

Quantenchemische Berechnungen der Sauerstoffentwicklungsreaktion auf beschichteten Titandioxidoberflächen

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Anna Gomer
aus
Bonn

Bonn 2025

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen
Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Gutachter/Betreuer: Prof. Dr. Thomas Bredow
Gutachterin: Prof. Dr. Barbara Kirchner
Tag der Promotion: 02.10.2025
Erscheinungsjahr: 2025

Für meine Eltern

Я Тучка, Тучка, Тучка,
А вовсе не медведь,
Ах, как приятно Тучке
По небу лететь!
– Винни-Пух

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde mittels quantenchemischer Methoden nach alternativen Materialien als Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) gesucht. Substituiertes Rutil-TiO₂ mit und ohne Monolagen-Beschichtung, substituiertes Co(SbO₃)₂ und NiO mit und ohne W₂C als Trägermaterial wurden nach ihrer Stabilität, Oberflächenkonfiguration und elektrokatalytischen Eigenschaften untersucht.

Das im Vergleich zum *state-of-the-art*-Katalysator IrO₂ preiswerte und oxidationsstabile Rutil-TiO₂ wird als Startpunkt für die Analyse der sauren OER verwendet. Mit der Dichtefunktionaltheorie wurden die Oberflächen (110), (100), (101) und (001) optimiert. Einkristalle wurden nach dem Wulff-Gibbs-Theorem mit diesen niedrig indizierten Oberflächen konstruiert. Die Wulff-Konstruktion von TiO₂ ist ein rechtwinkliges Prisma mit abgestumpften Ecken und ähnelt experimentellen Ergebnissen. Die stabilste und dominierende Facette mit über 70 % ist (110). Bei M_{0,5}Ti_{0,5}O₂ mit M = V, Nb, Ta ähneln die Wulff-Konstruktionen derjenigen von TiO₂, jedoch mit kleineren Beiträgen der (110)-Oberfläche. Die Substitution mit Sc und Y führt zu Sauerstoff-Leerstellen. Die Oberflächen der sauerstoffarmen M_{0,5}Ti_{0,5}O_{1,75} mit M = Sc, Y rekonstruieren.

Zur Bewertung der OER-Aktivität und damit der Eignung des Katalysators wird die Überspannung herangezogen, die der normierten maximalen Gibbs-Energie-Differenz der einzelnen Reaktionsschritte entspricht. Die Überspannung wird nach dem *adsorbate evolution mechanism* (AEM) berechnet. Dafür wurden die berechneten Adsorptionsenergien von M–O, M–OH und M–OOH mithilfe von Frequenzrechnungen, um die Nullpunktsenergien, thermischen Beiträge und Entropie-Korrektur zu erhalten, in Gibbs-Energien überführt. Dadurch können der potenzialbestimmende Schritt und die Überspannung erhalten werden.

Die Überspannungen von IrO₂-Monolagen-Beschichtung auf reinem oder mit 33 bzw. 50 % substituiertem TiO₂ ähneln denjenigen von reinem IrO₂. Somit kann der Iridium-Anteil drastisch reduziert werden unter Beibehaltung der Aktivität. Außerdem wurden RhO₂ und RhO₂:Nb_{1/3}Ti_{2/3}O₂ als zwei Alternativen zu reinem IrO₂ mit besserer elektrokatalytischen Aktivität gefunden. Darüber hinaus verringerten Lösungsmittelleffekte die Überspannung von RhO₂:Nb_{1/3}Ti_{2/3}O₂ weiter.

Die Untersuchung wurde auf Nb_{1/3}Ir_{1/12}Ti_{7/12}O₂ und Tri-Rutil-Strukturen ausgeweitet. Für Nb_{1/3}Ir_{1/12}Ti_{7/12}O₂ ist die aktivste Adsorptionsstelle 5c-Ir, aber die Adsorption auf 5c-Nb/Ti ist am stabilsten. Als Tri-Rutil-Strukturen wurden die Oberflächen von Co(SbO₃)₂, Co_{0,5}Ru_{0,5}(SbO₃)₂, Co_{0,75}Ru_{0,25}(SbO₃)₂ und Co_{0,5}Ru_{0,25}Fe_{0,25}(SbO₃)₂ untersucht. Durch die Substitution bleibt zwar (110) als stabilste Oberfläche wie bei Co(SbO₃)₂, aber (001) folgt als zweite in der Stabilitätsreihenfolge. Die Überspannung auf Co(SbO₃)₂ ähnelt derjenigen von IrO₂.

Als Alternative zur sauren OER wurde die alkalische OER auf NiO und NiO:W₂C untersucht.

Abstract

In this work, quantum chemical methods were used to search for alternative catalyst materials for the oxygen evolution reaction (OER). Substituted rutile TiO_2 with and without monolayer coating, substituted $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ and NiO with and without W_2C as supporting material were investigated for their stability, surface configuration and electrocatalytic properties.

Oxidation-stable rutile TiO_2 , which is inexpensive compared to the *state-of-the-art* catalyst IrO_2 , is used as the starting point for the analysis of the acidic OER. Density functional theory was used to optimise the (110), (100), (101) and (001) surfaces. Single crystals were constructed according to the Wulff-Gibbs theorem with these low-indexed surfaces. The Wulff construction of TiO_2 is a right-angled prism with truncated corners in agreement with experimental results. The most stable and dominant facet with over 70 % is (110). For $\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ with $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$, the Wulff constructions are similar to those of TiO_2 , but with smaller contributions from the (110) surface. Substitution with Sc and Y leads to oxygen vacancies. The surfaces of oxygen-deficient $\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ with $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$ reconstruct.

To evaluate the OER activity and thus the suitability of the catalyst, the overpotential corresponding to the normalised maximum Gibbs energy difference of the individual reaction steps is used. The overpotential is calculated according to the *adsorbate evolution mechanism* (AEM). For this purpose, the calculated adsorption energies of $\text{M}-\text{O}$, $\text{M}-\text{OH}$ and $\text{M}-\text{OOH}$ were converted into Gibbs energies using frequency calculations to obtain the zero-point energies, thermal contributions and entropy correction. This allows the potential-determining step and the overpotential to be obtained.

The overpotentials of IrO_2 monolayer coatings on pure or 33 % or 50 % substituted TiO_2 are similar to those of pure IrO_2 . This means that the iridium content can be drastically reduced while maintaining activity. In addition, RhO_2 and $\text{RhO}_2\text{:Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ were found to be two alternatives to pure IrO_2 with better electrocatalytic activity. Moreover, solvent effects further reduced the overpotential of $\text{RhO}_2\text{:Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$.

The investigation was extended to $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ and tri-rutile structures. For $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$, the most active adsorption site is 5c-Ir, but adsorption on 5c-Nb/Ti is the most stable. The surfaces of $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$, $\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}(\text{SbO}_3)_2$, $\text{Co}_{0.75}\text{Ru}_{0.25}(\text{SbO}_3)_2$ and $\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}(\text{SbO}_3)_2$ were investigated as tri-rutile structures. Due to substitution, (110) remains the most stable surface, as in $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$, but (001) follows as second in the order of stability. The overpotential on $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ is similar to that of IrO_2 .

In addition to the acidic OER, alkaline OER on NiO and $\text{NiO:W}_2\text{C}$ was investigated.

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas Bredow für die Aufnahme in den Arbeitskreis und in das Projekt ATO-KAT, sowie für die Betreuung während meiner Promotion bedanken, besonders auch in der zweiten Hälfte, als ich diese eher von Weitem erledigen musste. Außerdem danke ich Prof. Dr. Barbara Kirchner für die Übernahme der Zweitkorrektur dieser Arbeit, und Prof. Dr. Sigurd Höger und Priv.-Doz. Dr. Elisabeth Soergel für die Teilnahme an meiner Promotionskommission.

Für die tolle Zusammenarbeit im BMBF-Projekt ATO-KAT möchte ich mich bei Dr. Katharina Bauerfeind, Dr. Joachim Laun, Dr. Marvin Frisch und Dr.-Ing. habil. Ralph Kraehnert bedanken.

Ich möchte dem gesamten Bredow-AK für die Hilfsbereitschaft und offene Atmosphäre danken. Michael danke ich für das gnuplot-Skript der Reaktionsdiagramme. Bei Katha möchte ich mich für das Korrekturlesen der englischen Übersetzungen meiner Veröffentlichungen bedanken. Berenike danke ich nicht nur für das AWK-Skript, um die Nullpunktsenergien, thermischen Beiträge und Entropie-Korrekturen zu erhalten, sondern auch für die tolle Zeit zusammen im Büro seit dem Master.

Für das Korrekturlesen möchte ich mich bei Dr. Victor Gomer, Dr. Berenike Stahl und Christoph Kurzweg bedanken.

Chris danke ich dafür, dass er mich mit Essen am Leben gehalten hat, für das Python-Skript, um die Geometrie-Inputs zwischen den Programmen schneller zu erhalten, und das Verständnis, wie viel Zeit diese Arbeit beansprucht hat. (Keine Sorge, mehr Dissertationen werde ich nicht schreiben.) Ich weiß gar nicht, wie ich ausdrücken soll, wie viel mir deine Unterstützung bedeutet.

Zum Schluss danke ich meinen Eltern, Irina und Victor, ohne deren Unterstützung mein gesamtes Studium gar nicht erst möglich gewesen wäre. Vielen Dank für Alles.

Und auch dafür, dass ihr den Kontakt nicht abgebrochen habt, obwohl ich Chemie statt Physik studiert habe.

Danke schön!

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	vii
Abstract	ix
Abkürzungsverzeichnis	1
1 Einleitung	3
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Grundprinzipien der Quantenchemie	7
2.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung	8
2.1.2 Hartree-Fock-Näherung	8
2.2 Dichtefunktionaltheorie	9
2.2.1 Dispersion	11
2.2.2 DFT+ U	13
2.3 Festkörperquantenchemie	14
2.3.1 Kristallgitter	14
2.3.2 Reziprokes Gitter	14
2.3.3 Bloch-Theorem	15
2.3.4 Born-von-Kármán-Randbedingungen	16
2.4 Effektive Kernpotenziale und Projector Augmented Wave-Methode	17
2.5 Kristalloberflächen	18
2.6 Gibbs-Wulff-Theorem	18
2.7 Schwingungsrechnungen	19
2.8 Thermodynamik	20
2.9 Implizite Solvation	21
2.10 Magnetismus	22
2.11 Bader-Ladungen	22
2.12 Elektronische Eigenschaften	23
3 Rutil	25
3.1 Festkörper	26
3.1.1 Methodentest für TiO_2	26
3.1.2 Substitution von TiO_2 mit elektronenreicheren Elementen	28
3.1.3 Substitution von TiO_2 mit elektronenärmeren Elementen	33

3.2	Oberflächen	36
3.2.1	Methodentest für TiO_2	36
3.2.2	Methodentest für $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	38
3.2.3	Rechentechnische Details	40
3.2.4	Niedrig indizierte Oberflächen	40
3.2.5	Wulff-Konstruktionen	44
3.2.6	Substitution von $\text{TiO}_2(110)$ mit elektronenreicheren Elementen	46
3.2.7	Substitution von TiO_2 mit elektronenärmeren Elementen	49
3.2.8	$\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$	52
3.2.9	Beschichtung mit Monolagen	54
3.2.10	Zusammenfassung	55
3.3	OER-Aktivität	56
3.3.1	Reaktionsmechanismen	56
3.3.2	Rechentechnische Details	59
3.3.3	Konvergenztest	60
3.3.4	Schwingungsrechnungen	60
3.3.5	Adsorption und Überspannung	61
3.3.6	Lösungsmittleffekte	71
3.3.7	Vulkan-Plot	71
3.3.8	Bader-Ladungen und Bandstrukturen	72
3.3.9	Schlussfolgerung	75
4	Tri-Rutil	77
4.1	Rechentechnische Details	78
4.2	Festkörper	79
4.3	Oberflächen	80
4.4	Adsorption	83
5	Alkalische OER auf $\text{NiO:W}_2\text{C}$	85
5.1	Rechentechnische Details	86
5.2	Festkörper	86
5.3	Oberflächen und Adsorption	87
6	Zusammenfassung	91
	Literatur	95
A	Anhang	107
A.1	Dipolkorrektur	107
A.2	Mathematische Formeln	108
	Abbildungsverzeichnis	109
	Tabellenverzeichnis	111

Abkürzungsverzeichnis

AEM *adsorbate evolution mechanism*

BJ Becke-Johnson

CHE *computational standard hydrogen electrode*

CUC *conventional unit cell*

CUS *coordinatively unsaturated site*

DFT Dichtefunktionaltheorie

DOS *density of states*

ECP *effective core potential*

GGA *generalized gradient approximation*

HER *hydrogen evolution reaction*

HF Hartree-Fock

IBZ irreduzible Brillouin-Zone

KS Kohn-Sham

LDA *local density approximation*

LOM *lattice-oxygen-mediated mechanism*

MARD *mean absolute relative deviation*

MP Monkhorst-Pack

MRD *mean relative deviation*

OER	<i>oxygen evolution reaction</i>
ORR	<i>oxygen reduction reaction</i>
PAW	<i>projector augmented wave</i>
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PDOS	<i>projected density of states</i>
PDS	<i>potential determining step</i>
PEM	<i>proton exchange membrane</i>
PUC	<i>primitive unit cell</i>
RDS	<i>rate determining step</i>
RPBE	<i>revised Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
SCAN	<i>strongly constrained and appropriately normed</i>
SCF	<i>self consistent field</i>
SIE	<i>self-interaction error</i>
UEG	<i>uniform electron gas</i>
vdW	van-der-Waals
VE	Valenzelektronen
ZPE	<i>zero-point energy</i>

Einleitung

Das Bevölkerungswachstum und die steigende Energienachfrage treiben den globalen Klimawandel vor allem aufgrund von Kohlenstoffdioxidemissionen voran. Eine entscheidende technologische Herausforderung des 21. Jahrhunderts ist daher die Dekarbonisierung der Weltwirtschaft und die Suche nach sauberer, erschwinglicher, zuverlässiger und zudem nachhaltiger Energie. Einen wichtigen Beitrag zu diesem Übergang soll die Produktion von „grünem“ Wasserstoff als kohlenstoffneutrale Alternative zu fossilen Brennstoffen leisten.^[1] Dieser Wasserstoff kann beispielsweise durch elektrochemische Wasserspaltung erzeugt werden, die aus der Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. *oxygen evolution reaction* (OER), siehe Gleichungen 1.1 und 1.4) und der Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. *hydrogen evolution reaction* (HER), vergleiche Gleichungen 1.2 und 1.5) besteht.^[2,3] Dabei entstehen keine kohlenstoffhaltigen Nebenprodukte.

Die Reaktionen können in saurer:



und alkalischer Umgebung ablaufen:^[4]



E^0 ist das Standardpotenzial der (Teil-)Reaktionen in Volt. Die minimal erforderliche Spannung für die Wasserspaltung bleibt unabhängig vom pH-Wert bei 1,23 V. Damit die Reaktion ablaufen kann, muss sich das Elektrodenpotenzial von seinem Gleichgewichtswert E auf E' erhöhen. Diese Differenz wird als Überspannung η der Elektrode bezeichnet:^[5]

$$\eta = E' - E. \quad (1.7)$$

Eine elektrochemische Zelle umfasst zwei Elektroden, die gleichzeitig die Katalysatoren sind und in

Kontakt mit einem Elektrolyten stehen. Die Reaktion, die freiwillig nicht in die gewünschte Richtung ablaufen würde, wird in einer elektrolytischen Zelle mithilfe einer äußeren Stromquelle erzwungen. Die Oxidation findet an der Anode und die Reduktion an der Kathode statt.^[5] Die HER ist bei der Wasserspaltung die Reduktion und findet an der Kathode statt, während die OER die Oxidation ist und an der Anode erfolgt. Die OER ist eine Vier-Elektronen-Transferreaktion im Gegensatz zur HER, die nur zwei Elektronen benötigt, und besitzt dadurch eine deutlich langsamere Kinetik.^[6] Die OER bestimmt infolgedessen die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit. Aus diesem Grund liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Analyse der OER.

Um eine Reaktion zu beschleunigen, kann ein Katalysator verwendet werden. Ein Katalysator beeinflusst die Geschwindigkeit, mit der eine Reaktion abläuft, da ein alternativer Reaktionsweg mit geringerer Aktivierungsenergie durch Interaktion mit dem Katalysator entsteht. Der Katalysator wird in diesem Prozess nicht verbraucht. Bei der heterogenen Katalyse liegen Katalysator und Reaktanten in verschiedenen Phasen vor. Mindestens einer der Reaktanten ist normalerweise adsorbiert, meist durch Chemisorption, und begünstigt oder ermöglicht die Reaktion.^[5] In der Elektrokatalyse hat sich herausgestellt, dass aufgrund der Existenz von mehreren Reaktionsintermediaten ein Katalysator, der alle Intermediate optimal bindet, schwierig zu finden ist.^[7] Nach dem Sabatier-Prinzip^[8,9] dürfen die Reaktanten weder zu stark noch zu schwach an den Katalysator binden, da sie ihn ansonsten blockieren oder die Reaktion durch die Substrat-Bindung limitiert ist.^[7]

Die Adsorption der Intermediate beeinflusst die Aktivierungsenergie der einzelnen OER-Reaktionsschritte. Die maximale Aktivierungsenergie bestimmt die Überspannung. Die Überspannung eines Katalysators kann somit zur Bestimmung seiner OER-Aktivität verwendet werden.

IrO_2 gilt als der *state-of-the-art*-Elektrokatalysator für die OER.^[10] Neben IrO_2 ^[11,12] stehen beispielsweise RuO_2 ,^[13,14] Mischungen beider Oxide^[15] oder die reinen Metalle^[16] als Elektrokatalysator zur Auswahl. Aufgrund der Knappheit^[17] und des hohen Preises von Ir und Ru sind jedoch andere Alternativen wünschenswert.^[18] Die Aufgabenstellung dieser Arbeit ist die Suche nach einer Alternative eines OER-Katalysators, der kostengünstiger und nicht weniger effizient ist.

