0.434271	0.609545	0.275930
Zn	9	0.420894	0.264732	0.398915
Zn	10	0.467940	0.378534	0.432635
Zn	11	0.520683	0.319984	0.320990
Zn	12	0.398638	0.376681	0.310661
Zn	13	0.500588	0.432564	0.243048
Zn	14	0.646407	0.724484	0.545625
Zn	15	0.690152	0.678347	0.432357
Zn	16	0.610122	0.668371	0.320989
Zn	17	0.780472	0.410115	0.489399
Zn	18	0.757700	0.509686	0.399332
Zn	19	0.678925	0.488564	0.287766
Zn	20	0.343639	0.624381	0.578081
Zn	21	0.296218	0.511411	0.534016
Zn	22	0.366504	0.511570	0.648101
Zn	23	0.498752	0.264997	0.511874
Zn	24	0.375531	0.321167	0.511578
Zn	25	0.445243	0.342876	0.623683
Zn	26	0.656843	0.623252	0.634006
Zn	27	0.578167	0.623302	0.511259
Ni	1	0.544580	0.578628	0.701408
Ni	2	0.525487	0.501973	0.471652
Ni	3	0.599318	0.511139	0.591797
Ni	4	0.692428	0.335767	0.566389
Ni	5	0.489676	0.453256	0.693387
Ni	6	0.328849	0.430173	0.421138
Ni	7	0.375139	0.489173	0.232049
Ni	8	0.489958	0.734381	0.308181
Ni	9	0.448735	0.494100	0.354287
Ni	10	0.504887	0.620904	0.394401
Ni	11	0.624258	0.367663	0.242868
Ni	12	0.580053	0.432313	0.361663
Ni	13	0.725811	0.577580	0.520413
Ni	14	0.738668	0.615083	0.316888
Ni	15	0.569899	0.747870	0.434957
Ni	16	0.562904	0.556521	0.251564
Ni	17	0.633960	0.558989	0.400068
Ni	18	0.721515	0.379977	0.368175
Ni	19	0.432823	0.703380	0.506115
Ni	20	0.417329	0.447593	0.541236
Ni	21	0.471476	0.575339	0.583053
Ni	22	0.308835	0.390726	0.612486
Ni	23	0.419465	0.635812	0.695469
Ni	24	0.603130	0.305287	0.432630

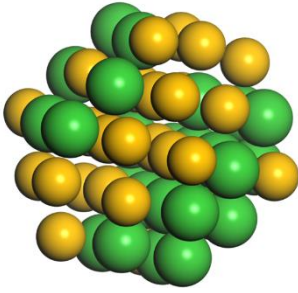
	Ni	25	0.551034	0.384835	0.548324
	Ni	26	0.567020	0.275126	0.635109
	Ni	27	0.542446	0.701206	0.632614
	Ni	28	0.668187	0.515769	0.722523

Tabel C-34: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiZn4-nanodeeltjie

 <i>Zn – geel</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Zn	1	0.576695	0.681093	0.436282
	Zn	2	0.416302	0.681529	0.637149
	Zn	3	0.385156	0.733897	0.389830
	Zn	4	0.339723	0.690831	0.516728
	Zn	5	0.499925	0.495098	0.471224
	Zn	6	0.681699	0.430482	0.536712
	Zn	7	0.586274	0.320691	0.319834
	Zn	8	0.526071	0.243634	0.446333
	Zn	9	0.657677	0.309574	0.451666
	Zn	10	0.601201	0.261130	0.576671
	Zn	11	0.508543	0.431671	0.718417
	Zn	12	0.566042	0.494808	0.594188
	Zn	13	0.659716	0.492696	0.293869
	Zn	14	0.690372	0.611486	0.367739
	Zn	15	0.518636	0.618224	0.549172
	Zn	16	0.760138	0.603268	0.491821
	Zn	17	0.587729	0.622556	0.682209
	Zn	18	0.703254	0.559581	0.616171
	Zn	19	0.412701	0.383603	0.272755
	Zn	20	0.342091	0.308645	0.388697
	Zn	21	0.475559	0.376394	0.405703
	Zn	22	0.314785	0.565412	0.425136
	Zn	23	0.296321	0.439951	0.343752
	Zn	24	0.409433	0.316615	0.526509
	Zn	25	0.333714	0.499276	0.675629
	Zn	26	0.391726	0.554946	0.549317
	Zn	27	0.243261	0.384159	0.469186
	Zn	28	0.483291	0.558076	0.237983
Zn	29	0.496274	0.682988	0.317825	
Ni	1	0.545306	0.735080	0.612309	
Ni	2	0.465544	0.735328	0.500933	
Ni	3	0.288059	0.611960	0.612563	
Ni	4	0.545988	0.373639	0.522323	
Ni	5	0.491164	0.318969	0.634614	
Ni	6	0.612948	0.377281	0.645297	
Ni	7	0.532221	0.444186	0.298483	
Ni	8	0.555507	0.558397	0.365288	