Es gibt zwei Möglichkeiten zur Verbesserung der Katalysatoraktivität. Entweder wird die Anzahl der katalytisch aktiven Stellen oder die intrinsische Aktivität erhöht.^[19] In dieser Arbeit liegt der Fokus auf Letzterem, da die Verbesserung der intrinsischen Aktivität die Katalysatorkosten senkt. Dieser Ansatz wurde auch bei der HER angewandt, bei der die Verbesserung durch Erhöhung der Eigenaktivität um Größenordnungen größer war als der Aktivitätsunterschied zwischen hoch und niedrig beladenen Katalysatoren.^[19]

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten, die elektrokatalytische Aktivität zu beeinflussen und neuartiges Elektrodenmaterial als eine Alternative für IrO_2 zu finden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Materialien auf der Basis des preiswerteren Titandioxids. TiO_2 ist das einzig oxidationsstabile Trägermaterial in der sauren OER^[20] und deswegen ein guter Startpunkt auf der Suche nach einem neuartigen OER-Katalysator. Als vielversprechendes Elektrodenmaterial für die OER könnte mit Übergangsmetallen substituiertes TiO_2 fungieren. Rutil als stabilste polymorphe Form von einkristallinem und mikrokristallinem TiO_2 ^[21,22] wurde hier gewählt. Da es sich bei stöchiometrischem TiO_2 um einen Halbleiter handelt,^[23,24] kann die Substitution mit aliovalenten Übergangsmetallen zur Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit eingesetzt werden.^[25] Eine Korrelation zwischen Leitfähigkeit und OER-Aktivität wurde bereits früher beobachtet.^[26] Zusätzlich können Schichten anderer Übergangsmetalldioxide auf reinem oder substituiertem Rutil aufgebracht werden, um die Aktivität zu erhöhen. Eine Möglichkeit, die katalytische Aktivität zu verbessern, ohne dabei die Kosten des Katalysators im Vergleich zu IrO_2 und RuO_2 zu erhöhen, ist die Beschränkung des Edelmetalls

als dünne Beschichtung auf einem Trägermaterial oder die Substitution mit weniger edlen Metallen. Die OER kann im Säuren oder im Alkalischen ablaufen. Neben der gut etablierten Technologie sind die Vorteile der alkalischen Elektrolyse die Katalysatoren aus unedlen Metallen, die langfristige Stabilität und relativ niedrige Kosten. Dagegen stehen die Nachteile der niedrigen Stromdichten und der verringerten Gas-Reinheit^[27] durch CO₂-Kontamination.^[28] Die Ionen-Beweglichkeit von OH⁻ ist 1,75 Mal niedriger als von H⁺ in wässriger Lösung^[29] und damit kommt es zu niedrigerer Leitfähigkeit von OH⁻ in alkalischer Elektrolyse im Vergleich zu H⁺ in einer Protonen-Austausch-Membran (engl. *proton exchange membrane* (PEM)).^[30] Die PEM-Elektrolyse im Säuren hingegen besitzt hohe Stromdichten, eine hohe Spannungseffizienz und hohe Gasreinheit. Durch die saure und korrosive Umgebung kommen jedoch hohe Kosten der Komponenten und mögliche geringe Haltbarkeit zustande.^[27] Die meisten auf Übergangsmetallen basierten OER-Katalysatoren sind in solch einer sauren Umgebung nicht stabil, weshalb ein dringender Bedarf an hochwirksamen und unter sauren Bedingungen stabilen OER-Katalysatoren besteht.^[28]

In dieser Arbeit wurde TiO₂ im Rahmen des BMBF-Projekts „ATO-KAT: Atomar dünn beschichtete poröse Elektroden als neuartige Katalysatoren für die Wasser-Elektrolyse“ in Kooperation mit experimentellen Arbeitsgruppen als Startpunkt bei der Suche nach einem kostengünstigen und aktiven Katalysator für die elektrolytische Wasserspaltung verwendet. Die durch die Substitution veränderte OER-Aktivität wurde quantenchemisch analysiert, um einen neuartigen Katalysator mit weniger Edelmetall-Anteil und/oder höherer Aktivität zu finden. Um deren Anteil klein zu halten, wurden Edelmetalloxide zusätzlich nur als Monolagen-Beschichtung verwendet, da die OER eine Oberflächenreaktion ist.

Bei M_{0,5}Ti_{0,5}O₂ mit M=Ti, V, Nb und Ta wurden die Einkristalle im Gleichgewicht mit dem Gibbs-Wulff-Theorem und den niedrig indizierten Oberflächen (110), (100), (101) und (001) berechnet. Für die Substitution mit Scandium und Yttrium wurden zusätzliche Modelle mit Sauerstoff-Leerstellen berücksichtigt, um den stabilsten Oxidationszustand der Substitutionselemente zu untersuchen, welcher +III für Sc und Y ist.

Da die katalytische Aktivität von der atomaren Verteilung abhängen kann, wurden verschiedene Konfigurationen der Metalle getestet und nur die stabilsten weiter verwendet.

Neben den Mischoxiden mit oder ohne Monolagen-Beschichtung wurde die Analyse auch auf bimetallische Substitution und Tri-Rutil-Strukturen ausgeweitet.

In dieser Arbeit wurde die thermodynamische Überspannung als Parameter zur Beschreibung der katalytischen OER-Aktivität verwendet, um die Eignung des Katalysators zu bewerten. Die Überspannung wurde aus den Adsorptionsenergien der Zwischenprodukte M–O, M–OH und M–OOH berechnet. Mit Berechnung der Reaktionsenergien und durch Frequenzrechnungen auch der freien Gibbs-Energien kann der potenzialbestimmende Schritt (engl. *potential determining step* (PDS)) gefunden und damit eine thermodynamische Überspannung bestimmt werden. Die Annahme, dass der *potential determining step* dem *rate determining step* entspricht, und die Aktivierungsbarrieren von der Thermodynamik bestimmt werden, ist sinnvoll, wenn die zusätzlichen kinetischen Barrieren klein sind. Dies ist der Fall bei Protonen-Transferreaktionen für die OER und deren Rückreaktion, die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. *oxygen reduction reaction* (ORR)).^[31]

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der sauren OER, jedoch wird zusätzlich auf die Reaktion im Alkalischen am Beispiel von NiO und NiO:W₂C eingegangen.

Theoretische Grundlagen

Die Berechnungen und Analyse von (substituiertem) (Tri-)Rutil, $\text{NiO:W}_2\text{C}$ und den Adsorptionen auf diesen Oberflächen in dieser Arbeit basieren auf Grundprinzipien und Näherungen der Quantenchemie. Diese sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

2.1 Grundprinzipien der Quantenchemie

Die quantenchemische Berechnung der Eigenschaften eines Systems erfordert die Lösung der fundamentalen zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung. Das System wird vollständig durch die Wellenfunktion Ψ beschrieben. Die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

ergibt den Eigenwert der Gesamtenergie E des Systems.^[32] Der Hamilton-Operator $\hat{H}$ besteht aus den kinetischen und potenziellen Energie-Operatoren

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (2.2)$$

Der Operator der kinetischen Energie $\hat{T}$ eines Teilchens ist mit dem Impuls-Operator $\hat{p}$ und der Teilchenmasse M in Gleichung 2.3 angegeben.

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2M} = -\frac{\nabla^2}{2M} \quad (2.3)$$

Es werden in den Gleichungen die atomaren Einheiten verwendet.

Der Operator der potenziellen Energie $\hat{V}$ ist das Coulomb-Potenzial mit den Ladungen $q_{i,j}$ und dem Abstand r_{ij} zwischen ihnen:^[33]

$$\hat{V} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (2.4)$$

Daraus ergibt sich der Hamilton-Operator für ein System mit N Elektronen und M Atomkernen zu

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2}}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A}}_{\hat{T}_n} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{en}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}_{nn}} \quad (2.5)$$

aus der kinetischen Energie der Elektronen $\hat{T}_e$, der kinetischen Energie der Atomkerne $\hat{T}_n$, der Elektron-Kern-Anziehung $\hat{V}_{en}$, der Elektron-Elektron-Abstoßung $\hat{V}_{ee}$ und der Kern-Kern-Abstoßung $\hat{V}_{nn}$. Dabei ist M_A das Verhältnis der Masse des Atomkerns A zur Elektronenmasse, Z_A ist die Kernladungszahl von Atomkern A , der Abstand zwischen den Elektronen ist r_{ij} , zwischen den Kernen R_{AB} und zwischen einem Elektron und einem Kern r_{iA} .^[34]

Analytische Lösungen für die Schrödinger-Gleichung sind nur für Ein-Elektronen-Systeme möglich, größere Systeme benötigen Näherungen.^[17] Eine der wichtigsten davon ist die Born-Oppenheimer-Näherung.^[35]

2.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Die Born-Oppenheimer-Näherung^[35] trennt die Bewegungen der Atomkerne und der Elektronen. Die Masse der Atomkerne ist im Vergleich zur Masse der Elektronen deutlich größer, wodurch sich die Kerne langsamer bewegen. Als Näherung kann angenommen werden, dass sich die Elektronen im stationären Feld der Kerne bewegen. Dadurch kann die kinetische Energie der Kerne vernachlässigt und deren potenzielle Energie als konstant angesehen werden. Dadurch ergibt sich der elektronische Hamilton-Operator $\hat{H}_{el}$ zu

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.6)$$

Die Gesamtenergie E_{tot} für fixierte Kerne muss auch die konstante Kern-Kern-Abstoßung enthalten und ist in Gleichung 2.7 wiedergegeben.^[34]

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.7)$$

Die Wellenfunktion, die für die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung benötigt wird, ist jedoch abhängig von $3N$ Variablen. Eine Möglichkeit, das Problem weiter zu vereinfachen, ist die N -Elektronen-Wellenfunktion durch die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ zu ersetzen, die unabhängig von der Systemgröße ist und nur von den drei Raumkoordinaten abhängt. Auf dieser Idee basiert die Dichtefunktionaltheorie,^[33] siehe Kapitel 2.2.

2.1.2 Hartree-Fock-Näherung

Um Berechnungen der komplexen Dynamik von Mehrelektronensystemen zu vereinfachen, können Modelle unabhängiger Teilchen eingeführt werden, bei denen die Bewegung eines Elektrons als unabhängig von der Dynamik aller anderen Elektronen angesehen wird. Damit wird die Wechsel-

wirkung zwischen den Teilchen durch die Mittelung aller Wechselwirkungen genähert, wie in der Hartree-Fock(HF)-Näherung. In der HF-Methode ist jedes Elektron durch ein Orbital beschrieben und die vollständige Wellenfunktion ist als Slater-Determinante von Spinorbitalen gegeben.^[33] Die HF-Näherung ersetzt das komplizierte Mehr-Elektronen-Problem durch ein Ein-Elektron-Problem, in welchem Elektron-Elektron-Abstoßungen gemittelt werden. Das HF-Potenzial oder das „Feld“, das von einem Elektron „gesehen“ wird, hängt von den Spinorbitalen der anderen Elektronen ab. Das bedeutet, der Fock-Operator hängt von seinen Eigenfunktionen ab. Dadurch ist die HF-Gleichung nicht linear und muss iterativ gelöst werden. Die Prozedur zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichung wird als selbstkonsistentes-Feld-Methode (engl. *self consistent field* (SCF)) bezeichnet.^[34]

Da Elektronen mit ihrem halbzahligen Spin ununterscheidbare Fermionen sind,^[5,33] muss die Gesamtwellenfunktion nach dem Pauli-Prinzip antisymmetrisch sein, also beim Tausch zweier Elektronen das Vorzeichen wechseln. Die Bedingung der Antisymmetrie wird durch den Einsatz von Slater-Determinanten erfüllt.^[33,34] Innerhalb der Slater-Determinanten-Beschreibung ist die Bewegung von Elektronen mit parallelem Spin korreliert, jedoch nicht die Bewegung der Elektronen mit entgegengesetztem Spin. Durch Anwendung der Variationsmethode wird die beste Näherung an die wahre Wellenfunktion erhalten, welche die energetisch günstigste ist.^[34]

Eine andere Möglichkeit zur Beschreibung von Mehrelektronensystemen stellt die Dichtefunktionaltheorie dar, die im folgenden Kapitel beschrieben ist.

2.2 Dichtefunktionaltheorie

Die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ anstatt der Wellenfunktion zu verwenden, um den Grundzustand zu erhalten, wurde schon Ende der 1920er Jahre von Thomas und Fermi vorgeschlagen.^[36,37] Die Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) sind die Hohenberg-Kohn-Theoreme. Im ersten Hohenberg-Kohn-Theorem wird eine eins-zu-eins-Verbindung zwischen der exakten Energie und einem unbekannten Funktional der Elektronendichte demonstriert.^[33,38] Dieses Funktional ist universal und damit identisch für jedes System. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem ist das Analogon des Variationsprinzips der exakten Energie in der Wellenfunktionstheorie. Es zeigt, dass die wahre Grundzustandsenergie E_{exakt} das untere Limit für die Energien aller möglichen Dichteverteilungen $\rho(\vec{r})$ ist:

$$F[\rho(\vec{r})] \geq E_{\text{exakt}} . \quad (2.8)$$

Die zwei Hohenberg-Kohn-Theoreme formen die Basis von DFT, geben jedoch keine weiteren Anweisungen für die Konstruktion des Funktionals an.^[33]

Das Funktional $F[\rho]$ kann in separate Beiträge aufgeteilt werden:

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{en}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_C[\rho] . \quad (2.9)$$

Dieses besteht aus der kinetischen Energie der Elektronen $T_e[\rho]$, der Coulomb-Anziehung zwischen Elektronen und Kernen $V_{en}[\rho]$, der Elektron-Elektron-Interaktion $V_{ee}[\rho]$ und dem Korrelationsfunktional $E_C[\rho]$. $V_{ee}[\rho]$ kann weiter in den Coulomb-Teil $J[\rho]$ und einen Austausch-Teil $K[\rho]$ aufgeteilt werden:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + K[\rho] . \quad (2.10)$$

Die DFT-Version von Thomas, Fermi und Dirac ist frei von Orbitalen.^[36,37,39]

Die kinetische Energie in dieser Methode basiert auf dem Modell des homogenen Elektronengases (engl. *uniform electron gas* (UEG)), welches experimentelle Ergebnisse nicht wiedergeben kann. Deshalb haben Kohn und Sham ein fiktives Referenzsystem mit nicht-wechselwirkenden Elektronen, aber mit derselben Dichte wie das reale System in ihrer Version von DFT eingeführt.^[40] In diesem Ansatz wird ein Hamilton-Operator $\hat{H}_\lambda$ mit der Elektron-Elektron-Wechselwirkung aufgestellt

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}}^\lambda + \lambda \hat{V}_{ee}, \quad (2.11)$$

mit $0 < \lambda \leq 1$. Das externe Potenzial $\hat{V}_{\text{ext}}^\lambda$ ist für eine konstante Dichte angepasst. Falls $\lambda = 1$, gleicht das externe Potenzial der Elektron-Kern-Anziehung und falls $\lambda = 0$, sind die Elektronen nicht wechselwirkend. Die kinetische Energie der Elektronen wird mit einem Satz von Orbitalen ϕ , welche die Elektronendichte repräsentieren, berechnet, vergleiche Gleichungen 2.12 und 2.13.

$$E^{\text{DFT}} = T_{\text{KS}}[\phi] + V_{\text{en}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (2.12)$$

$$T_{\text{KS}} = \sum_i^{\text{besetzt}} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (2.13)$$

$$E_{\text{XC}}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (2.14)$$

Das Austausch-Korrelations-Funktional E_{XC} kann in einen Austausch- E_X und Korrelationsteil E_C separiert werden, siehe Gleichung 2.14. Die Idee von Kohn und Sham (KS) war es, das kinetische Energie-Funktional in zwei Teile aufzuteilen, einen Teil für nicht-wechselwirkende Elektronen, welcher exakt berechnet werden kann, und einen kleinen Korrekturterm. Das KS-Modell ist eng verwandt zur HF-Methode, beide Ansätze verwenden identische Formeln für die kinetische, Elektron-Kern- und Coulomb-Elektron-Elektron-Energien.^[33]

Die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ entspricht der Summe über die N quadrierten Kohn-Sham-Orbitale $\phi_i(\vec{r})$ ^[33,40]

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.15)$$

Das Maximum in der Elektronendichte ρ entspricht der Atomkernposition und die Steigung in ρ an den Kernpositionen ist proportional zur Kernladung des jeweiligen Atoms.

Das Austausch-Korrelations-Funktional ist nicht exakt und kann nur genähert werden. Dadurch kompensiert der Einteilchen-Austausch nicht die Coulomb-Wechselwirkung in V_{ee} , was im Selbstwechselwirkungsfehler (engl. *self-interaction error* (SIE)) resultiert. Im Gegensatz dazu ist die HF-Methode SIE-frei, weil das Coulomb-Integral J und das Austauschintegral K eines Orbitals identisch sind und sich gegenseitig auslöschen.

Ein anderes Problem von DFT und HF ist die schlechte Beschreibung von van-der-Waals-Wechselwirkungen.^[33] Auf Grund dessen müssen Dispersionskorrekturen angewandt werden, siehe Kapitel 2.2.1.

Dichtefunktionaltheorie hat verschiedene Stufen an Näherungen, welche zusammengekommen nach Perdew als Jakobsleiter benannt wurden.^[41] Es wird erwartet, dass die Genauigkeit bei jeder weiteren Stufe steigt.^[42]

Die lokale Dichtenäherung (engl. *local density approximation* (LDA))^[33,38,40] ist das einfachste DFT-Modell. Bei der Elektronendichte wird angenommen, dass sie langsam variiert. Folglich können die für eine homogene Elektronendichte (UEG) abgeleiteten Ausdrücke verwendet werden, um

die Austausch-Korrelationsenergie zu berechnen. Dieses lokale Funktional benötigt nur die Dichte und wird deshalb lokale Dichtenäherung genannt.^[33,41] Die Austausch-Korrelationsenergie ε_{XC} pro Elektron eines homogenen Elektronengases mit der Dichte n ist in Gleichung 2.16 gegeben, mit den homogenen Spindichten $n_{\uparrow}$ und $n_{\downarrow}$.

$$E_{XC}^{LDA} [n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \varepsilon_{XC}^{UEG} (n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) \quad (2.16)$$

In der semi-lokalen verallgemeinerten Gradientennäherung (engl. *generalized gradient approximation* (GGA)) berücksichtigt das Austausch-Korrelations-Funktional zusätzlich die erste räumliche Ableitung ∇ der Dichte.^[33,43] Für diese zweite Stufe von Perdew's Jakobsleiter ist die Austausch-Korrelationsenergie in Gleichung 2.17 mit den Spindichtgradienten $\nabla n_{\uparrow}$, $\nabla n_{\downarrow}$ für das Austausch-Korrelations-Funktional wiedergegeben.^[42]

$$E_{XC}^{GGA} [n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \varepsilon_{XC}^{GGA} (n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) \quad (2.17)$$

Als Funktional dieser Näherung wird PBE^[44] in dieser Arbeit verwendet.

Die nächste Stufe der Leiter, meta-GGA, hängt zudem von der zweiten Ableitung der Dichte oder der kinetischen Energiedichte ab.^[41,45] Die Austausch-Korrelationsenergie ist wie folgt angegeben.^[33,42]

$$E_{XC}^{\text{meta-GGA}} [n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \varepsilon_{XC}^{\text{meta-GGA}} (n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}, \nabla^2 n_{\uparrow}, \nabla^2 n_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}), \quad (2.18)$$

mit dem Laplace-Operator ∇^2 und den kinetischen Energiedichten $\tau(\vec{r})$ der Kohn-Sham-Orbitale

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{besetzt}} |\nabla \phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.19)$$

In dieser Arbeit wird das meta-GGA-Funktional SCAN^[46] verwendet.

2.2.1 Dispersion

DFT beschreibt van-der-Waals(vdW)-Interaktionen nicht ausreichend,^[33] weswegen eine zusätzliche Dispersionskorrektur notwendig ist. Die van-der-Waals-Kräfte bestehen aus Dispersion und Pauli-Austausch-Abstoßung.^[47] Die vdW-Energie beschreibt die Abstoßung oder Anziehung zwischen Atomen, die nicht direkt gebunden sind. Die vdW-Energie ist Null bei großen interatomaren Abständen und wird stark abstoßend für kleine Abstände aufgrund der Pauli-Repulsion. Die Pauli-Repulsion muss nicht korrigiert werden, da sie von DFT in guter Näherung beschrieben wird. Bei mittleren Abständen gibt es eine leichte Anziehung zwischen zwei solcher Elektronenwolken von induzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen aufgrund von Elektronenkorrelation. Selbst wenn das Molekül oder der Festkörper kein permanentes Dipolmoment besitzt, erzeugen Quantenfluktuationen der Elektronenposition eine leichte Ungleichverteilung.^[33] Die fluktuierende Elektronendichte resultiert in temporären Dipolen, welche wiederum andere temporäre Dipole in einem anderen Molekül oder Teil eines Festkörpers induzieren können.^[47]

Die in dieser Arbeit verwendeten Dispersionskorrekturen sind D3^[48] mit der Becke-Johnson (BJ)-

Dämpfung^[49–51] und D4^[52,53] von Grimme et al. bzw. das van-der-Waals-Funktional SCAN-rVV10.^[54] Im DFT-D-Korrekturschema ist die Gesamtenergie $E_{\text{DFT-D}}$ die Summe der KS-DFT-Energie $E_{\text{KS-DFT}}$ und der Dispersionskorrektur E_{disp} ^[55]

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{KS-DFT}} + E_{\text{disp}}. \quad (2.20)$$

Die Dispersionsenergie besteht aus zwei- $E^{(2)}$ und drei-Körper-Beiträgen $E^{(3)}$ ^[48]

$$E_{\text{disp}} = E^{(2)} + E^{(3)}. \quad (2.21)$$

Für die D3-Dispersionskorrektur wird in dieser Arbeit die Becke-Johnson-Dämpfung^[49–51] verwendet, vergleiche Gleichungen 2.22-2.24, mit a_1 und a_2 als Anpassungsparameter.

$$E_{\text{disp}}^{\text{D3(BJ)}} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} s_6 \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6 + \left[f(R_{AB}^0) \right]^6} + s_8 \frac{C_8^{AB}}{R_{AB}^8 + \left[f(R_{AB}^0) \right]^8} \quad (2.22)$$

$$f(R_{AB}^0) = a_1 R_{AB}^0 + a_2 \quad (2.23)$$

$$R_{AB}^0 = \sqrt{\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}} \quad (2.24)$$

Die Parameter C_n^{AB} hängen von der Geometrie, aber nicht von der elektronischen Struktur ab und sind AB-Paar-spezifisch. Der internukleare Abstand ist R_{AB} . Die Skalierungsfaktoren s_n werden für $n > 6$ angepasst, damit die korrekte Asymptote der Dispersionsenergie vorliegt. Dies ist bei exakten C_6^{AB} gegeben. Die Dämpfungsfunktion $f(R_{AB}^0)$ ist nötig, um Definitionslücken bei kleinen Abständen und Doppelzählung der Elektronenkorrelation bei mittleren Abständen zu verhindern. Für die Berechnung der Dispersionskoeffizienten C_6^{AB} ist die Casimir-Polder-Formel in Gleichung 2.25 angegeben. Hier sind die gemittelten Dipol-Polarisierbarkeiten α bei imaginären Frequenzen ω für Modell-Hydrate mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie berechnet worden. Die Koeffizienten der Elemente werden durch das Entfernen der Wasserstoff-Beiträge erhalten. Koeffizienten höherer Ordnung werden über rekursive Beziehungen berechnet.^[48]

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha_A(i\omega) \alpha_B(i\omega) d\omega \quad (2.25)$$

Der zweite Beitrag der Dispersionsenergie in Gleichung 2.21 ist der drei-Körper-Term

$$E^{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,(3)}(\bar{R}_{ABC}) E^{ABC}, \quad (2.26)$$

mit $\bar{R}_{ABC}$ als geometrisch gemittelter Abstand zwischen drei Atomen A, B, C, und einer Dämpfungsfunktion f . E^{ABC} kann nach der Axilrod-Teller-Muto-Gleichung

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC} (3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c + 1)}{(r_{AB} r_{BC} r_{CA})^3} \quad (2.27)$$

berechnet werden. Die dreifach-Dipol-Konstante C_9^{ABC} ist durch die Gleichung

$$C_9^{ABC} \approx -\sqrt{C_6^{AB} C_6^{AC} C_6^{BC}} \quad (2.28)$$

genähert.

Bei der neueren D4-Korrektur^[52,53] werden die Dispersionskoeffizienten durch numerische Integration der Atompolarisierbarkeiten $\alpha(i\omega)$ *on-the-fly* erhalten. Die Information über die elektronische Dichte ist über Atom-Teilladungen, welche die Polarisierbarkeiten skalieren, eingebaut. Diese Ladungsfunktion basiert auf Mulliken-Ladungen.^[52] Die Koordinationszahl ist in der D4-Korrektur im Gegensatz zu D3 abhängig von der Elektronegativitätsdifferenz des jeweiligen Elementenpaars.^[53]

Eine andere Möglichkeit, die van-der-Waals-Wechselwirkungen zu beschreiben, ist die Verwendung von van-der-Waals-Funktionalen. Bei diesen besteht die Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} aus der Austausch-Korrelationsenergie eines DFT-Funktional E_{XC}^0 und der nichtlokalen Korrelationswechselwirkung E_C^{nl} .^[54]

$$E_{XC} = E_{XC}^0 + E_C^{nl}. \quad (2.29)$$

In dieser Arbeit wird SCAN-rVV10 verwendet, welches das SCAN-Funktional als E_{XC}^0 einsetzt und bei dem E_C^{nl} durch rVV10 beschrieben wird als^[54]

$$E_C^{nl} = \int dr n(r) \left[\frac{\hbar}{2} \int dr' \Phi(r, r') n(r') + \beta \right], \quad (2.30)$$

mit $n(r)$ als Elektronendichte. $\Phi(r, r')$ ist der Korrelations-Kernel^[56] und enthält die Parameter C und β . C wird für die $-C_6/R^6$ -vdW-Wechselwirkungen bei großen Abständen für SCAN-rVV10 auf 0,0093 gesetzt. Damit E_C^{nl} für das UEG null gleich, wird β in Hartree angegeben als^[54]

$$\beta = \frac{1}{32} \left(\frac{3}{b} \right)^{\frac{3}{4}}. \quad (2.31)$$

Parameter b kontrolliert die Dämpfung von E_C^{nl} bei kurzen Abständen und ist bei SCAN-rVV10 auf 15,7 festgelegt.

2.2.2 DFT+U

Eine Möglichkeit, Systeme mit stark korrelierten d - oder f -Elektronen auf DFT-Niveau zu beschreiben, ist DFT+U.^[57,58] Die in dieser Arbeit verwendete Variante ist diejenige nach Dudarev et al.^[59] Die Gesamtenergie kann nach Gleichung 2.32^[57-59] mit n als Besetzungszahl der d -Elektronen mit dem Spin σ , der magnetischen Quantenzahl m und den gemittelten Coulomb- $\bar{U}$ und Austausch-Wechselwirkungen $\bar{J}$ berechnet werden.

$$E_{\text{DFT}+U} = E_{\text{DFT}} + \frac{U_{\text{eff}}}{2} \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_{m_1} n_{m_1, m_1}^{\sigma} \right) - \left(\sum_{m_1, m_2} n_{m_1, m_2}^{\sigma} n_{m_2, m_1}^{\sigma} \right) \right] \quad (2.32)$$

Die Coulomb- $\bar{U}$ und Austausch-Wechselwirkungen $\bar{J}$ werden zu einem effektiven U_{eff} zusammengefasst

$$U_{\text{eff}} = \bar{U} - \bar{J}. \quad (2.33)$$

Dies wird später in dieser Arbeit nur noch als Hubbard- U -Wert bezeichnet.

2.3 Festkörperquantenchemie

DFT-Rechnungen an Festkörpern benötigen spezielle Methoden und Näherungen. In den folgenden Kapiteln folgt eine Einführung in die Festkörperquantenchemie.

2.3.1 Kristallgitter

Ein perfekter Kristall besteht aus einer unendlichen Wiederholung von identischen Struktureinheiten im Raum, wie einem einzelnen Atom, mehreren Atomen oder Molekülen. Ein Gitter ist eine regelmäßige periodische Anordnung von Punkten im Raum. Eine Kristallstruktur kann als Gitter beschrieben werden, wobei jedem Gitterpunkt eine Gruppe von Atomen zugeordnet wird. Diese Atomgruppe wird als Basis bezeichnet und bei periodischer Wiederholung im Raum auf dem Gitter bildet sie die Kristallstruktur:

$$\text{Gitter} + \text{Basis} = \text{Kristallstruktur}. \quad (2.34)$$

In drei Dimensionen gibt es 14 verschiedene translationsinvariante Kristallgitter, auch Bravais-Gitter genannt.^[5]

Zwei beliebige Gitterpunkte sind durch einen Translationsgittervektor $\vec{T}$ verbunden, welcher eine lineare Kombination der Gittervektoren $\vec{a}_i$ darstellt:

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad \text{mit } n_i \in \mathbb{Z}. \quad (2.35)$$

Die primitive Einheitszelle (engl. *primitive unit cell* (PUC)) ist die kleinstmögliche Zelle auf das Volumen bezogen. Sie enthält nur einen Gitterpunkt und ist definiert durch die primitiven Gittervektoren $\vec{a}_i$. Die PUC kann anders gewählt werden, indem ein Gitterpunkt als Mittelpunkt gewählt wird und zu allen benachbarten Gitterpunkten Verbindungen gezogen werden. Dessen Mitten und Normalen werden dann verwendet, um das kleinstmögliche Volumen einzuschließen. Dies wird Wigner-Seitz-Zelle genannt.^[60] Die kleinste Einheitszelle, die alle Symmetrioperationen des Kristalls beinhaltet, wird konventionelle Einheitszelle genannt, engl. *conventional unit cell* (CUC). Die Längen und Winkel der CUC entsprechen den kristallographischen Gitterparametern.^[33]

2.3.2 Reziprokes Gitter

Durch Fourier-Transformation kann das Bravais-Gitter in ein reziprokes Gitter mit den reziproken Basisvektoren $\vec{b}_i$ übertragen werden. Diese konstruieren die Punkte in dem reziproken Gitter analog zu den Gitterpunkten im Realraum und ergeben den reziproken Gittervektor $\vec{G}$.^[60]

$$\vec{G} = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3, \quad \text{mit } g_j \in \mathbb{Z}. \quad (2.36)$$

Die Beziehung zu den primitiven Gittervektoren ist in Gleichung 2.37 angegeben, das Volumen V_{PUC} ist das Spatprodukt der drei Gittervektoren, siehe Gleichung 2.38.

$$\vec{b}_j = 2\pi \frac{\vec{a}_i \times \vec{a}_k}{V_{\text{PUC}}}, \quad \text{mit } i, j, k \in \{1, 2, 3\} \quad (2.37)$$

$$V_{\text{PUC}} = \left| \left(\vec{a}_i \times \vec{a}_j \right) \cdot \vec{a}_k \right| \quad (2.38)$$

Die direkten und reziproken Gittervektoren sind orthonormal zueinander

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (2.39)$$

Ein allgemeiner Vektor im reziproken Raum, als Wellenvektor $\vec{k}$ bezeichnet, kann wie in Gleichung 2.40 ausgedrückt werden.

$$\vec{k} = \sum_i^3 k_i \vec{b}_i, \quad \text{mit } k_i \in \mathbb{R} \quad (2.40)$$

Das Äquivalent zur Wigner-Seitz-Zelle im reziproken Raum wird irreduzible Brillouin-Zone (IBZ) genannt.^[33] Der Mittelpunkt der ersten IBZ wird als Γ -Punkt bezeichnet.^[60]

2.3.3 Bloch-Theorem

Da die Atomkerne im Kristallgitter periodisch angeordnet sind, muss das Quadrat der Wellenfunktion derselben Periodizität folgen. Die Wellenfunktion in jeder Einheitszelle kann damit aus jeder Referenzzelle über Gleichung 2.41 erhalten werden.^[33]

$$\varphi^{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \varphi^{\vec{k}}(\vec{r}), \quad \text{mit } \vec{r} \in V_{\text{PUC}} \quad (2.41)$$

Die Periodizitätsbedingung für eine beliebige Eigenschaft f eines unendlich ausgedehnten Kristalls ergibt dann Gleichung 2.42.^[61]

$$f(\vec{r} + \vec{T}) = f(\vec{r}) \quad (2.42)$$

Ein Ansatz für die periodischen Wellenfunktionen basiert auf dem Bloch-Theorem.^[62] Das Bloch-Theorem besagt, dass ein Kristallorbital $\phi^{\vec{k}}$ als eine ebene Welle $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ moduliert mit einer gitterperiodischen Funktion $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ beschrieben werden kann, vgl. Gleichung 2.43. Letzteres wird Bloch-Orbital genannt.^[33]

$$\phi^{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad \text{mit } u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.43)$$

Das Bloch-Orbital kann in einer Basis aus ebenen Wellenfunktionen (engl. *plane waves* (PW)) χ^{PW} entwickelt werden:^[33]

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\alpha}^{M_{\text{Basis}}} c_{\vec{k}\alpha} \chi_{\alpha}^{\text{PW}}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.44)$$

$$\phi^{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\alpha}^{M_{\text{Basis}}} c_{\vec{k}\alpha} \chi_{\alpha}^{\text{PW}}(\vec{k}, \vec{r}). \quad (2.45)$$

Die Bloch-Funktionen $\phi^{\vec{k}}$ erfüllen die Anforderung der Translationssymmetrie:

$$\phi^{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{T})} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) \quad (2.46)$$

$$= e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.47)$$

$$= e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \phi^{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.48)$$

Für einen unendlichen Festkörper gibt es eine unendliche Anzahl an möglichen $\vec{k}$ -Vektoren und daher eine unendliche Anzahl an Lösungen der Schrödinger-Gleichung.^[33] Deshalb werden Randbedingungen eingeführt.

2.3.4 Born-von-Kármán-Randbedingungen

Ein realer Festkörper ist nicht unendlich und besitzt Oberflächen, jedoch ist er lokal trotzdem translatorisch invariant. Die Born-von-Kármán-Randbedingungen erlauben die Anwendung einer endlichen anstatt einer unendlichen Anzahl an Bloch-Funktionen. Die periodischen Randbedingungen werden nur auf den Teil des Kristalls angewandt, welcher die Hauptregion genannt wird und dessen Kristalllänge $\vec{L}_i$ ein Vielfaches der Gittervektoren darstellt:

$$\vec{L}_i = N_i \vec{a}_i. \quad (2.49)$$

Aus der translatorischen Invarianz in Gleichung 2.50 folgt Gleichung 2.51 und damit Gleichungen 2.52-2.53.

$$\varphi^{\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi^{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{L}) \quad (2.50)$$

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{L}} \stackrel{!}{=} 1 \quad (2.51)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{L} = 2\pi \sum_i k_i N_i \stackrel{!}{=} 2\pi n, \quad \text{mit } n \in \mathbb{Z} \quad (2.52)$$

$$k_i \stackrel{!}{=} \frac{n_i}{N_i} \in \mathbb{Q} \quad (2.53)$$

Die Born-von-Kármán-Randbedingungen und die Periodizität des Phasenfaktors erlauben es, die Komponenten der $\vec{k}$ -Punkte k_i auf ein Intervall zu beschränken:^[63]

$$k_i \in \left[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]. \quad (2.54)$$

Eine in den meisten quantenchemischen Programmen enthaltene Implementierung der Born-von-Kármán-Randbedingungen ist das Monkhorst-Pack(MP)-Gitter.^[64]

2.4 Effektive Kernpotenziale und Projector Augmented Wave-Methode

Die Wellenfunktionen variieren langsam in der Region zwischen den Kernen. In der Nähe der Kerne haben sie jedoch eine komplizierte Knotenstruktur.^[60] Elemente im unteren Teil des Periodensystems haben eine große Anzahl an Kernelektronen. Aus einem chemischen Blickwinkel ist deren Relevanz klein, jedoch sind viele Basisfunktionen nötig, um die Kernorbitale akkurat zu beschreiben. Daraus resultierend werden die Valenzorbitale ohne angemessene Anzahl an Basisfunktionen aufgrund der schlechten Beschreibung der Elektron-Elektron-Abstoßung nicht ausreichend beschrieben. Aus diesem Grund werden die Kernelektronen mit einer passenden Funktion modelliert und nur die Valenzelektronen explizit behandelt. Die Funktionen, die die Kernelektronen darstellen, werden oft als effektive Kernpotenziale (engl. *effective core potential* (ECP)) in der Chemie oder Pseudopotenziale in der Physik betitelt.^[33]

In dieser Arbeit wird im Programm VASP die *projector augmented wave* (PAW)-Methode angewandt.^[65,66] Die PAW-Methode wird oft auch als Pseudopotenzial-Methode angesehen, wobei diese formal alle Kernelektronen beibehält.^[33]

Bei den *augmented wave*-Methoden wird die Wellenfunktion in verschiedene Bereiche eingeteilt, in eine lokale Funktion innerhalb einer atomzentrierten Kugel und einer *envelope*-Funktion außerhalb dieser Kugel. Die *envelope*-Funktion kann in ebenen Wellen entwickelt werden. *Envelope*-Funktion und atomzentrierte Funktion werden dann mit Wert und Ableitung am Kugelradius aufeinander abgestimmt.

Die physikalisch relevanten All-Elektron-Wellenfunktionen, welche Ein-Elektronen-Kohn-Sham-Wellenfunktionen sind, können mithilfe einer linearen Transformation auf für Berechnungen effizientere Pseudo-Wellenfunktionen transformiert werden.^[65]

Die PAW-Methode verwendet eine Basis aus ebenen Wellen. Diese Basis ist für periodische Systeme passend, würde aber ohne ECPs eine hohe Anzahl an ebenen Wellen für die Beschreibung der Oszillationen in Kernnähe aufgrund der Knotenstruktur benötigen. PAW führt eine gemischte Basis ein, in der Kohn-Sham-Orbitale in drei Beiträge eingeteilt werden, in Pseudo-Orbitale, Pseudo-*onsite*-Orbitale und All-Elektronen-*onsite*-Orbitale außerhalb eines bestimmten Radius. Die Pseudo-Orbitale enthalten keine Knotenstruktur und sind deshalb in einer ebenen-Wellen-Basis gegeben. Innerhalb des festgelegten Radius wird die Knotenstruktur wieder eingeführt durch Abzug der Pseudo-*onsite*-Orbitale und Addition der All-Elektronen-*onsite*-Orbitale.^[67]

Als zusätzliche Näherung wird die *frozen core*-Näherung angewandt. Die Elektronen werden in Valenzelektronen, die eine Rolle in den untersuchten Eigenschaften spielen sollen, und Kernelektronen, die zur Abschirmung des ionischen Potenzials herangezogen werden, geteilt.^[67]

Alle ebenen Wellen mit einer kleineren kinetischen Energie als E_{cut} sind im Basissatz inbegriffen. Diese *cutoff*-Energie ist definiert als^[68]

$$E_{\text{cut}} \geq \frac{\hbar^2}{2m_e} G_{\text{cut}}^2, \quad (2.55)$$

mit dem reziproken Gittervektor $\vec{G}$ aus Gleichung 2.36 und m_e als Elektronenmasse.