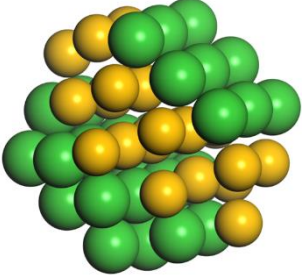
	Ni	9	0.712125	0.376745	0.343302
	Ni	10	0.633462	0.555251	0.487101
	Ni	11	0.612720	0.433674	0.411730
	Ni	12	0.735166	0.489905	0.421455
	Ni	13	0.466785	0.554998	0.668574
	Ni	14	0.634721	0.489262	0.705269
	Ni	15	0.645533	0.668081	0.556785
	Ni	16	0.455774	0.265497	0.331793
	Ni	17	0.388135	0.375938	0.690998
	Ni	18	0.365666	0.441391	0.468281
	Ni	19	0.310034	0.387905	0.589006
	Ni	20	0.442564	0.435022	0.589822
	Ni	21	0.264422	0.499930	0.544859
	Ni	22	0.601203	0.623381	0.265117
	Ni	23	0.443995	0.615066	0.432416
	Ni	24	0.421780	0.501225	0.355048
	Ni	25	0.353740	0.511236	0.242927
	Ni	26	0.376260	0.621629	0.310467

Tabel C-35: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiZn5-nanodeeltjie

 <i>Zn – geel</i> <i>Ni – groen</i>			x	y	z
	Zn	1	0.637788	0.471272	0.483174
	Zn	2	0.611836	0.458694	0.274202
	Zn	3	0.564634	0.548959	0.384515
	Zn	4	0.682308	0.378142	0.373674
	Zn	5	0.333020	0.379608	0.553618
	Zn	6	0.378398	0.666408	0.529629
	Zn	7	0.230260	0.548592	0.560016
	Zn	8	0.425275	0.669646	0.714743
	Zn	9	0.352249	0.645506	0.328295
	Zn	10	0.425394	0.566168	0.421136
	Zn	11	0.680997	0.621506	0.464539
	Zn	12	0.569512	0.772593	0.479483
	Zn	13	0.578255	0.657211	0.700994
	Zn	14	0.499438	0.733525	0.602110
	Zn	15	0.525537	0.635120	0.492657
	Zn	16	0.495053	0.638166	0.284677
	Zn	17	0.455907	0.726311	0.396832
	Zn	18	0.494850	0.491976	0.519264
	Zn	19	0.535207	0.506560	0.712670
	Zn	20	0.615198	0.317939	0.499867
	Zn	21	0.449719	0.219306	0.534698
	Zn	22	0.644556	0.333955	0.689723
	Zn	23	0.452717	0.486169	0.295759
	Zn	24	0.534383	0.408378	0.409217

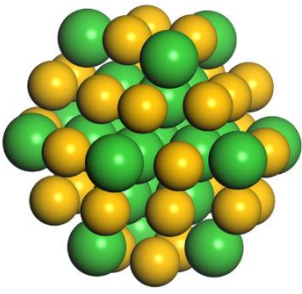
	Zn	25	0.570622	0.310039	0.307212
	Zn	26	0.682080	0.485558	0.680180
	Zn	27	0.600819	0.559752	0.589665
	Zn	28	0.777829	0.454617	0.455546
	Zn	29	0.726076	0.391240	0.576307
	Ni	1	0.698515	0.521189	0.366300
	Ni	2	0.376390	0.398808	0.734911
	Ni	3	0.441005	0.444471	0.633392
	Ni	4	0.361832	0.523294	0.544112
	Ni	5	0.399066	0.534136	0.724087
	Ni	6	0.307955	0.477658	0.656224
	Ni	7	0.322167	0.612044	0.645290
	Ni	8	0.309223	0.376575	0.364769
	Ni	9	0.321279	0.510057	0.343578
	Ni	10	0.269704	0.456210	0.464643
	Ni	11	0.296050	0.590389	0.444583
	Ni	12	0.701681	0.621906	0.657192
	Ni	13	0.466134	0.590053	0.612412
	Ni	14	0.623677	0.690043	0.569735
	Ni	15	0.623744	0.600119	0.276591
	Ni	16	0.588821	0.687438	0.377486
	Ni	17	0.475944	0.353968	0.522783
	Ni	18	0.510979	0.365424	0.712659
	Ni	19	0.411491	0.309606	0.634833
	Ni	20	0.544066	0.285658	0.612026
	Ni	21	0.441863	0.353709	0.332083
	Ni	22	0.376828	0.298659	0.443552
	Ni	23	0.398937	0.433841	0.433223
	Ni	24	0.510368	0.266307	0.422014
	Ni	25	0.579773	0.419574	0.600886
	Ni	26	0.734900	0.532758	0.556734

Tabel C-36: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiZn6-nanodeeltjie

 <i>Zn – geel</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Zn	1	0.538780	0.487473	0.638232
	Zn	2	0.366626	0.578198	0.723581
	Zn	3	0.442213	0.585819	0.591532
	Zn	4	0.466632	0.477161	0.768853
	Zn	5	0.645546	0.521780	0.274110
	Zn	6	0.559192	0.502401	0.390052
	Zn	7	0.712761	0.545771	0.403037
	Zn	8	0.612130	0.645979	0.351935
	Zn	9	0.462838	0.610200	0.318309
	Zn	10	0.294532	0.675974	0.407268

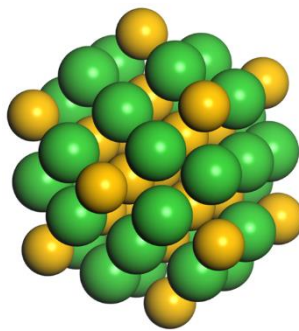
	Zn	11	0.384823	0.577678	0.459765
	Zn	12	0.523216	0.611556	0.472258
	Zn	13	0.344428	0.701764	0.554997
	Zn	14	0.427767	0.727179	0.431047
	Zn	15	0.661582	0.390020	0.423657
	Zn	16	0.569481	0.380540	0.548579
	Zn	17	0.660317	0.279225	0.591916
	Zn	18	0.725896	0.416877	0.567820
	Zn	19	0.618619	0.513504	0.519646
	Zn	20	0.648385	0.399083	0.691608
	Zn	21	0.472350	0.473873	0.501457
	Zn	22	0.287427	0.555789	0.577999
	Zn	23	0.396280	0.453883	0.617594
	Zn	24	0.481221	0.340859	0.670336
	Zn	25	0.320795	0.432203	0.733582
	Ni	1	0.578454	0.623304	0.599960
	Ni	2	0.421584	0.691038	0.668294
	Ni	3	0.510376	0.600677	0.712706
	Ni	4	0.600898	0.511693	0.756319
	Ni	5	0.456036	0.376193	0.298636
	Ni	6	0.590367	0.398490	0.308811
	Ni	7	0.510648	0.489931	0.263220
	Ni	8	0.657008	0.645099	0.488605
	Ni	9	0.376244	0.466582	0.253351
	Ni	10	0.287346	0.442084	0.365401
	Ni	11	0.422107	0.476855	0.375094
	Ni	12	0.253828	0.544775	0.443492
	Ni	13	0.331992	0.566508	0.332487
	Ni	14	0.567316	0.735378	0.444117
	Ni	15	0.488166	0.713242	0.555123
	Ni	16	0.544933	0.275967	0.343007
	Ni	17	0.466840	0.243606	0.454293
	Ni	18	0.601374	0.275742	0.466509
	Ni	19	0.513821	0.373838	0.421081
	Ni	20	0.522954	0.253294	0.571174
	Ni	21	0.746405	0.545678	0.533766
	Ni	22	0.670588	0.534390	0.644783
	Ni	23	0.377404	0.342988	0.410529
	Ni	24	0.198385	0.432795	0.487873
	Ni	25	0.276841	0.331437	0.521166
	Ni	26	0.432353	0.345458	0.533669
	Ni	27	0.254972	0.422269	0.611083
	Ni	28	0.332922	0.446285	0.493482
	Ni	29	0.374551	0.231465	0.544740
	Ni	30	0.344424	0.329488	0.634548