2.5 Kristalloberflächen

Die katalytischen Eigenschaften eines Materials werden durch die Adsorption von Atomen oder Molekülen an seinen Oberflächen bestimmt. Dies macht energetische Analysen der einzelnen Oberflächen unverzichtbar für die Untersuchungen der Adsorptionen. Verschiedene Atomebenen, die durch den Kristall verlaufen, bilden die unterschiedlichen Kristalloberflächen. Die letzten werden mit den Miller-Indizes klassifiziert. Die Schnittpunkte auf den Achsen a_1, a_2, a_3 werden als s_1, s_2, s_3 bezeichnet. Davon werden die Kehrwerte genommen und das Verhältnis zueinander berechnet. Das Verhältnis wird gekürzt bis zu den kleinsten ganzzahligen Werten h, k, l mit $h : k : l = \frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3}$. (hkl) ist der Index der Ebene. Für einen Schnittpunkt bei Unendlich ist der jeweilige Index Null. Wenn eine Ebene die Achsen auf der negativen Seite des Ursprungs schneidet, ist der daraus folgende Index negativ, angezeigt durch z. B. $(\bar{h}kl)$. Symmetrieäquivalente Ebenen werden mit geschweiften Klammern um die Indizes $\{hkl\}$ bezeichnet.^[60,69]

Die Oberflächen werden mit den Festkörper-optimierten Gitterparametern und Atompositionen konstruiert. Relaxation ist die Veränderung der Oberflächenatompositionen während einer Geometrieoptimierung. Die Relaxation Δ_{ab} kann als Veränderung des Abstandes zwischen den Oberflächenschichten d_{ab} relativ zum Abstand im Festkörper d berechnet werden:^[63]

$$\Delta_{ab} = \left(\frac{d_{ab} - d}{d} \right) \times 100. \quad (2.56)$$

Findet die Verschiebung von den Gleichgewichtspositionen zusätzlich parallel zur Oberfläche unter Bindungsbruch oder -bildung statt, liegt keine Relaxation mehr vor, sondern eine Rekonstruktion.^[61]

Um Oberflächenenergien $E_S(n)$ zu erhalten, werden die jeweiligen Energien der optimierten Festkörper E_{FK} und der relaxierten Schichtmodelle (engl. *slab*) $E_{Slab}(n)$ mit der Oberfläche A nach Gleichung 2.57 berechnet. Für die stöchiometrische Anzahl an Atomen wird der Vorfaktor n verwendet.^[63]

$$E_S(n) = \frac{E_{Slab}(n) - nE_{FK}}{2A} \quad (2.57)$$

Werden Moleküle auf einer Oberfläche adsorbiert, kann das Maß der Adsorption durch den Bedeckungsgrad θ ausgedrückt werden:^[5]

$$\theta = \frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen}}{\text{Anzahl der vorhandenen Adsorptionsstellen}}. \quad (2.58)$$

2.6 Gibbs-Wulff-Theorem

Um Kristallformen im Gleichgewicht zu konstruieren, wird das Gibbs-Wulff-Theorem^[70–72] angewandt. Ein Kristall nimmt im Gleichgewicht diejenige Form an, die seine Oberflächenenthalpie der gesamten Oberfläche G_S minimiert. Diese ist dabei abhängig von den Oberflächenenthalpien γ_i^S und der Fläche der i -ten (hkl) -Ebene A_i , gemäß

$$G_S = \sum_i \gamma_i^S \cdot A_i. \quad (2.59)$$

Von einem gemeinsamen Ursprung aus werden die Oberflächenebenen am Endpunkt ihres jeweiligen Normalenvektors proportional zur freien Oberflächenenthalpie γ_i^S konstruiert. Das kleinste von den

Oberflächennormalen umschlossene Volumen bestimmt die Kristallform.^[70–72]

2.7 Schwingungsrechnungen

Atomkerne im Kristall können Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen. Solche Schwingungen sind bei einem Festkörper bei der Temperatur $T > 0$ aufgrund der thermischen Energie immer angeregt. Die Eigenschwingungen oder Normalmoden eines Festkörpers, bei denen alle Atome mit gleicher Frequenz schwingen, können für kleine Anregungsamplituden als harmonische Oszillatoren behandelt werden. Elementare Anregungen von quantisierten Gitterschwingungen nennt man Phononen.^[73] Um die Schwingungsmoden zu berechnen, wird die potenzielle Energie V mithilfe der Taylorreihe um die Gleichgewichtspositionen der Kerne $\{\vec{R}^0\}$ entwickelt, mit den Positionen der Kerne $\{\vec{R}_{I,J}\}$ mit der Verschiebung in Richtung α oder β :

$$V(\{\vec{R}\}) = V(\{\vec{R}^0\}) + \sum_{I\alpha} \frac{\partial V(\{\vec{R}^0\})}{\partial R_{I\alpha}} (R_{I\alpha} - R_{I\alpha}^0) + \frac{1}{2} \sum_{I\alpha J\beta} \frac{\partial^2 V(\{\vec{R}^0\})}{\partial R_{I\alpha} \partial R_{J\beta}} (R_{I\alpha} - R_{I\alpha}^0) (R_{J\beta} - R_{J\beta}^0) + O(\vec{R}^3). \quad (2.60)$$

In der harmonischen Näherung werden Terme dritter $O(\vec{R}^3)$ und höherer Ordnung als vernachlässigbar angesehen.^[69]

Die erste Ableitung der Energie nach den Kernpositionen entspricht den Kräften in Gleichgewichtspositionen und ist daher null

$$F_{I\alpha}(\{\vec{R}^0\}) = - \left. \frac{\partial V(\{\vec{R}\})}{\partial R_{I\alpha}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}^0} = 0 \quad (2.61)$$

und die zweite Ableitung entspricht den elastischen Rückstellkonstanten

$$\Phi_{I\alpha J\beta}(\{\vec{R}^0\}) = \left. \frac{\partial^2 V(\{\vec{R}\})}{\partial R_{I\alpha} \partial R_{J\beta}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}^0} = - \left. \frac{\partial F_{I\alpha}(\{\vec{R}\})}{\partial R_{J\beta}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}^0}. \quad (2.62)$$

Die Variablen in der Taylorreihe werden durch die Verschiebung der Atome $u_{I\alpha} = R_{I\alpha} - R_{I\alpha}^0$ um deren Gleichgewichtsposition $R_{I\alpha}^0$ ersetzt und führen zu:^[69,74]

$$V(\{\vec{R}\}) = V(\{\vec{R}^0\}) + \underbrace{\sum_{I\alpha} -F_{I\alpha}(\{\vec{R}^0\}) u_{I\alpha}}_{=0} + \frac{1}{2} \sum_{I\alpha J\beta} \Phi_{I\alpha J\beta}(\{\vec{R}^0\}) u_{I\alpha} u_{J\beta}. \quad (2.63)$$

Wenn das System im Gleichgewicht ist, wirken keine Kräfte auf die Atome, sodass alle Kräfte in Gleichung 2.61 verschwinden. Unter Hinzuziehung der kinetischen Energie ergibt sich der Hamilton-

Operator des Systems $\hat{H}$ zu

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{I\alpha} M_I \dot{u}_{I\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I\alpha J\beta} \Phi_{I\alpha J\beta} u_{I\alpha} u_{J\beta}, \quad (2.64)$$

mit der Masse M_I des I -ten Kerns und seiner Geschwindigkeit $\dot{u}_I$.

Daraus folgt die Bewegungsgleichung

$$M_I \ddot{u}_{I\alpha} = - \sum_{J\beta} \Phi_{I\alpha J\beta} u_{J\beta}. \quad (2.65)$$

Es werden Lösungen in Form von ebenen Wellen gesucht. Dies führt zum Eigenwert-Problem innerhalb der harmonischen Näherung

$$\sum_{J\beta} D_{I\alpha J\beta}(\vec{k}) \varepsilon_{J\beta, \nu}(\vec{k}) = \omega_{\nu}^2(\vec{k}) \varepsilon_{I\alpha, \nu}(\vec{k}), \quad (2.66)$$

mit der dynamischen Matrix $D_{I\alpha J\beta}(\vec{k})$. Diese wird durch Fourier-Transformation der Kräftekonstanten aus Gleichung 2.62 erhalten.

Die Phononmoden $\varepsilon_{I\alpha, \nu}(\vec{k})$ und Frequenzen $\omega_{\nu}(\vec{k})$ an jedem Wellenvektor- $\vec{k}$ -Punkt können durch das Lösen des Eigenwertproblems gefunden werden.^[74]

2.8 Thermodynamik

Berechnete Reaktionsenergien lassen sich nicht direkt mit experimentellen Enthalpien oder freien Energien vergleichen. Zuerst müssen Frequenzrechnungen durchgeführt werden, siehe Kapitel 2.7. Mit diesen können dann Enthalpien H oder Gibbs-Energien G erhalten werden.

Die Gesamtenergie eines abgeschlossenen Systems ist dessen innere Energie U als Summe aus kinetischer und potenzieller Energie.

Um die Enthalpie H zu erhalten, wird die Volumenarbeit pV dazu addiert. Dies ist in Gleichung 2.67 definiert, mit dem Druck p und dem Volumen des Systems V .

$$H = U + pV \quad (2.67)$$

Die Gibbs-Energie G , auch freie Enthalpie genannt, ergibt sich daraus unter Einbezug der Temperatur T und Entropie S zu^[5]

$$G = U + pV - TS = H - TS. \quad (2.68)$$

Wird statt der Enthalpie H die innere Energie U verwendet, wird die freie Energie A , auch Helmholtz-Energie genannt, berechnet:^[5]

$$A = U - TS. \quad (2.69)$$

Der thermische Beitrag der Gitterschwingungen zur inneren Energie $E_T(T)$ ist in folgender Gleichung angegeben,

$$E_T(T) = \sum_k \hbar \omega(k) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar \omega(k)/k_B T) - 1} \right] \quad (2.70)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , der Planck-Konstante $\hbar$ und mit den Frequenzen ω am jeweiligen k -Punkt. Dabei ist der erste Term in den eckigen Klammern die Nullpunktsenergie, engl. *zero-point energy* (ZPE):

$$ZPE = \frac{1}{2} \hbar \sum_k \omega(k). \quad (2.71)$$

Die Entropie kann nach

$$S(T) = k_B \sum_k \left[\frac{\hbar \omega(k)}{k_B T \left(\exp \left(\frac{\hbar \omega(k)}{k_B T} \right) - 1 \right)} - \log \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega(k)}{k_B T} \right) \right) \right] \quad (2.72)$$

berechnet werden.

Die innere Energie kann aufgeteilt werden in Nullpunktsenergie, vergleiche Gleichung 2.71,^[17] elektronische Energie E_{el} und die thermischen Beiträge zur Schwingungsenergie E_T .^[75,76] Damit ergibt sich die Gibbs-Energie zu:^[75,76]

$$G = E_{el} + ZPE + E_T + pV - TS. \quad (2.73)$$

Die Volumenarbeit pV kann bei Festkörpern aufgrund ihrer geringen thermischen Ausdehnung und Kompressibilität gegenüber den Änderungen der inneren Energie und Entropie vernachlässigt werden. Damit können die Änderungen der freien Enthalpie G den Änderungen der freien Energie A gleichgesetzt werden.^[61]

Damit ergibt sich die Gleichung zu:

$$\Delta G = \Delta E_{el} + \Delta ZPE + E_T - T \Delta S. \quad (2.74)$$

2.9 Implizite Solvation

Für die Beschreibung von Fest/Flüssig-Grenzflächen gibt es zwei Möglichkeiten. Die Erste ist die explizite Solvation, in der alle Lösungsmittelmoleküle zum System hinzugefügt werden und das neue Gesamtsystem optimiert wird. Die Zweite ist die implizite Solvation, in der das Solvat quantenmechanisch und das Lösungsmittel als Kontinuum berechnet wird. Aufgrund der großen Anzahl der Lösungsmittelmoleküle ist der Rechenaufwand des ersten Ansatzes hoch, weswegen die implizite Solvation mit VASPsol^[77–79] in dieser Arbeit verwendet wird.

Die freie Energie A des Gesamtsystems bestehend aus Solvat und Elektrolyt ist in Gleichung 2.75 dargestellt.

$$A[n(\vec{r}), \phi(\vec{r})] = A_{\text{TXC}}[n(\vec{r})] + \int \phi(\vec{r}) \rho_s(\vec{r}) d^3r - \int \epsilon(\vec{r}) \frac{|\nabla \phi|^2}{8\pi} d^3r + \int \frac{1}{2} \phi(\vec{r}) \rho_{\text{ion}}(\vec{r}) d^3r + A_{\text{cav}} + A_{\text{ion}} \quad (2.75)$$

A_{TXC} ist der kinetische und Austausch-Korrelations-Beitrag aus der DFT-Rechnung und ϕ ist das elektrostatische Gesamtpotenzial des Systems. Die Gesamtladungsdichten des Solvats bzw. die Ionenladungsdichte des Elektrolyten sind ρ_s und ρ_{ion} und die Permittivität ist ϵ . Die Kavitätsenergie

A_{cav} ist die Energie, welche benötigt wird, um eine Kavität innerhalb des Elektrolyten zu formen. A_{ion} beschreibt den nicht-elektrostatistischen Beitrag zur freien Energie von den beweglichen Ionen im Elektrolyten, welche in diesem Ansatz nur aus dem Entropie-Term bestehen. Die Ladungsdichte des Solvats ρ_s ist die Summe aus elektronischen $n(\vec{r})$ und Kernladungsdichten $N(\vec{r})$:

$$\rho_s(\vec{r}) = n(\vec{r}) + N(\vec{r}). \quad (2.76)$$

Die Ionenladungsdichte des Elektrolyten ρ_{ion} ist abhängig von der Konzentration c_i der ionischen Spezies i , deren Formalladung z_i , vergleiche Gleichung 2.77, mit q als Elementarladung.

$$\rho_{\text{ion}} = \sum_i q z_i c_i(\vec{r}) \quad (2.77)$$

2.10 Magnetismus

Alle Stoffe, die abgeschlossene Elektronenschalen besitzen, sind diamagnetisch. Die magnetischen Einzelmomente der Elektronen heben sich dabei gegenseitig auf, sodass kein magnetisches Gesamtmoment nach außen auftritt. Wenn sich die magnetischen Einzelmomente der Elektronen jedoch nicht gegenseitig aufheben, tritt ein permanentes magnetisches Gesamtmoment nach außen auf.

Wenn alle atomaren magnetischen Momente in einem bestimmten Bereich, auch Weiss'scher Bereich genannt, parallel zueinander ausgerichtet sind, ist der Stoff ferromagnetisch. Sind die magnetischen Momente in zwei magnetischen Teilgittern antiparallel eingestellt und die magnetischen Momente sind gleich groß, tritt Antiferromagnetismus auf. Bei verschiedener Größe der magnetischen Momente wird es als Ferrimagnetismus bezeichnet.^[17] Bei paramagnetischen Stoffen sind die permanenten magnetischen Dipole ohne äußeres Magnetfeld aufgrund der thermischen Bewegung über alle Raumrichtungen verteilt, sodass der Mittelwert der Magnetisierung null ist.^[80] In Abbildung 2.1 sind die verschiedenen Typen von Magnetismus schematisch dargestellt.

In dieser Arbeit werden RuO_2 , $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ und NiO untersucht, die eine antiferromagnetische Anordnung besitzen.

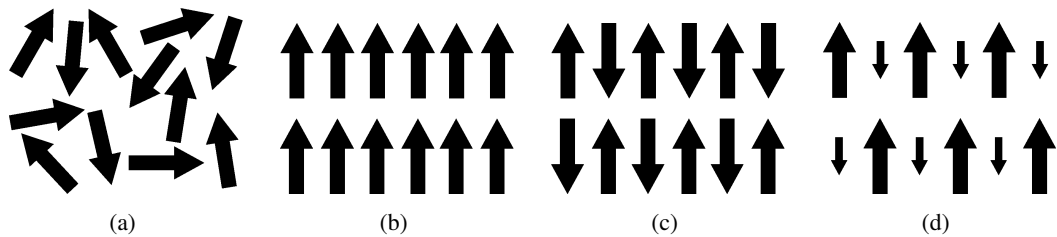


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von (a) Para-, (b) Ferro-, (c) Antiferro- und (d) Ferrimagnetismus.

2.11 Bader-Ladungen

Um Ladungstransfer zu analysieren, werden Atomladungen aus der Wellenfunktion berechnet, welche experimentell jedoch nicht beobachtbar sind. Quantenchemische Berechnungen ergeben eine konti-

nuierliche Elektronenladungsdichte und erschweren damit die Aufteilung der Elektronen zwischen Atomen. Es existieren verschiedene Methoden für diese Zuordnung, die auf Elektronenorbitalen oder Ladungsdichte basieren. Zu den Orbital-basierten Methoden gehört die Mulliken-Analyse.^[81] Die Mulliken-Analyse verwendet die Dichte- und Überlappungsmatrix der Atomorbitale, um die Elektronen in atomare Beiträge aufzuteilen.^[33] Diese Methode kann bei atomzentrierten Basisfunktionen verwendet werden. Bei Basisfunktionen, die auf ebenen Wellen basieren, ist diese Methode jedoch nicht anwendbar, da kein bestimmtes Atom den Basisfunktionen zugeordnet wird.^[81] Eine andere Möglichkeit ist die Analyse der Ladungsdichte nach Bader.^[82] Dabei wird der Raum in Regionen (Atom-/Badervolumen) aufgeteilt, deren Grenzen durch Minima der Ladungsdichte gehen, und deren Gradient der Ladungsdichte entlang der Oberflächennormale Null ist.^[81] Jedes Badervolumen enthält ein einzelnes Ladungsdichtemaximum und ist von anderen Volumen durch Oberflächen getrennt, auf dem die Ladungsdichte senkrecht zur Oberfläche ein Minimum ist. Die Flächen (auch engl. *zero-flux surfaces* genannt), die diese Volumen voneinander trennen, liegen in den Bindungsbereichen zwischen den Atomen.^[83] Bei dieser Methode können theoretisch oder experimentell bestimmte Ladungsdichten zur Berechnung verwendet werden.^[84]

2.12 Elektronische Eigenschaften

Die Energieniveaus von Kristallen bestehen aufgrund ihrer periodischen Anordnung der Atome nicht aus diskreten Niveaus wie bei einzelnen Atomen, sondern sind in Bändern angeordnet. Die Wellenfunktionen der höheren Energieniveaus überlappen und in den resultierenden Bändern können die Elektronen nicht einem individuellen Atom zugeordnet werden. Die freie Beweglichkeit der Elektronen in den Bändern führt zur elektrischen Leitfähigkeit.

Das Einsetzen der Bloch-Funktionen aus Gleichung 2.43 in die Schrödinger-Gleichung 2.1 ergibt:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - i\vec{k} \frac{\hbar^2}{m} \nabla + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_n(\vec{k}, \vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_n(\vec{k}, \vec{r}). \quad (2.78)$$

Die Energieeigenwerte $E_n(\vec{k})$ sind die möglichen Energieniveaus und hängen direkt vom Wellenvektor $\vec{k}$ ab. Zu jedem $\vec{k}$ gehört ein ganzes Spektrum diskreter Energieniveaus. Der Index n gibt die einzelnen Energiebänder an und $\vec{k}$ die Zustände in einem Band.