Tabel C-37: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiZn7-nanodeeltjie

 <i>Zn – geel</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
Zn	1		0.476225	0.655561	0.598838
Zn	2		0.571412	0.615192	0.701944
Zn	3		0.498270	0.368922	0.651326
Zn	4		0.583469	0.467401	0.724828
Zn	5		0.703232	0.510676	0.503225
Zn	6		0.690944	0.543049	0.650376
Zn	7		0.425552	0.365617	0.275281
Zn	8		0.408057	0.509973	0.249117
Zn	9		0.305671	0.438488	0.330965
Zn	10		0.386615	0.681322	0.362612
Zn	11		0.277495	0.620537	0.439162
Zn	12		0.373972	0.713291	0.508868
Zn	13		0.426944	0.249881	0.457067
Zn	14		0.305410	0.324294	0.496655
Zn	15		0.400278	0.272900	0.601240
Zn	16		0.294833	0.475837	0.477298
Zn	17		0.275560	0.503380	0.622285
Zn	18		0.367768	0.600715	0.681816
Zn	19		0.384097	0.447744	0.705254
Zn	20		0.626545	0.387001	0.293235
Zn	21		0.619117	0.531088	0.263446
Zn	22		0.723663	0.478604	0.357702
Zn	23		0.500684	0.600736	0.316794
Zn	24		0.591193	0.701675	0.376819
Zn	25		0.576065	0.731368	0.521940
Zn	26		0.694208	0.656981	0.476085
Zn	27		0.525982	0.322820	0.374769
Zn	28		0.625263	0.271311	0.470151
Zn	29		0.623190	0.297635	0.616047
Zn	30		0.723484	0.365606	0.529801
Ni	1		0.500134	0.491101	0.487878
Ni	2		0.599756	0.444272	0.577467
Ni	3		0.588064	0.580437	0.547288
Ni	4		0.488268	0.512971	0.625254
Ni	5		0.466797	0.545161	0.753624
Ni	6		0.657812	0.669026	0.611640
Ni	7		0.691432	0.405025	0.658760
Ni	8		0.309409	0.578432	0.310335
Ni	9		0.399500	0.535547	0.398068
Ni	10		0.341955	0.308560	0.365539
Ni	11		0.411779	0.399653	0.424051
Ni	12		0.399704	0.430372	0.559186
Ni	13		0.388732	0.566552	0.534291

	Ni	14	0.286383	0.634375	0.577952
	Ni	15	0.307941	0.367186	0.625225
	Ni	16	0.522769	0.443822	0.220373
	Ni	17	0.511720	0.465124	0.352291
	Ni	18	0.600178	0.554508	0.411228
	Ni	19	0.488646	0.626601	0.456785
	Ni	20	0.477551	0.758003	0.432384
	Ni	21	0.691626	0.613243	0.343311
	Ni	22	0.611956	0.418986	0.440896
	Ni	23	0.511385	0.355348	0.511728
	Ni	24	0.522194	0.231422	0.556760
	Ni	25	0.712379	0.343831	0.391306

Tabel C-38: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiZn8-nanodeeltjie

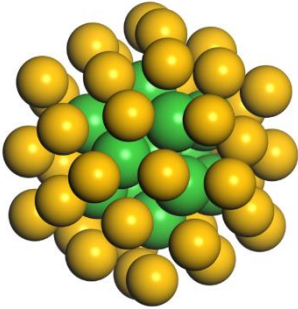


Zn – geel
Ni - groen

		x	y	z
Zn	1	0.514683	0.491255	0.499880
Zn	2	0.338011	0.564305	0.400415
Zn	3	0.492027	0.627545	0.639282
Zn	4	0.310435	0.683408	0.521485
Zn	5	0.380894	0.462089	0.506183
Zn	6	0.344940	0.595915	0.643619
Zn	7	0.395861	0.354759	0.613031
Zn	8	0.232344	0.430935	0.512714
Zn	9	0.367897	0.487786	0.740181
Zn	10	0.683785	0.386387	0.361748
Zn	11	0.800563	0.548093	0.488420
Zn	12	0.650406	0.519229	0.495450
Zn	13	0.639570	0.655804	0.633065
Zn	14	0.659499	0.499291	0.262098
Zn	15	0.508944	0.455722	0.258398
Zn	16	0.633794	0.623307	0.387251
Zn	17	0.466845	0.688197	0.299210
Zn	18	0.615495	0.749339	0.519953
Zn	19	0.489929	0.586342	0.401690
Zn	20	0.464097	0.727848	0.534627
Zn	21	0.715822	0.295048	0.477178
Zn	22	0.568666	0.254020	0.466329
Zn	23	0.690204	0.419932	0.605654
Zn	24	0.671387	0.542147	0.726146
Zn	25	0.536496	0.396184	0.598614
Zn	26	0.513463	0.525484	0.745447
Zn	27	0.557042	0.296628	0.701401
Zn	28	0.539591	0.355751	0.361929
Zn	29	0.352101	0.444226	0.275273
Zn	30	0.394216	0.324412	0.367299

	Zn	31	0.412227	0.228772	0.488160
	Ni	1	0.445054	0.499274	0.624962
	Ni	2	0.285766	0.556159	0.531084
	Ni	3	0.420808	0.598637	0.522978
	Ni	4	0.309758	0.466001	0.622502
	Ni	5	0.745561	0.422428	0.478076
	Ni	6	0.722898	0.511897	0.379541
	Ni	7	0.724426	0.555279	0.602832
	Ni	8	0.699899	0.644865	0.510670
	Ni	9	0.585510	0.487486	0.375933
	Ni	10	0.421359	0.556504	0.286885
	Ni	11	0.555094	0.578561	0.276692
	Ni	12	0.561776	0.623397	0.520553
	Ni	13	0.399270	0.690543	0.421885
	Ni	14	0.533209	0.713262	0.421657
	Ni	15	0.633214	0.298066	0.578463
	Ni	16	0.609225	0.387543	0.478106
	Ni	17	0.500075	0.265143	0.578663
	Ni	18	0.600914	0.430931	0.713658
	Ni	19	0.585418	0.525308	0.620652
	Ni	20	0.467089	0.399828	0.723500
	Ni	21	0.468932	0.355628	0.479665
	Ni	22	0.308197	0.423083	0.398237
	Ni	23	0.443918	0.455856	0.379426
	Ni	24	0.332159	0.333968	0.489348

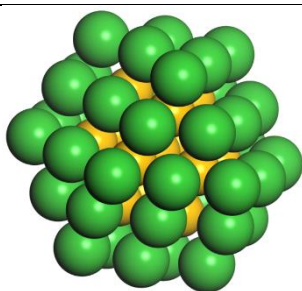
Tabel C-39: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiZn9-nanodeeltjie

 <i>Zn – geel</i> <i>Ni - groen</i>			x	y	z
	Zn	1	0.465362	0.681738	0.597256
	Zn	2	0.548122	0.622692	0.699532
	Zn	3	0.509624	0.379406	0.661647
	Zn	4	0.616377	0.493316	0.695248
	Zn	5	0.486947	0.503351	0.765640
	Zn	6	0.715681	0.521940	0.495695
	Zn	7	0.703353	0.600000	0.633112
	Zn	8	0.607863	0.715920	0.609066
	Zn	9	0.737176	0.460699	0.625214
	Zn	10	0.446912	0.360557	0.275584
	Zn	11	0.381977	0.491526	0.276648
	Zn	12	0.296394	0.385798	0.341875
	Zn	13	0.262345	0.523953	0.350162
	Zn	14	0.350857	0.652892	0.340783
	Zn	15	0.276470	0.609024	0.465322
	Zn	16	0.380539	0.715607	0.477952
	Zn	17	0.389217	0.265594	0.365547