Eine Energie- oder Bandlücke ist ein Energiebereich, in dem keine stationären Zustände liegen. Die Energien dieser Lücken sind Lösungen der Schrödinger-Gleichung mit komplexen $\vec{k}$, siehe Gleichung 2.78. Die Bloch-Bedingung 2.41, die ein reelles $\vec{k}$ verlangt, wird von den zugehörigen Wellenfunktionen 2.43 dadurch jedoch nicht erfüllt, weshalb diese Zustände verboten sind.^[61]

Die Fermi-Energie E_F ist durch die Elektronenzahl N definiert:^[63]

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} f(\epsilon) P(\epsilon) d\epsilon. \quad (2.79)$$

$P(\epsilon)$ ist dabei die Zustandsdichte (engl. *density of states* (DOS)), welche die Anzahl der Kristallorbitale pro Energieintervall angibt.^[60] Die auf die Atome projizierte Zustandsdichte (engl. *projected density of states* (PDOS)) ist die mithilfe der Mulliken-Populationsanalyse gewichtete DOS.^[63]

Der Grundzustand ist der Zustand eines Elektronensystems beim absoluten Nullpunkt und die Fermi-Dirac-Verteilung zeigt die Temperaturabhängigkeit. Dabei gibt die Fermi-Dirac-Verteilung

die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Orbital mit der Energie ϵ in einem idealen Elektronengas im thermischen Gleichgewicht besetzt wird.^[60] Die Fermi-Funktion ist gegeben durch:^[63]

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp [(\epsilon - E_F) / k_B T] + 1}. \quad (2.80)$$

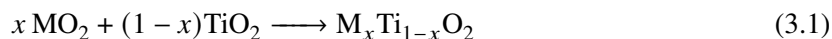
Das chemische Potenzial der Elektronen μ ist eine Funktion der Temperatur und ist am absoluten Nullpunkt gleich der Fermi-Energie.^[60]

Rutil

Bei der Suche nach kostengünstigen und verfügbaren Alternativen zu etablierten Katalysatoren wie IrO_2 oder RuO_2 wurde Titandioxid als Startpunkt gewählt. Da TiO_2 in zahlreichen Anwendungen, die von der Gassensorik,^[85–88] Biosensoren,^[89] Solarzellen^[90–93] bis zu optischer Interferometrie^[94] und elektrokatalytischen Reaktionen^[95] reichen, verwendet wird, ist es ein wichtiges Forschungsobjekt. Außerdem wird TiO_2 in der Photokatalyse,^[96–98] der photokatalytischen Wasseraufbereitung^[99,100] und für selektive organische Oxidationsreaktionen eingesetzt.^[101]

Eine Möglichkeit, die katalytische Aktivität zu verbessern, ohne dabei die Kosten des Katalysators im Vergleich zu IrO_2 und RuO_2 zu erhöhen, ist die Substitution von weniger wertvollen Übergangsmetalloxiden wie TiO_2 . Daher wurden Mischungen von IrO_2 und TiO_2 ,^[102] ebenso wie dotierte Rutilkatalysatoren bereits synthetisiert.^[103]

Rutil ist die stabilste polymorphe Form von einkristallinem und mikrokristallinem TiO_2 ^[21,22] und wurde deshalb hier gewählt. Da es sich bei stöchiometrischem TiO_2 um einen Halbleiter handelt,^[23,24] wurde die Substitution mit aliovalenten Übergangsmetallen zur Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit eingesetzt.^[25] In früheren Arbeiten wurden verschiedene Substitutionselemente in Rutil $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ gemäß Gleichungen 3.1–3.2 analysiert.^[104] Dabei wurde x als 0,5 bzw. 0,25 festgelegt und bei den Substitutionselementen $M = (\text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Te}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Tl}, \text{Pb}, \text{Bi})$ getestet. Sc, Nb und Ta wurden dabei als Substitutionselemente mit negativer Segregationsenergie E_{seg} identifiziert. Eine negative E_{seg} zeigt dabei die Bildung eines Mischoxids bzw. einer festen Lösung an, eine positive die Bildung von einzelnen MO_2 - und TiO_2 -Domänen in Rutilstruktur.



$$E_{\text{seg}} = E_{\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2} - xE_{\text{MO}_2} - (1 - x)E_{\text{TiO}_2}, \quad x = 0, 5; 0, 25 \quad (3.2)$$

Zum Vergleich von Sc und Nb/Ta wurden auch Y und V aus der fünften bzw. vierten Periode betrachtet. Da diese Elemente drei bzw. fünf Valenzelektronen besitzen, verringern oder erhöhen sie die Anzahl der Elektronen im Valenzband.

Die Festkörper-, Oberflächen- und Adsorptionsstrukturen wurden mit VESTA, Version 3.4.6^[105] dargestellt, die Bandstrukturen wurden mit xmgrace, Version 5.1.25,^[106] und alle anderen Diagramme mit gnuplot, Version 5.4^[107] erstellt.

3.1 Festkörper

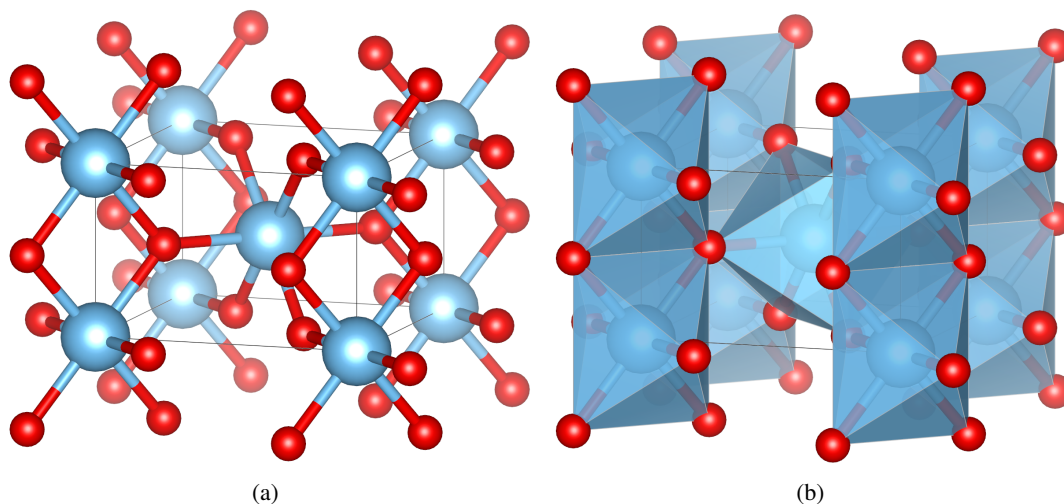


Abbildung 3.1: (a) Mit PBE-D3(BJ) und 900 eV optimierte Struktur von Rutil-TiO₂ und (b) die oktaedrische Umgebung der Titanatome. Ti als blaue und O als rote Kugeln.

Um Oberflächenmodelle zu konstruieren, auf denen die OER stattfinden kann, müssen die Gitterparameter des Festkörpers bestimmt werden.

Rutil kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/mnm$.^[108] Die primitive Einheitszelle (engl. *primitive unit cell* (PUC)) ist in Abbildung 3.1 in der *ball-and-stick*- und Polyeder-Darstellung abgebildet. Die Ti⁴⁺-Kationen bilden ein innenzentriertes tetragonales Gitter. Jeweils sechs Sauerstoffanionen umgeben ein Ti⁴⁺-Ion und bilden leicht verzerrte Koordinationsoktaeder. Diese sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. O²⁻-Ionen werden von drei Titankationen planar umschlossen.^[61]

3.1.1 Methodentest für TiO₂

Als erstes wurde ein Methodentest durchgeführt, um ein geeignetes Funktional, die *cutoff*-Energie und das Monkhorst-Pack(MP)-Gitter für weitere Rechnungen festzulegen. Die Strukturparameter des TiO₂-Festkörpers wurden mit unterschiedlichen Einstellungen vollständig optimiert, dabei wurden die Atompositionen und Gitterparameter relaxiert. Die Berechnungen wurden mit dem ebenen Wellen-Programm VASP (Vienna *ab initio* simulation package),^[109–112] Version 5.4.5 bis 6.1.2, unter Verwendung des *projector augmented wave*(PAW)-Ansatzes von Joubert and Kresse^[65,66] durchgeführt. Die jeweiligen PAW-Parameter wurden aus der VASP5.4-POTCAR-Dateibibliothek entnommen; Ti 08Apr2002 (4 Valenzelektronen (VE)), O 08Apr2002 (6 VE).

In Tabelle 3.1 sind die berechneten Gitterparameter, fraktionellen Sauerstoffkoordinaten und deren Abweichung vom Experiment^[108] von reinem TiO₂ aufgeführt. Es wurden das GGA-Funktional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[44] ohne Dispersionskorrektur und mit D3^[48,49] unter Verwendung der Becke-Johnson (BJ)-Dämpfung,^[50,51] das meta-GGA-Funktional SCAN^[46] und das van-der-Waals-meta-GGA-Funktional SCAN-rVV10^[54] getestet. Die Dispersionskorrektur D4 war nicht über den gesamten Untersuchungszeitraum in VASP verfügbar und konnte daher nicht verwendet werden. Als Abweichungen wurden die mittlere relative Abweichung (engl. *mean relative deviation* (MRD)) und

Tabelle 3.1: Berechnete Gitterparameter und fraktionelle Koordinate des Sauerstoffatoms ($x(\text{O})$) von Rutil- TiO_2 und deren prozentuale Abweichung vom Experiment (Exp.) mit verschiedenen Funktionalen (Funkt.), *cutoff*-Energien (E_{cut}) und MP-Gitter berechnet. MRD und MARD der Gitterparameter in %.

Funkt., E_{cut}	MP-Gitter	a / Å	Δa / %	c / Å	Δc / %	$x(\text{O})$	$\Delta x(\text{O})$ / %	MRD	MARD
PBE									
450 eV	4x4x6	4,645	1,3	2,966	0,4	0,3043	−0,12	0,52	0,60
	8x8x12	4,646	1,3	2,966	0,4	0,3047	−0,12	0,52	0,60
600 eV	4x4x6	4,660	1,6	2,968	0,5	0,3047	−0,01	0,69	0,70
	8x8x12	4,661	1,6	2,968	0,5	0,3046	−0,03	0,69	0,70
900 eV	4x4x6	4,662	1,6	2,970	0,5	0,3047	0,00	0,72	0,72
	8x8x12	4,662	1,6	2,970	0,5	0,3047	−0,01	0,72	0,72
PBE-D3(BJ)									
450 eV	4x4x6	4,616	0,6	2,957	0,1	0,3037	−0,31	0,15	0,35
	8x8x12	4,616	0,6	2,957	0,1	0,3037	−0,31	0,14	0,35
600 eV	4x4x6	4,627	0,9	2,960	0,2	0,3040	−0,24	0,28	0,44
	8x8x12	4,628	0,9	2,959	0,2	0,3040	−0,24	0,28	0,44
900 eV	4x4x6	4,629	0,9	2,961	0,2	0,3040	−0,25	0,31	0,46
	8x8x12	4,629	0,9	2,961	0,2	0,3040	−0,25	0,31	0,46
SCAN									
450 eV	4x4x6	4,599	0,3	2,954	0	0,3041	−0,18	0,03	0,15
	8x8x12	4,599	0,3	2,954	0	0,3041	−0,18	0,03	0,15
600 eV	4x4x6	4,607	0,4	2,956	0,1	0,3043	−0,14	0,12	0,22
	8x8x12	4,608	0,4	2,956	0,1	0,3043	−0,14	0,12	0,21
900 eV	4x4x6	4,610	0,5	2,956	0,1	0,3043	−0,15	0,16	0,23
	8x8x12	4,610	0,5	2,956	0,1	0,3043	−0,15	0,16	0,24
SCAN-rVV10									
450 eV	4x4x6	4,587	0	2,951	−0,1	0,3038	−0,29	−0,12	0,13
	8x8x12	4,587	0	2,951	−0,1	0,3038	−0,29	−0,12	0,13
600 eV	4x4x6	4,594	0,2	2,954	0	0,3039	−0,26	−0,04	0,14
	8x8x12	4,593	0,1	2,953	0	0,3039	−0,26	−0,04	0,14
900 eV	4x4x6	4,596	0,2	2,954	0	0,3040	−0,25	0,00	0,15
	8x8x12	4,596	0,2	2,954	0	0,3040	−0,25	0,00	0,15
Exp. ^[108]		4,58666(4)		2,95407(3)		0,30469(6)			

die mittlere absolute Abweichung (engl. *mean absolute relative deviation* (MARD)) berechnet. Diese sind in Gleichungen A.1 und A.2 gegeben.

Bei allen hier verwendeten DFT-Funktionalen und *cutoff*-Energien führt eine Vergrößerung des Monkhorst-Pack-Gitters nicht zu signifikanten Änderungen der Gitterparameter, sodass das $4 \times 4 \times 6$ -Gitter als ausreichend angesehen wird und in den folgenden Rechnungen verwendet wurde.

SCAN und SCAN-rVV10 zeigen eine maximale Abweichung von 0,5 % bzw. 0,2 % für den Gitterparameter a und 0,1 % für c im Vergleich zum Experiment. SCAN-rVV10 zeigt etwas größere Abweichungen bei der fraktionellen Koordinate von Sauerstoff von −0,25 % bis −0,29 % als SCAN mit −0,14 bis −0,18 %. Jedoch sind MRD und MARD für SCAN bzw. SCAN-rVV10 unter 0,25 % bzw. unter 0,16 %. In nachfolgenden Berechnungen der Oberflächen mit Adsorbaten führten jedoch sowohl SCAN als auch SCAN-rVV10 zu keiner Konvergenz beim SCF, sodass diese Funktionalen nicht verwendet werden konnten. Ähnliche Oszillationen bei Berechnungen von Potenzialenergiekurven wurden schon vorher beobachtet.^[113]

PBE und PBE-D3(BJ) zeigen ähnliche Tendenzen wie SCAN und SCAN-rVV10. Mit der Dispersionskorrektur D3(BJ) zeigen die Gitterparameter maximal 0,9 % bzw. 0,2 % Abweichung für Gitterparameter a und c im Vergleich zu 1,6 % bzw. 0,5 % für PBE. Die Koordinaten vom Sauerstoffatom sind jedoch mit PBE mit höchstens 0,12 % Abweichung näher am Experiment als mit PBE-D3(BJ) mit bis zu 0,31 %. Während MRD und MARD von PBE-D3(BJ) Abweichungen von unter 0,5 % ergeben, sind die Abweichungen von PBE zwischen 0,52 und 0,72 %.

Bei PBE, PBE-D3(BJ) und SCAN steigen die mittleren Abweichungen mit höherer *cutoff*-Energie durch Vergrößerung der Gitterparameter a und c . Abgesehen von PBE ergeben alle anderen Funktionale jedoch geringe Abweichungen der Gitterparameter zum Experiment.

Diese Analyse führte für TiO_2 zur Wahl von PBE-D3(BJ) für die nachfolgenden Oberflächen- und Adsorptionsrechnungen. Die neuere, auf D3 aufbauende Dispersionskorrektur D4^[52,53] wird in folgenden Kapiteln teilweise verwendet, war jedoch nicht im gesamten Untersuchungszeitraum in VASP vorhanden. Auf die Differenz der Dispersionskorrekturen bei den Gitterparametern wird für TiO_2 , IrO_2 , $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ im folgenden Kapitel eingegangen.

3.1.2 Substitution von TiO_2 mit elektronenreicheren Elementen

Teile der folgenden Ergebnisse wurden in Gomer und Bredow,^[114] unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/> veröffentlicht und werden gekennzeichnet.

In früheren Arbeiten^[104] wurden die Elemente Sc, Nb und Ta als vielversprechende Kandidaten für die Titan-Substitution in Rutil identifiziert, um stabile Mischoxide mit ausreichend hoher Leitfähigkeit zu erhalten. Unter diesen waren Ta und Nb die vielversprechendsten aufgrund des metallischen Verhaltens bei hohen Substitutionskonzentrationen. Y und V wurden zum Vergleich in dieser Arbeit zusätzlich berechnet.

Um die langreichweitige Dispersion zu berücksichtigen, wurde entweder D3(BJ)^[48,49] oder die auf D3 aufbauende D4-Korrektur^[52,53] angewandt. Die jeweiligen PAW-Parameter wurden aus der VASP5.4-POTCAR-Dateibibliothek entnommen: bei den Berechnungen mit PBE-D3(BJ) Nb_sv 17Jan2003 (13 VE), Ta 17Jan2003 (5 VE), V 08Apr2002 (5 VE), Ir 06Sep2000 (9 VE). Für PBE-D4 wurden die neueren Potenziale verwendet: Ti_sv_GW 05Dec2013 (12 VE), V_sv_GW 05Dec2013 (13 VE), Nb_sv_GW 05Dec2013 (13 VE), Ta_sv_GW 23Mar2010 (13 VE), O_GW 19Mar2012 (6 VE). Die *cutoff*-Energie wurde auf 900 eV festgelegt. Für die Bulk-Strukturen wurden die Geometrieoptimierungen mit einem $4 \times 4 \times 6$ -MP-Gitter durchgeführt.

Aliovalente Substitution kann zu elektronischen Grundzuständen mit offenen Schalen führen. Deshalb wurden für alle Systeme diamagnetische und ferromagnetische Zustände betrachtet. Ti-Substitution führt zu Defektbändern, die das Fermi-Level schneiden, wodurch substituierte Systeme einen leitenden Grundzustand aufweisen können. Der Spinzustand war in den entsprechenden Bulk- und Oberflächenberechnungen identisch, entweder diamagnetisch oder ferromagnetisch. Für spinpolarisierte Berechnungen mit V, Sc und Y wurde das magnetische Gesamtmoment während der Berechnungen nicht fixiert.

Für DFT+ U wurde die Implementierung von Dudarev et al.^[59] mit $U_{\text{eff}} = \bar{U} - \bar{J}$ verwendet, hier einfach U genannt, wobei $\bar{U}$ und $\bar{J}$ gemittelte Coulomb-Wechselwirkungen sind, siehe Kapitel 2.2.2. Es wurden verschiedene Hubbard- U -Werte für die Übergangsmetalle getestet, darunter die Literaturwerte von $U = 3,4$ eV für Vanadium aus VO_2 ^[115–117] und $U = 2,0$ eV für Titan aus TiO_2 .^[118]

Experimentell wurde die höchste Leitfähigkeit bei 25–33 % Ti-Substitution mit Niob beobachtet,

was auch durch theoretische Berechnungen bestätigt wurde.^[119] In den Modellen in dieser Arbeit wurden 50 % der Ti-Atome von Rutil durch $M = \text{Sc, Y, V, Nb, Ta}$ oder Ir bzw. 33 % mit Nb oder Ir substituiert, sodass die primitiven Bulk-Einheitszellen die Zusammensetzung $M_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ bzw. $M_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ aufweisen. Dies liegt für 50 % über dem in den Experimenten ermittelten optimalen Substitutionsbereich,^[119] reduziert aber die Anzahl der möglichen Kationenkonfigurationen und deren Rechenaufwand erheblich.