	Zn	18	0.452725	0.228963	0.486876
	Zn	19	0.322533	0.315835	0.487985
	Zn	20	0.399658	0.297784	0.612667
	Zn	21	0.285215	0.463027	0.479858
	Zn	22	0.277120	0.522810	0.620609
	Zn	23	0.310321	0.669179	0.597165
	Zn	24	0.390469	0.589579	0.691576
	Zn	25	0.274494	0.382510	0.608875
	Zn	26	0.377084	0.435298	0.699801
	Zn	27	0.512187	0.476628	0.208978
	Zn	28	0.609184	0.390916	0.283942
	Zn	29	0.622095	0.544642	0.274743
	Zn	30	0.721574	0.461634	0.355884
	Zn	31	0.489126	0.599737	0.314602
	Zn	32	0.599130	0.682147	0.356556
	Zn	33	0.465202	0.735426	0.361638
	Zn	34	0.544544	0.750941	0.486526
	Zn	35	0.723508	0.602069	0.366008
	Zn	36	0.670791	0.667842	0.485420
	Zn	37	0.532542	0.300441	0.377614
	Zn	38	0.620797	0.265607	0.496426
	Zn	39	0.535229	0.245177	0.612449
	Zn	40	0.649376	0.328769	0.635025
	Zn	41	0.690315	0.312363	0.377459
	Zn	42	0.723907	0.374469	0.510119
	Ni	1	0.499921	0.489008	0.487527
	Ni	2	0.600700	0.441330	0.566051
	Ni	3	0.588396	0.576759	0.555062
	Ni	4	0.488955	0.511681	0.622875
	Ni	5	0.399190	0.537508	0.409705
	Ni	6	0.411566	0.401768	0.421256
	Ni	7	0.400463	0.430335	0.556620
	Ni	8	0.390279	0.566875	0.544090
	Ni	9	0.510740	0.467062	0.352305
	Ni	10	0.599247	0.548976	0.418979
	Ni	11	0.489829	0.623317	0.465504
	Ni	12	0.609583	0.411933	0.431858
	Ni	13	0.510060	0.354800	0.511645

Tabel C-40: Die fraksionele koördinate en voorstelling van die geoptimiseerde NiZn10-nanodeeltjie

			x	y	z
	Zn	1	0.478575	0.656284	0.599859
	Zn	2	0.567484	0.601408	0.700008
	Zn	3	0.497137	0.377744	0.654174



Zn – geel
Ni - groen

Zn	4	0.578541	0.466480	0.722588
Zn	5	0.466237	0.534080	0.768308
Zn	6	0.701814	0.500121	0.499860
Zn	7	0.678426	0.533754	0.646592
Zn	8	0.657137	0.670263	0.623443
Zn	9	0.691651	0.399152	0.668216
Zn	10	0.432530	0.376427	0.276201
Zn	11	0.411547	0.511442	0.253953
Zn	12	0.321165	0.443733	0.330918
Zn	13	0.299837	0.578979	0.309643
Ni	1	0.377559	0.678253	0.375927
Ni	2	0.287207	0.612217	0.444888
Ni	3	0.377116	0.702046	0.510937
Ni	4	0.343093	0.307078	0.354377
Ni	5	0.421959	0.254509	0.455640
Ni	6	0.320381	0.333243	0.499769
Ni	7	0.405821	0.286298	0.589963
Ni	8	0.298440	0.477305	0.476308
Ni	9	0.287193	0.499900	0.611708
Ni	10	0.275850	0.634705	0.578842
Ni	11	0.367008	0.590160	0.670924
Ni	12	0.298286	0.365385	0.634657
Ni	13	0.377623	0.455670	0.701426
Ni	14	0.533699	0.443784	0.207822
Ni	15	0.633647	0.398871	0.296827
Ni	16	0.612609	0.533227	0.273931
Ni	17	0.712802	0.488889	0.364991
Ni	18	0.499903	0.600774	0.321016
Ni	19	0.589759	0.701875	0.387459
Ni	20	0.466645	0.768880	0.432377
Ni	21	0.578329	0.723838	0.522055
Ni	22	0.701254	0.623479	0.342673
Ni	23	0.679880	0.647482	0.475459
Ni	24	0.521702	0.321645	0.377160
Ni	25	0.623264	0.276577	0.466158
Ni	26	0.533224	0.217641	0.545500
Ni	27	0.623496	0.300520	0.601019
Ni	28	0.724738	0.354020	0.387734
Ni	29	0.712958	0.365429	0.522465
Ni	30	0.502578	0.490427	0.485481
Ni	31	0.601804	0.438954	0.580842
Ni	32	0.589092	0.582128	0.553847
Ni	33	0.484199	0.517922	0.633715
Ni	34	0.398162	0.539776	0.392634
Ni	35	0.412860	0.396712	0.420658
Ni	36	0.398167	0.424884	0.565244

	Ni	37	0.387391	0.568151	0.536546
	Ni	38	0.514723	0.461675	0.339541
	Ni	39	0.602266	0.559948	0.408099
	Ni	40	0.489200	0.638967	0.456724
	Ni	41	0.613874	0.411975	0.433588
	Ni	42	0.511428	0.344072	0.517871