Tabelle 3.2: Mit VASP-PBE-D4 und VASP-PBE-D4+ U berechnete und experimentelle (Exp.) Gitterparameter a und c der reinen und substituierten Rutilstrukturen, deren Verhältnis c/a und deren Winkel γ . DM kennzeichnet einen diamagnetischen, FM einen ferromagnetischen Zustand. Abgesehen von $\text{Ir}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und IrO_2 sind alle Werte aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

		$U(\text{Ti}) / \text{eV}$	$U(M) / \text{eV}$	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\gamma / ^\circ$	c/a
TiO_2	DM	-	-	4,616	2,957	90	0,641
		2,0	-	4,623	2,976	90	0,644
		2,5	-	4,625	2,981	90	0,645
		5,0	-	4,634	3,003	90	0,648
		7,0	-	4,643	3,020	90	0,650
Exp. TiO_2 ^[108]				4,58666(4)	2,95407(3)	90	0,644
$\text{Ir}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	DM	-	-	4,577	3,087	90,4	0,675
IrO_2	DM	-	-	4,514	3,183	90	0,705
Exp. IrO_2 ^[120]				4,5051(3)	3,1586(2)	90	0,701
$\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	FM	-	-	4,601	2,892	89,5	0,629
		-	1,0	4,547	2,965	89,6	0,652
		2,0	1,0	4,546	2,981	89,6	0,669
		-	3,4	4,543	2,983	89,6	0,657
		2,0	3,4	4,547	2,993	89,6	0,658
Exp. VO_2 ^[121]				4,5546(3)	2,8514(2)	90,0	0,626
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	DM	-	-	4,749	2,982	88,9	0,628
Exp. NbO_2 ^[122]				4,8463(1)	3,0315(1)	90,0	0,626
$\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	DM	-	-	4,748	2,999	88,9	0,632

Die Strukturen der 50 % substituierten Rutil- TiO_2 -Bulk-Modelle wurden mit PBE-D4(+ U)^[44,52,53] vollständig optimiert. Die sich daraus ergebenden Gitterparameter a , c , ihr Verhältnis c/a und der Winkel γ sind in Tabelle 3.2 angegeben. Alle Bulk-Modelle wurden mit diamagnetischen (DM) und ferromagnetischen (FM) Zuständen berechnet. Für TiO_2 und $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ sind alle Atommagnetisierungen null. Für $\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ beträgt der Energieunterschied zwischen DM und FM-Zuständen nur etwa 0,03 eV und der Unterschied der Gitterparameter nur 0,2 %. Daher wurde für spätere Oberflächenberechnungen der DM-Zustand gewählt, um den Rechenaufwand zu verringern.

Die berechneten Parameter von reinem Rutil überschätzen die experimentellen Werte bei niedriger Temperatur^[108] um weniger als 0,7 %. Zum Vergleich wurde IrO_2 berechnet. Diese Rechnung ergibt $a = 4,515 \text{ \AA}$ und $c = 3,183 \text{ \AA}$, die 0,2 % für a und 0,8 % für c vom Experiment^[120] abweichen.

Die Titan-Substitution durch andere Übergangsmetalle in Rutil bedingt eine Senkung der Symmetrie. Die Geometrieoptimierungen mit VASP wurden ohne Symmetriebeschränkungen durchgeführt, sodass die optimierten Gitterparameter nicht mehr der tetragonalen Kristallklasse entsprechen, wie aus dem Winkel γ erkennbar ist. Verfügbare experimentelle Gitterparameter wurden mit den berechneten verglichen.

Nach aktuellem Wissensstand sind keine 50 % substituierten Rutil-Festkörper experimentell verfügbar, sodass kein direkter Vergleich mit den experimentellen Werten möglich ist. Nach der Vegardschen Regel^[123] ist jedoch zu erwarten, dass die Gitterparameter der Mischoxide zwischen denen von reinem Rutil- TiO_2 und reinem Metalloxid MO_2 liegen.

Die gemessenen Gitterparameter von VO_2 bei 360 K^[121] sind kleiner als die von Rutil, was auch mit den berechneten Gitterparametern von $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ mit $a = 4,601 \text{ \AA}$, $c = 2,892 \text{ \AA}$ und TiO_2 mit $a = 4,616 \text{ \AA}$, $c = 2,957 \text{ \AA}$ übereinstimmt.

Die Einheitszellen $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ mit $\text{M} = \text{Nb}$ und Ta haben aufgrund ihrer größeren atomaren Radien größere Gitterparameter als Rutil- TiO_2 .^[124] Dies stimmt auch mit den experimentellen Gitterparametern von NbO_2 überein.^[122] Die Gitterparameter von $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ sind sehr ähnlich mit $a \approx 4,75 \text{ \AA}$ und $c \approx 2,9 \text{ \AA}$, vergleiche Tabelle 3.2.

Auch bei $\text{Ir}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ liegen die berechneten Gitterparameter zwischen reinem Rutil- TiO_2 und IrO_2 . Der Winkel γ vergrößert sich leicht.

Für $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ ist der Winkel γ etwas kleiner als 90° .

Die Verwendung von PBE-D4+ U vergrößert die Gitterparameter sowohl für TiO_2 als auch für $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$. Die Gitterparameter erhöhen sich mit steigendem U -Wert, womit es zu größeren Abweichungen vom Experiment kommt, siehe Tabelle 3.2. Bei reinem Rutil steigen die Abweichungen von 0,6 % auf 1,2 % für a und von 0,1 % auf 2,2 % für c , wenn U von 0 eV auf 5 eV erhöht wird. Daher wurde für Titan in $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ ein kleinerer U -Wert von 2 eV verwendet. Aber auch bei diesem Wert veränderten sich die Gitterparameter von $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ drastisch. Der Gitterparameter a von $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ mit Hubbard- U verringert sich so stark, dass er sogar den Gitterparameter von reinem VO_2 ^[121] unterschreitet, obwohl nach der Vegardschen Regel ein Mittelwert der Gitterparameter von TiO_2 und VO_2 zu erwarten wäre.^[123] Der Gitterparameter c wird größer als derjenige von TiO_2 .^[108] Folglich erhöht sich das c/a -Verhältnis, konkret von 0,629 auf 0,669. Für $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ führen alle PBE-D4+ U -Berechnungen zu einem größeren c/a -Verhältnis als das experimentelle Verhältnis in TiO_2 . Mit PBE-D4 liegt das Verhältnis erwartungsgemäß zwischen den experimentellen Werten von reinem TiO_2 und VO_2 . Das c/a -Verhältnis von TiO_2 steigt leicht an mit größerem U -Wert. Trotz der Überschätzung der Gitterparameter hat die mit $U(\text{Ti}) = 2 \text{ eV}$ erhaltene Struktur das gleiche Verhältnis wie die experimentelle Struktur. Auch in anderen Arbeiten hat sich das c/a -Verhältnis von TiO_2 mit U erhöht, und wurde mit einer schwächeren Ti-Ti-Wechselwirkung assoziiert.^[125]

$U(\text{Ti}) = 2 \text{ eV}$ und $U(\text{V}) = 1 \text{ eV}$ sind vergleichbar mit früheren Angaben für die optimalen U -Werte mit $U(\text{Ti}) = 2,5 \text{ eV}$ und $U(\text{V}) = 1,0 \text{ eV}$, die auf experimentellen Oxidationsenthalpien von Metalloxiden basieren.^[126] Andere Studien mit GGA+ U zeigten ebenfalls eine Vergrößerung der Gitterparameter von TiO_2 bei größerem U -Wert.^[125,127–130] Andere Arbeiten mit SCAN+ U mit $U = 2,5 \text{ eV}$ ergaben Gitterparameter von $4,62 \text{ \AA}$ und $2,99 \text{ \AA}$ für TiO_2 ,^[126] die den Ergebnissen hier sehr ähnlich sind. Eine Erklärung für den Anstieg der Gitterparameter ist die verstärkte Lokalisierung der d -Orbitale bei

Anwendung der U -Korrektur, die zu einer verringerten Überlappung führt.^[125]

Die Anwendung der Hubbard U -Korrektur verschlechtert demzufolge die Genauigkeit der berechneten Strukturparameter im Vergleich zu den verfügbaren experimentellen Referenzen und wird nicht weiter für die Berechnungen der Oberflächen und Adsorptionen verwendet.

Die Gitterparameter von TiO_2 und IrO_2 wurden mit zwei unterschiedlichen Dispersionkorrekturen berechnet und sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Der Unterschied zwischen D3(BJ) und D4 liegt nur bei 0,3 % bei a und 0,1 % bei c für TiO_2 . Zum Experiment sind es 0,6 % bzw. 0,9 % Abweichung bei a und 0,1 % bzw. 0,2 % bei c . Bei IrO_2 sind die Abweichungen der Dispersionskorrekturen zueinander 0,1 % für a und 0,1 % für c und zum Experiment 0,3 % bzw. 0,2 % für a und beide Male 0,8 % für c . Bei TiO_2 und IrO_2 bleibt die tetragonale Symmetrie erhalten, γ bleibt 90° .

Auch für $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ mit $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ wurden beide Dispersionskorrekturen getestet. Für Nb unterscheiden sich die Ergebnisse für a um 0,1 % und für c um 0,4 %. Bei Tantal liegt der Unterschied bei weniger als 0,1 %. Der Winkel γ zeigt auch nur 0,1 % Differenz.

Die sehr ähnlichen Werte erlauben das Vorgehen, Ergebnisse beider Dispersionskorrekturen austauschbar zu verwenden.

Tabelle 3.3: Mit VASP-PBE mit verschiedenen Dispersionskorrekturen (Disp.) berechnete und experimentelle (Exp.) Gitterparameter a und c der reinen und substituierten Rutilstrukturen, deren Verhältnis c/a und deren Winkel γ . Alle Strukturen wurden mit einem diamagnetischen Zustand berechnet. TiO_2 mit PBE-D4 berechnet aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

	Disp.	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\gamma / ^\circ$	c/a
TiO_2	D3(BJ)	4,629	2,961	90	0,639
	D4	4,616	2,957	90	0,641
	Exp. ^[108]	4,58666(4)	2,95407(3)	90	0,644
IrO_2	D3(BJ)	4,518	3,184	90	0,705
	D4	4,514	3,183	90	0,705
	Exp. ^[120]	4,5051(3)	3,1586(2)	90	0,701
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	D3(BJ)	4,744	2,995	89,0	0,631
	D4	4,749	2,982	88,9	0,628
$\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	D3(BJ)	4,747	2,999	89,0	0,632
	D4	4,748	2,999	88,9	0,632

Neben 50 % Substitution wurden auch Strukturen mit einem kleineren Substitutionsanteil von 33 % für Niob und Iridium berechnet. Dafür wurde eine $2 \times 2 \times 3$ -Superzelle von TiO_2 konstruiert und $1/3$ der Titanatome mit Ir oder Nb substituiert, vergleiche Abbildung 3.2.

$\text{Ir}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ wurde mit einem MP-Gitter von $4 \times 4 \times 4$ berechnet. Bei $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ wurden $2 \times 2 \times 2$ - und $4 \times 4 \times 4$ -MP-Gitter getestet und lieferten einen Unterschied der Gitterparameter von nur 0,06 % oder weniger zueinander. Um Rechenzeit zu sparen, wurde das kleinere MP-Gitter für weitere Rechnungen verwendet.

Der Gitterparameter a steigt von IrO_2 mit 4,518 Å über $\text{Ir}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ mit 4,579 Å zu $\text{Ir}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ mit

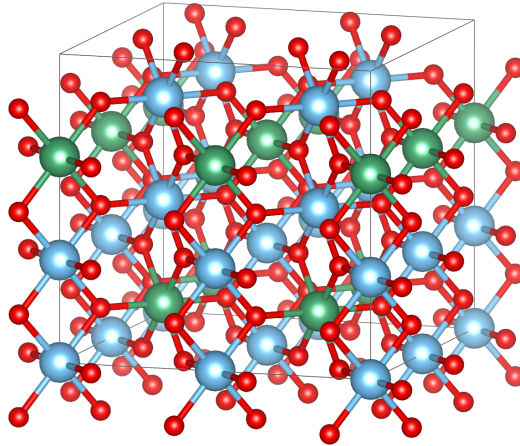


Abbildung 3.2: Mit PBE-D3(BJ) optimierte Struktur der $2 \times 2 \times 3$ -Superzelle von $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$. Ti als blaue, Nb als grüne und O als rote Kugeln.

Tabelle 3.4: Mit VASP-PBE-D3(BJ) berechnete und experimentelle (Exp.) Gitterparameter a und c der reinen und der 33 bzw. 50 % substituierten Rutilstrukturen, deren Verhältnis c/a und deren Winkel γ . Alle Strukturen wurden mit einem diamagnetischen Zustand berechnet.

	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\gamma / ^\circ$	c/a
$\text{Ir}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	4,656	2,966	90	0,637
$\text{Ir}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	4,579	3,088	90,3	0,674
IrO_2	4,518	3,184	90	0,705
Exp. IrO_2 ^[120]	4,5051(3)	3,1586(2)	90	0,701
$\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	4,705	2,990	90	0,636
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	4,744	2,995	89,0	0,631
Exp. NbO_2 ^[122]	4,8463(1)	3,0315(1)	90,0	0,626

4,656 Å, passend zu den experimentellen Werten von IrO_2 ^[120] und TiO_2 , ^[108] vergleiche Tabellen 3.4 und 3.3. Der c -Wert verläuft gegensätzlich von 3,184 Å über 3,088 Å zu 2,966 Å, auch im Vergleich zum Experiment zutreffend. Der Winkel ändert sich nur bei 50 % Substitution zu 90,3°.

Auch der Gitterparameter a steigt von $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ zu $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ von 4,705 Å zu 4,744 Å, was ebenso mit den experimentellen Ergebnissen ^[122] übereinstimmt. Der Gitterparameter c ist bei 33 und 50 % mit Niob substituiertem Rutil sehr ähnlich mit 0,2 % Unterschied zueinander und 1,4 % bzw. 1,2 % Abweichung zum experimentellen Wert von NbO_2 . Auch bei Niob ändert sich γ nur bei 50 % Substitution, verringert sich jedoch auf 89,0°.

3.1.3 Substitution von TiO_2 mit elektronenärmeren Elementen

Neben der Substitution von TiO_2 mit elektronenreicheren Elementen wurde auch mit den Übergangsmetallen Scandium und Yttrium substituiert.

Für PBE-D4 wurden die Potenziale $\text{Sc}_{\text{sv_GW 05Dec2013}}$ (11 VE), $\text{Y}_{\text{sv_GW 05Dec2013}}$ (11 VE) verwendet. Molekularer Sauerstoff wurde in einem Triplett-Zustand und in einer nicht-kubischen Simulationsbox mit $a \approx 7,8 \text{ \AA}$ berechnet.

Scandium und Yttrium besitzen größere atomare Radien als Titan,^[124] was zu größeren Gitterparametern führt, vergleiche Tabelle 3.5. Bei $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ führt dies zu $a = 4,741 \text{ \AA}$ und $c = 3,080 \text{ \AA}$. $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ besitzt die größten Gitterparameter von den Rutilstrukturen in dieser Arbeit mit $a = 4,917 \text{ \AA}$ und $c = 3,222 \text{ \AA}$, damit $0,3 \text{ \AA}$ bzw. $0,2 \text{ \AA}$ größer als die Gitterparameter a und c von TiO_2 , vergleiche Tabellen 3.5 und 3.2. Bei $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ ist die Symmetrie auch nicht mehr tetragonal und der Winkel γ ist etwas größer als 90° .

Die Symmetriebeschränkungen des Programms CRYSTAL, Version 1.0.2,^[76] wurden später für Strukturen mit Sauerstoff-Leerstellen eingesetzt. Um dieses Vorgehen zu prüfen, wurden die berechneten Gitterparameter von CRYSTAL mit pob-TZVP-Basisätzen^[131] und VASP zum Vergleich in Tabelle 3.5 dargestellt. Bei CRYSTAL war im Untersuchungszeitraum die neuere Dispersionkorrektur D4 nicht vorhanden, sodass D3(BJ) verwendet wurde. Die Abbruchkriterien für die Coulomb- und Austauschsummen wurden auf 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-14} , 10^{-42} , das Gilat-Gitter auf $24 \times 24 \times 24$, das Monkhorst-Pack-Gitter auf $8 \times 8 \times 6$ für die $1 \times 1 \times 2$ -Superzelle gesetzt. Das Anderson-mixing der Fock/Kohn-Sham-Matrix und *direct inversion of the iterative subspace convergence accelerator* (DIIS) wurden angewandt. Mit VASP wurde ein diamagnetischer und ferromagnetischer Zustand berechnet, vergleiche Tabelle 3.5. Die Unterschiede zwischen beiden magnetischen Zuständen sind für $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ $0,1 \%$ für a und $0,2 \%$ für c . Mit CRYSTAL wurde ein diamagnetischer Zustand berechnet und c von $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ besitzt $0,2 \%$ Abweichung zur diamagnetischen Rechnung, alle anderen Gitterparameter $0,1 \%$ oder weniger. Beim Vergleich mit der ferromagnetischen VASP-Rechnung unterscheiden sich bei $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ die mit CRYSTAL berechneten Gitterparameter um $0,1 \%$ für a und um weniger als $0,1 \%$ für c . Auch für $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ liegt der Unterschied nur bei $0,1 \%$ für a und c . Diese marginalen Unterschiede erlauben die Verwendung der mit CRYSTAL berechneten Gitterparameter für die Konstruktion der Oberflächen für weitere VASP-Rechnungen.

Die atomare Magnetisierung der mit elektronenärmeren Elementen substituierten Strukturen ist in Tabelle 3.6 aufgelistet. Für $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ liegt die Metallmagnetisierung nahe bei null. Im Gegensatz dazu ist die Spindichte von Sauerstoff relativ hoch und positiv. Dies ist ein Indiz für die partielle Oxidation des O^{2-} .

Scandium und Yttrium treten in ihren Verbindung hauptsächlich im dreiwertigen Oxidationszustand auf.^[17] Die Substitution mit Sc und Y kann zur Bildung von Sauerstoff-Leerstellen aufgrund der Instabilität des +IV-Oxidationszustandes der Metalle führen. Um diese Möglichkeit in Betracht zu ziehen, wurden zusätzlich $1 \times 1 \times 2$ -Superzellen konstruiert und ein Sauerstoffatom entfernt, sodass diese eine $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ -Stöchiometrie mit $\text{M}=\text{Sc, Y}$ ergeben. Dies führt dann zum Standard-Oxidationszustand +III der Übergangsmetalle. Es wurden in dieser Arbeit zwei Leerstellenpositionen in Betracht gezogen: (a) zwischen zwei Ti-Atomen und einem M-Atom und (b) zwischen zwei M-Atomen und einem Ti-Atom, siehe Abbildung 3.3.

Bei der Optimierung der VASP-Bulk-Geometrie des sauerstoffarmen $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ -Bulks änderte sich der Winkel γ signifikant. Diese Berechnungen wurden daher auch mit CRYSTAL17 durchgeführt. Anders als VASP erlaubt CRYSTAL eine symmetriebeschränkte Bulk-Optimierung, sodass die tetrago-

Tabelle 3.5: Mit VASP-PBE-D4 und CRYSTAL-PBE-D3(BJ) berechnete und experimentelle (Exp.) Gitterparameter a und c der mit elektronenärmeren Elementen substituierten Rutilstrukturen, deren Verhältnis c/a und deren Winkel γ . DM kennzeichnet einen diamagnetischen, FM einen ferromagnetischen Zustand. VASP-FM-Werte aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

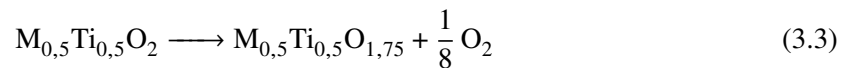
		Programm	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\gamma / ^\circ$	c/a
$\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	DM	VASP	4,738	3,075	91,1	0,650
	FM	VASP	4,741	3,080	91,3	0,650
	DM	CRYSTAL	4,736	3,079	91,0	0,650
$\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	DM	VASP	4,913	3,214	91,7	0,656
	FM	VASP	4,917	3,222	92,3	0,655
	DM	CRYSTAL	4,913	3,220	91,7	0,656

Tabelle 3.6: Durchschnittliche atomare Magnetisierung von Bulk $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ mit $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$ mit VASP-PBE-D4 berechnet. Alle Zustände sind ferromagnetisch. Werte aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>, Oberflächenwerte sind in Tabelle 3.12.

	Mag(Ti)	Mag(M)	Mag(O)
$\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	-0,07	-0,02	0,24
$\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	-0,07	0,00	0,23

nale Symmetrie beibehalten werden konnte. Da keine Implementierung der D4-Dispersionskorrektur in CRYSTAL existiert, wurde PBE-D3(BJ)^[48,49] verwendet. Da die Auswirkung der Verwendung unterschiedlicher Dispersionskorrekturen auf die optimierten Gitterparameter nicht ausgeprägt ist, siehe Tabellen 3.5 und 3.3, wird keine signifikante Abweichung zwischen PBE-D3(BJ) und PBE-D4 erwartet.

Der Einfluss der Position der Sauerstoff-Leerstelle auf die optimierten Gitterparameter ist aus Tabelle 3.7 ersichtlich. Die Sauerstoff-Leerstellenbildungsenergie E_{vac} des mit elektronenärmeren Elementen substituierten Rutils wurde über Gleichung 3.3 berechnet. Dabei ist $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ der perfekte Bulk, $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ der Bulk mit Sauerstoff-Leerstellen und O_2 molekularer Sauerstoff im Triplett-Zustand.



E_{vac} ist in Tabelle 3.7 dargestellt. Ein negativer Wert zeigt spontanen Sauerstoff-Verlust an.

Sowohl für die Substitution $\text{M} = \text{Sc}$ als auch für $\text{M} = \text{Y}$ ist Struktur (a) stabiler als Struktur (b) und führt zu einem vergrößerten c/a -Verhältnis von $\approx 0,7$. Die Konfiguration (a) führt zu negativen Leerstellenbildungsenergien und prognostiziert daher spontanen Sauerstoffverlust des stöchiometrischen Bulks. Die erhöhte Magnetisierungsdichte der Sauerstoffatome aus Tabelle 3.6 stimmt mit dieser berechneten Instabilität von Bulk- $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ überein.

Die optimierte Bulkstruktur von (a) wird als Grundlage für die folgenden Oberflächenberechnungen

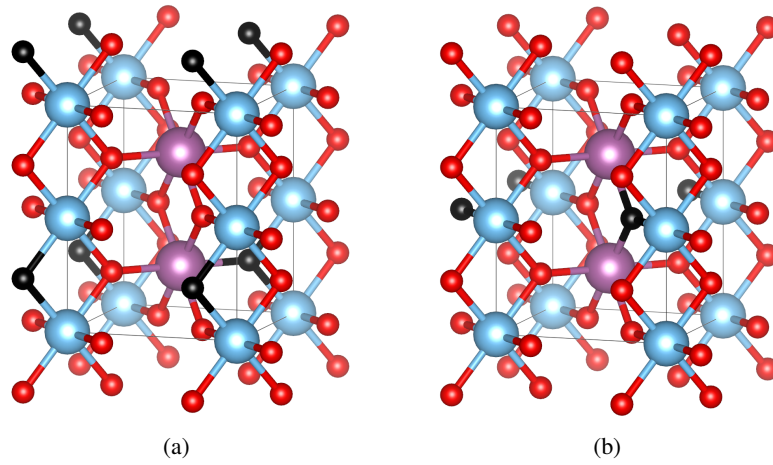


Abbildung 3.3: Positionen der Sauerstoff-Leerstellen in der Bulk-PUC von $M_{0,5}Ti_{0,5}O_{1,75}$ (a) zwischen zwei Titanatomen und einem substituierten Metallatom und (b) zwischen zwei substituierten Metallatomen und einem Titanatom. Ti als blaue, M als lilafarbene, O als rote und die Leerstellen als schwarze Kugeln. Grafiken aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

in Kapitel 3.2 verwendet.

Tabelle 3.7: Berechnete Gitterparameter a , c , deren Verhältnis c/a und die Bildungsenergie der Sauerstoff-Leerstelle E_{vac} des diamagnetischen $M_{0,5}Ti_{0,5}O_{1,75}$. Mit CRYSTAL unter Verwendung von PBE-D3(BJ) und pob-TZVP Basis berechnet. Der γ -Winkel wurde auf 90° festgesetzt. Werte aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

	O-Leerstelle zwischen	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	c/a	$E_{\text{vac}} / \text{eV}$
$Sc_{0,5}Ti_{0,5}O_{1,75}$	Ti-Ti-Sc, 3.3(a)	4,615	3,207	0,695	−0,70
	Sc-Sc-Ti, 3.3(b)	4,711	3,089	0,656	−0,17
$Y_{0,5}Ti_{0,5}O_{1,75}$	Ti-Ti-Sc, 3.3(a)	4,770	3,354	0,703	−1,25
	Sc-Sc-Ti, 3.3(b)	4,890	3,184	0,651	0,20

3.2 Oberflächen

Um katalytische Eigenschaften zu berechnen, müssen zuerst Oberflächen modelliert werden, auf denen die Adsorption stattfinden kann. Diese Oberflächen wurden mit den vorher optimierten Bulk-Gitterparametern konstruiert. Die Nomenklatur der Oberflächen ist in Unterkapitel 2.5 zu finden.

3.2.1 Methodentest für TiO_2

Zunächst musste eine Methode gewählt werden, die ein gutes Verhältnis zwischen Vorhersagegenauigkeit und Rechenaufwand besitzt. Somit wurden mit VASP verschiedene Funktionale mit den vorher verwendeten PAW-PBE-Potenzialen und mit drei unterschiedlichen *cutoff*-Energien an den niedrig indizierten Oberflächen (110), (100), (101) und (001) von Rutil- TiO_2 getestet. Die vier ausgewählten Oberflächen sind in Abbildung 3.4 oder in der PUC in Abbildung 3.8 in der 50 %-substituierten Variante dargestellt.

Die Oberflächenenergie muss in Abhängigkeit der Anzahl der Lagen auf Konvergenz geprüft werden. Es wurden Oberflächenmodelle mit gerader Schichtanzahl gewählt, da dieser Ansatz zu energetisch günstigeren Oberflächen führt.^[132] Zusätzlich weisen die ungeraden Schichtmodelle bei Frequenzrechnungen signifikante imaginäre Frequenzen auf, die gegen eine Minimumsstruktur sprechen.^[133]

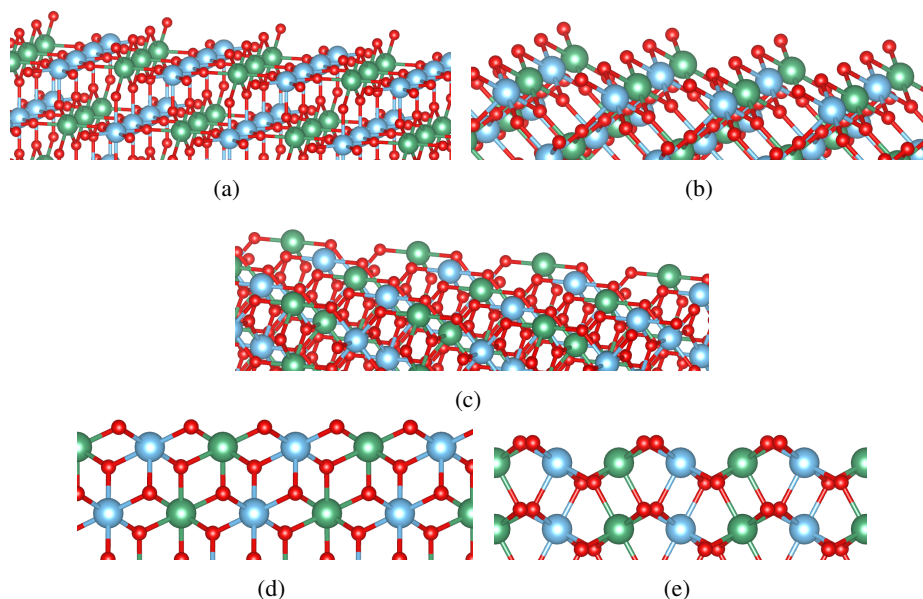


Abbildung 3.4: Oberflächenmodelle von $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ mit Ti als blaue, M als grüne und O als rote Kugeln. Die Oberflächen sind (a) (110), (b) (100), (c) (001) und (d), (e) (101); Ansicht entlang der x - und y -Richtung. Grafiken aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

In Abbildung 3.5 sind die Oberflächenenergien E_S gemäß Gleichung 2.57 der niedrig indizierten Oberflächen (110), (100), (101) und (001) von TiO_2 mit jeweils 10 Lagen gegen die *cutoff*-Energie aufgetragen. Beim Funktional PBE ist der Unterschied am deutlichsten zwischen 450 und 900 eV mit $0,08 \text{ J m}^{-2}$ für (110), $0,04 \text{ J m}^{-2}$ für (100), $0,05 \text{ J m}^{-2}$ für (101) und $0,03 \text{ J m}^{-2}$ für (001). Der

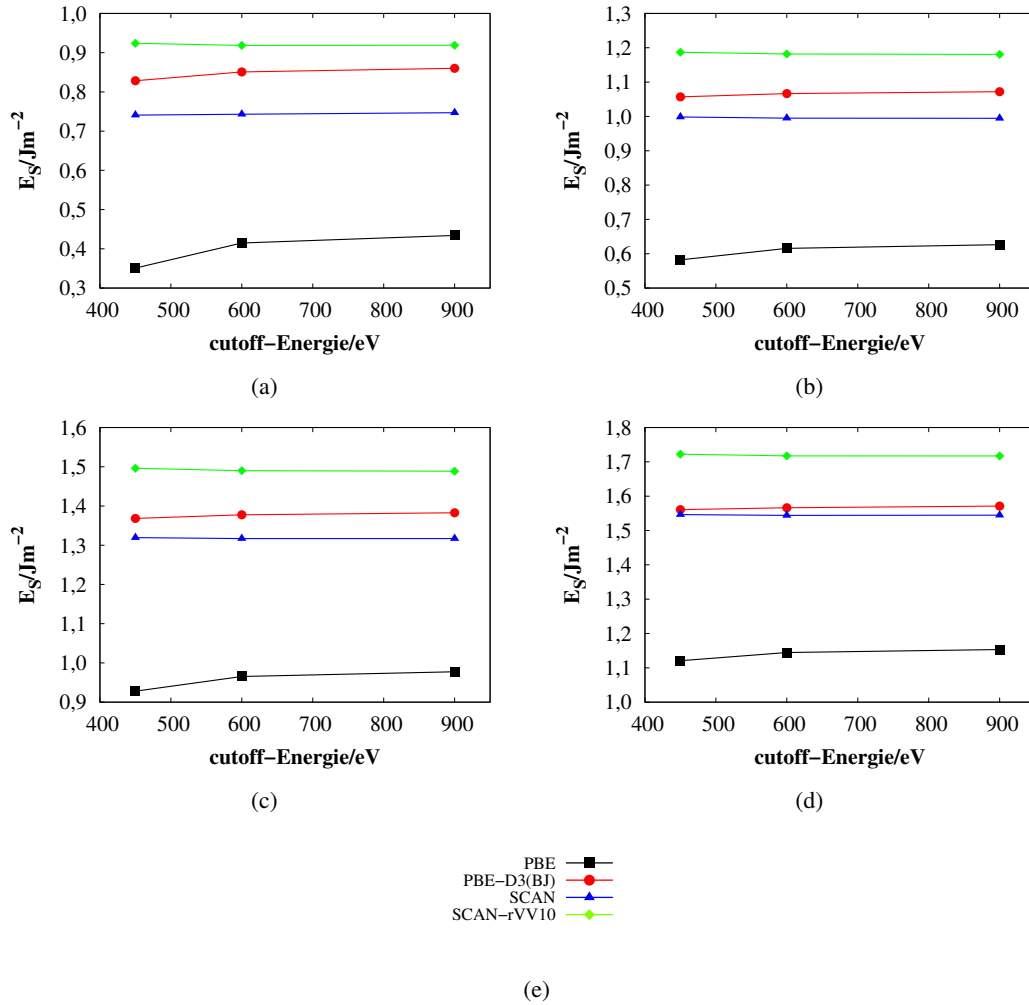


Abbildung 3.5: Oberflächenenergien von TiO_2 mit 10 Oberflächenlagen: (a) (110), (b) (100), (c) (101), (d) (001). Die Symbolkodierung ist in (e) dargestellt.

Unterschied bei PBE-D3(BJ) ist kleiner, aber noch $0,03 \text{ J m}^{-2}$ für (110), $0,02 \text{ J m}^{-2}$ für (100) und $0,01 \text{ J m}^{-2}$ für (101) und (001). SCAN und SCAN-rVV10 konvergieren mit $0,01 \text{ J m}^{-2}$ bei 450 eV.

Um die Lagenkonvergenz zu ermitteln, wurde die mit 900 eV berechnete Oberflächenenergie gegen die Anzahl der Lagen in Abbildung 3.6 aufgetragen. Die Oberflächenenergien konvergieren innerhalb von 6 Lagen mit $0,02 \text{ J m}^{-2}$ bei (110), weniger als $0,01 \text{ J m}^{-2}$ bei (100) und mit $0,01 \text{ J m}^{-2}$ bei (101) für alle Funktionale. Die (001)-Oberfläche benötigt 10 Lagen, da Oberflächenenergien sechslagiger Modelle noch ungefähr $0,1 \text{ J m}^{-2}$ vom konvergierten Wert abweichen. In folgenden Rechnungen wurden die Oberflächen (110), (100), (101) mit jeweils 6 Lagen und (001) mit 10 Lagen konstruiert.

Zwar konnten die mit einem Hybrid-DFT-Funktional (PW1PW) berechneten Oberflächenenergien von $0,62 \text{ J m}^{-2}$ für (110) und $0,85 \text{ J m}^{-2}$ für (100), $1,20 \text{ J m}^{-2}$ für (101) und $1,47 \text{ J m}^{-2}$ für (001)^[132] von keinem Funktional reproduziert werden, die energetische Reihenfolge^[132] wurde jedoch von allen hier verwendeten Funktionalen qualitativ wiedergegeben.

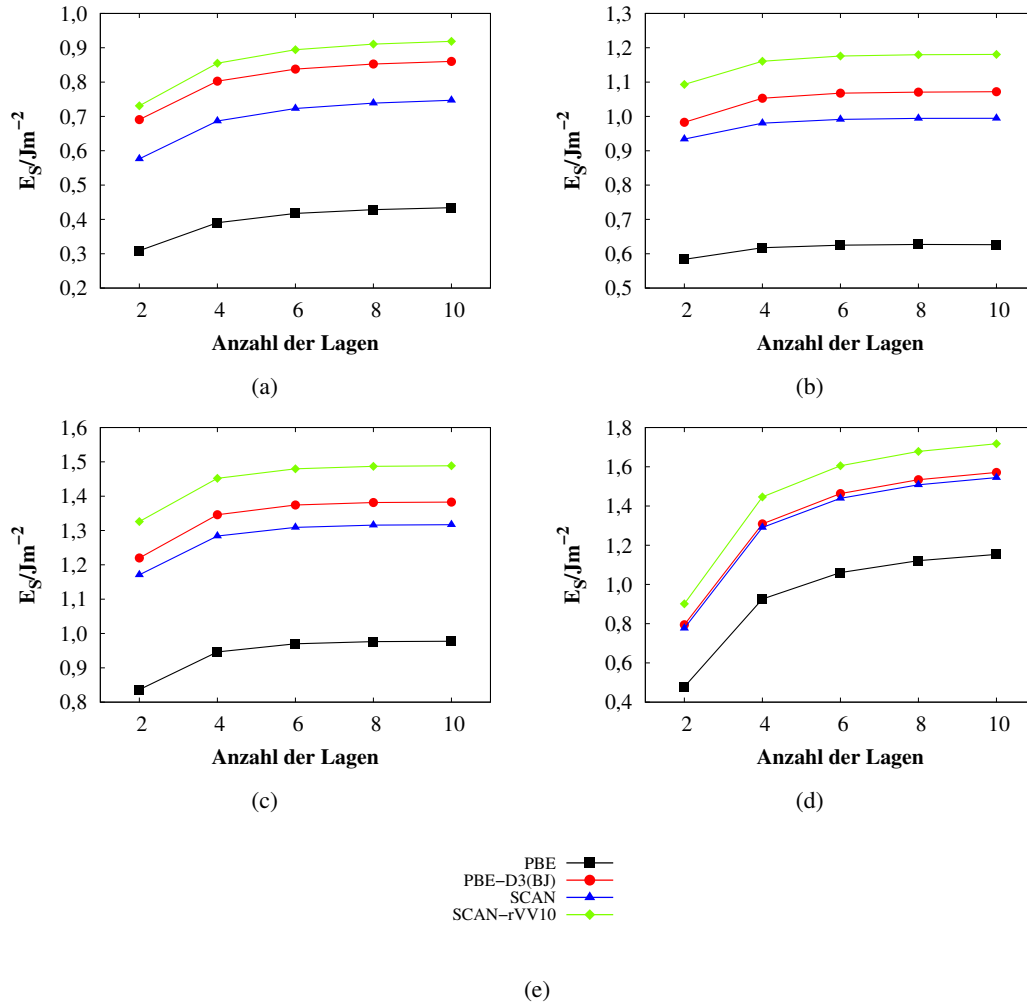


Abbildung 3.6: Mit 900 eV berechnete Oberflächenenergien von TiO_2 : (a) (110), (b) (100), (c) (101), (d) (001). Die Symbolkodierung ist in (e) dargestellt.

Da SCAN-rVV10 die Oberflächenenergien überschätzt und PBE unterschätzt, wurden diese Funktionale für weitere Rechnungen ausgeschlossen. Für weitere Oberflächenrechnungen wurde nur PBE-D3(BJ) verwendet, nachdem später berechnete Adsorptionsenergien mit SCAN (sowie SCAN-rVV10) zu keiner Konvergenz beim SCF führten. Einige Rechnungen wurden zu einem späteren Zeitpunkt mit der von D3(BJ)-weiterentwickelten Dispersionskorrektur D4^[52,53] berechnet, die jedoch nicht im gesamten Untersuchungszeitraum zur Verfügung stand.

3.2.2 Methodentest für $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$

Auch für $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ wurden die Oberflächenenergien von (110), (100), (101) und (001) mit dem Funktional PBE ohne und mit Dispersionskorrektur auf Konvergenz getestet.

Bei PBE ohne und mit Dispersionskorrektur ist die *cutoff*-Energie von 450 eV signifikant zu niedrig, vergleiche Abbildung 3.7. Die Oberflächenenergien von (100) und (101) konvergieren nicht bei 6

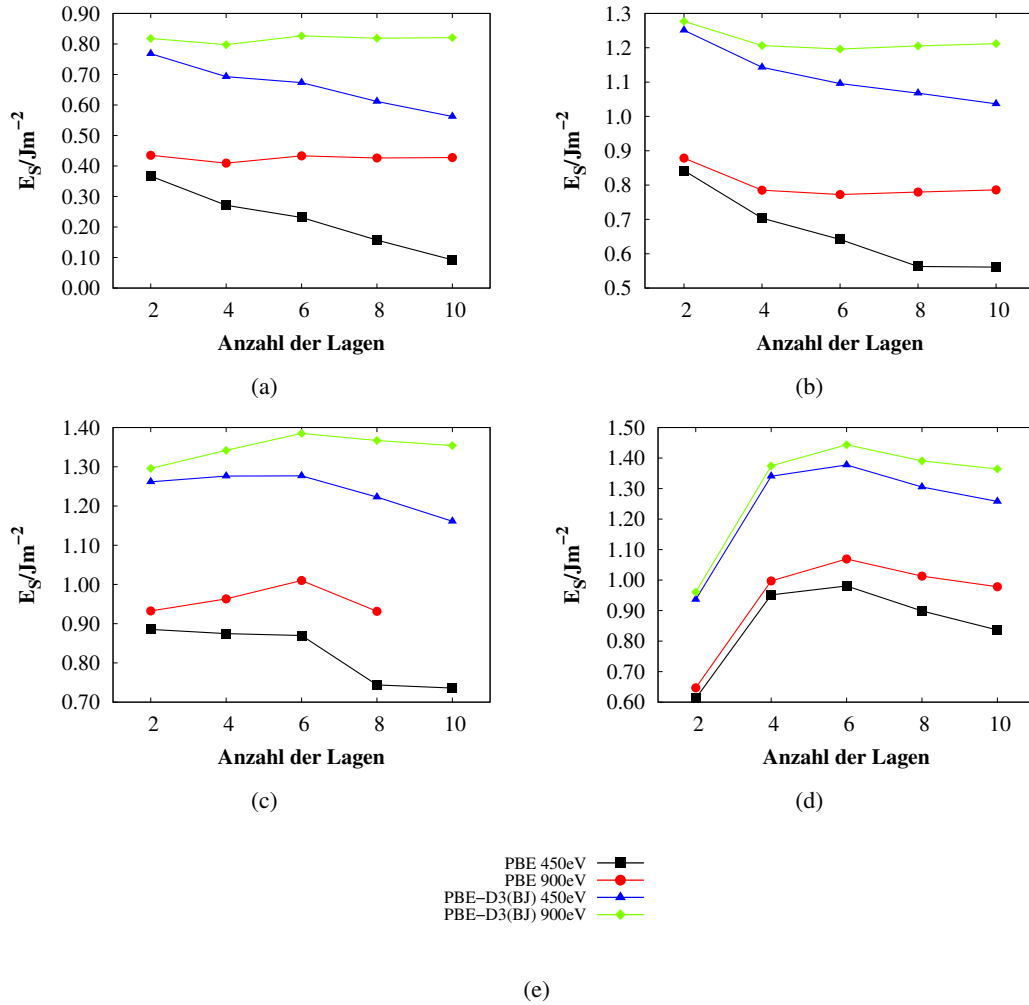


Abbildung 3.7: Oberflächenenergien von $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ (a) (110), (b) (100), (c) (101), (d) (001). Die Symbolkolorierung ist in (e) dargestellt.

Lagen und bei (110) und (001) wird die Konvergenz sogar bei 10 Lagen nicht erreicht, vergleiche Abbildungen 3.7(a), 3.7(c), 3.7(d). Durch die Erhöhung der *cutoff*-Energie auf 900 eV für PBE erreichen nur die Oberflächen (100) und (110) eine Konvergenz von $0,01 \text{ Jm}^{-2}$ oder weniger mit 6 Lagen. PBE-D3(BJ) erreicht mit der niedrigeren *cutoff*-Energie auch keine Konvergenz. Bei der Erhöhung auf 900 eV wird eine Konvergenz von weniger als $0,01 \text{ Jm}^{-2}$ bei (110), $0,01 \text{ Jm}^{-2}$ bei (100), $0,03 \text{ Jm}^{-2}$ bei (101) und $0,08 \text{ Jm}^{-2}$ bei (001) mit 6 Lagen erreicht.

Diese Rechnungen zeigen, dass für substituierte Rutil-Strukturen eine *cutoff*-Energie von 450 eV nicht ausreicht, um eine Konvergenz der Oberflächen sicherzustellen. Infolgedessen wurde die *cutoff*-Energie von allen substituierten Rutil-Strukturen in folgenden Oberflächen- und Adsorptionsrechnungen auf 900 eV erhöht. Die Anzahl der Lagen wurde auf 6 für (110), (100) und (101) und auf 10 für (001) gesetzt.

3.2.3 Rechentechnische Details

Die Einstellungen aus Kapitel 3.1.2 wurden übernommen. Für die Übergangsmetalle Ru und Rh wurden folgende zusätzliche PAW-Parameter verwendet: Ru 06Sep2000 (8 VE), Rh 06Sep2000 (9 VE).

Für die Oberflächen wurden die primitiven Einheitszellen des reinen und zu 33 bzw. 50 % metallsubstituierten Bulks durch die verschiedenen $\{hkl\}$ -Ebenen geschnitten. Während der Oberflächen-Optimierung wurden die Gitterkonstanten auf den optimierten Bulkwerten mit $\gamma = 90^\circ$ fixiert.

In den Oberflächenmodellen wurden die Gitterparameter konstant gehalten und nur die Atompositionen relaxiert. Die Konvergenzkriterien wurden auf 10^{-6} eV für den elektronisch selbstkonsistenten Zyklus und 0,01 eV $\text{\AA}^{-1}$ für die Strukturoptimierung gesetzt. Das MP-Gitter wurde auf $8 \times 4 \times 1$ für die (110)-, $6 \times 4 \times 1$ für die (100)-, $4 \times 4 \times 1$ für die (101)- und $8 \times 8 \times 1$ für die (001)-Oberfläche gesetzt. Dichtere MP-Gitter wurden für TiO_2 getestet und die Oberflächenenergien konvergierten innerhalb einer Energiedifferenz von 0,01 eV.

Der konvergierte Vakuumabstand wurde mit 12 $\text{\AA}$ identifiziert, da in Testrechnungen eine Erhöhung auf 20 $\text{\AA}$ kaum einen Einfluss auf die Energien zeigte.

3.2.4 Niedrig indizierte Oberflächen

Nach der Auswahl der Methode wurden die einzelnen Oberflächen von Niob-, Tantal- und Vanadium-substituiertem Rutil auf ihre energetische Stabilität in Abhängigkeit der Anzahl der Lagen untersucht. Die Oberflächenenergien $E_S(n)$ für jedes Oberflächenmodell wurden nach Gleichung 2.57 berechnet. Die Bulk-Geometrie-Optimierungen lieferten teilweise einen γ -Winkel von nicht exakt 90° . Oberflächen wurden von diesen Bulk-Strukturen, und auch vom Bulk mit gleichen Gitterparametern allerdings mit $\gamma = 90^\circ$ konstruiert. Die Energiedifferenz zwischen diesen leicht asymmetrischen und symmetrischen Oberflächen-Modellen mit $\gamma = 90^\circ$ waren vernachlässigbar. Dies wurde für Testrechnungen für $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ gezeigt. Deswegen wurden die anderen Oberflächen symmetrisch konstruiert, um artifizielle Dipolmomente zu vermeiden. Dies wurde aus den leicht verzerrten VASP-PBE-D4- und -D3(BJ)-Bulkstrukturen genähert.

Die Oberflächenberechnungen wurden für (110) und (101) mit primitiven Einheitszellen durchgeführt. Für (100) und (001) mussten für die substituierten Oberflächen Superzellen erzeugt werden, um ein Dipolmoment zu vermeiden, nämlich eine 2×1 -Superzelle für (100) und eine $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$ -Superzelle für (001). In diesen Modellen war es möglich, die Kationen M und Ti symmetrisch anzuordnen, sodass kein Dipolmoment in z -Richtung auftrat, siehe Abbildung 3.8. Letzteres kann zu Artefakten bei der Berechnung der Oberflächenenergien führen.

Um die Anzahl der möglichen Kationenkonfigurationen in den Modellen zu verringern, wurde jedes zweite Ti-Atom durch $M = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{V}$ ersetzt und primitive Einzelzellen mit $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ -Stöchiometrie wurden erhalten, vgl. Abbildung 3.8. Auch wenn Methoden zur Modellierung der zufälligen Kationenverteilung existieren, wurden bei den Oberflächenmodellen Symmetrieeinschränkungen gewählt, um künstliche Dipolmomente zu vermeiden. Diese unphysikalischen Dipolmomente ergeben sich aus unsymmetrischen Kationen- und Anionenarrangements in Tasker-Typ 3-Oberflächen.^[134] Dadurch wurde die Anzahl der Kationenkonfigurationen stark reduziert, was als Vereinfachung angesehen werden muss.

Die PBE-D3(BJ)-Oberflächenenergien von $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ folgen derselben Reihenfolge der niedrigindi-

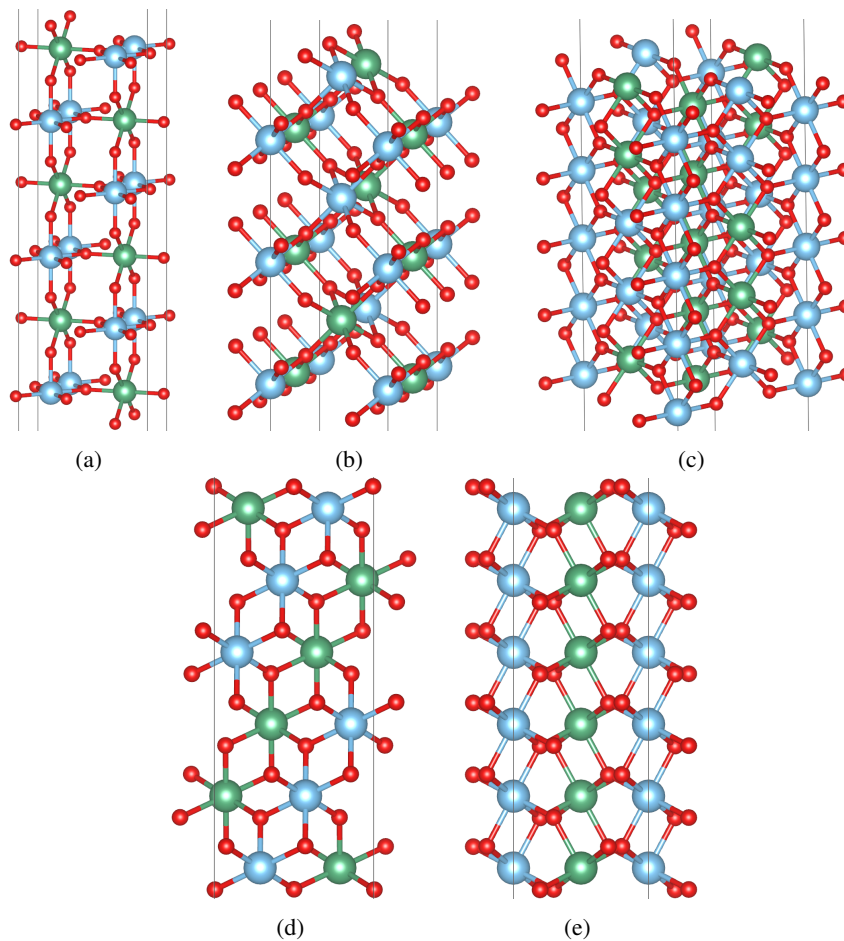


Abbildung 3.8: Substituierte $M_{0.5}Ti_{0.5}O_2$ -Oberflächenmodelle: (a) (110)-PUC mit 6 Lagen, (b) (100)-Superzelle mit 6 Lagen, (c) (001)-Superzelle mit 10 Lagen und (101)-PUC mit 6 Lagen in (d) x- und (e) y- Richtung. Ti als blaue, M als grüne und O als rote Kugeln. Grafiken aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

zierten Oberflächen wie TiO_2 , siehe Abbildungen 3.9(a) und 3.9(d). Auch der energetische Abstand zwischen den Oberflächen ähnelt dem von reinem Rutil.

Die Oberflächenenergien von Niob- und Tantal-substituiertem Rutil, vergleiche Abbildungen 3.9(b) und 3.9(c) folgen auch dieser Reihenfolge mit (110) als stabilster Oberfläche. Der Energieabstand der (110)-Oberfläche zu den anderen Oberflächen ist mit $0,37 \text{ J m}^{-2}$ für Nb bzw. $0,58 \text{ J m}^{-2}$ für Ta noch ausgeprägter als bei Rutil- TiO_2 mit $0,23 \text{ J m}^{-2}$ bei 6 Lagen.

Für die Wulff-Konstruktionen in Kapitel 3.2.5 wurden die Oberflächen mit 6 bzw. 10 Lagen mit PBE-D4 berechnet. Diese Energien sind in Tabelle 3.8 angegeben. Die Reihenfolge der PBE-D4-Oberflächenstabilität von Rutil- TiO_2 , die in früheren theoretischen Studien^[132] ermittelt wurde, wurde durch die vorliegenden Berechnungen bestätigt. Die Reihenfolge der Stabilität ist ebenfalls $(110) > (100) > (101) > (001)$. Die Oberflächenenergien sind ähnlich und weisen Unterschiede von $0,26 \text{ J m}^{-2}$ für (001) und weniger als $0,15 \text{ J m}^{-2}$ für die anderen Oberflächen auf im Vergleich zu der Untersuchung auf Hybrid-DFT-Level.^[132] In Übereinstimmung mit früheren theoretischen Arbeiten^[135] steigen die

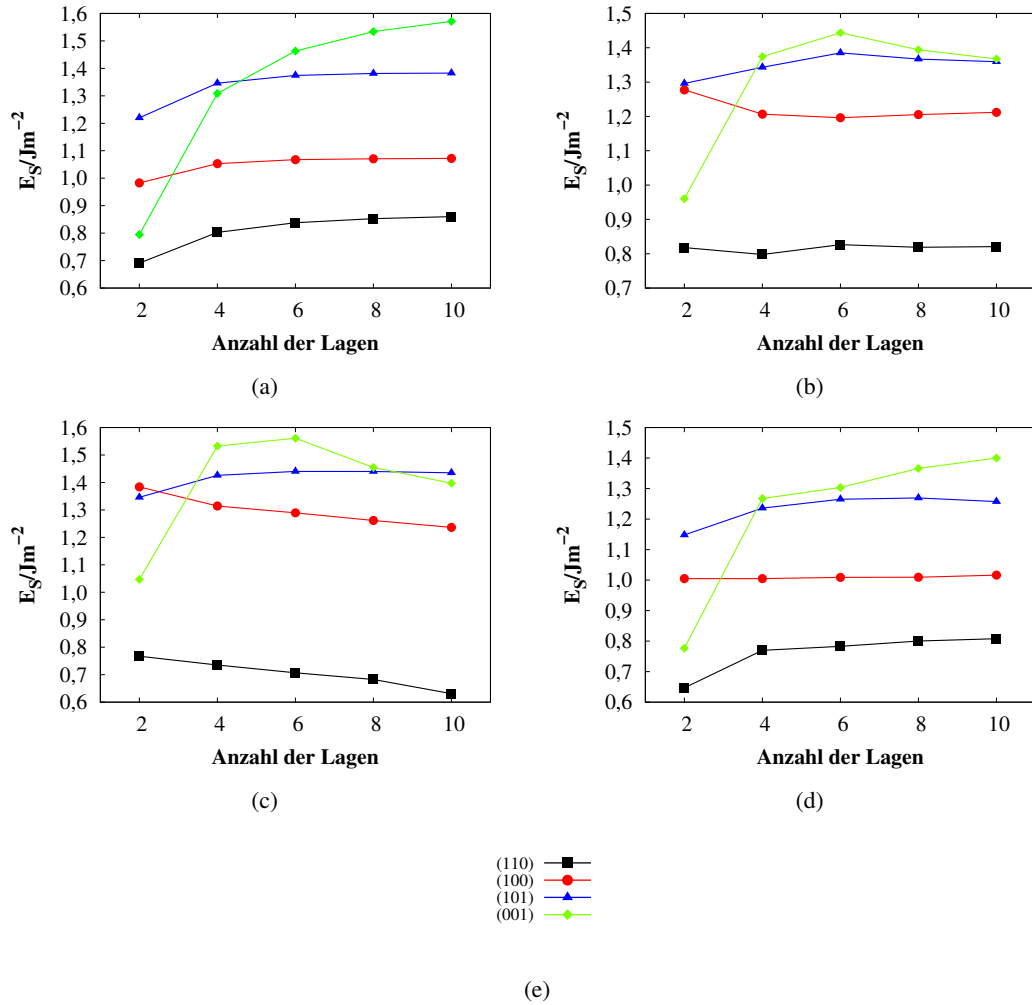


Abbildung 3.9: Oberflächenenergien von (a) TiO_2 , (b) $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, (c) $\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, (d) $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$. Die Symbolkodierung ist in (e) dargestellt. VASP-PBE-D3(BJ)-Ergebnisse.

Oberflächenenergien, je niedriger die Koordination der Titan- und Sauerstoff-Oberflächenatome ist. Eine Beschreibung der unterschiedlichen Koordination der Oberflächen erfolgt in Kapitel 3.2.5.

Für die Oberflächen (100) und (001) wurden Superzellen (SZ) mit einem Inversionszentrum bzw. einer Reflexionsebene konstruiert, um durch die Ti/M-Substitution induzierte Dipolmomente zu vermeiden. In den Superzellen enthält jede stöchiometrische Lage ein Ti-Atom und ein M-Atom und besitzt somit kein Dipolmoment. Dies ist nicht der Fall in den Oberflächenmodellen basierend auf der Einheitszelle. Durch den Vergleich der primitiven und Superzellen-Ergebnisse der (100)- und (001)-Oberfläche in Tabelle 3.8 wird deutlich, dass die Dipolmomente der primitiven Oberflächen-Einheitszellen zu signifikanten Änderungen in E_s führen. Deshalb werden in weiteren Betrachtungen nur die Ergebnisse der dipolfreien Oberflächen-Berechnungen berücksichtigt.

Bei Nb- und Ta-substituierten Verbindungen folgen die Oberflächenenergien derselben Stabilitätsreihenfolge wie bei reinem TiO_2 mit ähnlichen Verhältnissen.

Tabelle 3.8: Konvergierte Oberflächenenergien der niedrig indizierten Rutil-Oberflächen von $M_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ mit $M = Ti, V, Nb, Ta$ in $J m^{-2}$. Um künstliche Dipolmomente zu vermeiden, wurden Supercellen (SZ) mit einem Inversionszentrum bzw. einer Spiegelebene für die Oberflächen (100) und (001) konstruiert. VASP-PBE-D4-Ergebnisse aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

	(110)	(100)	(100) SZ	(101)	(001)	(001) SZ
TiO_2	0,47	0,79	—	1,06	1,21	—
$V_{0,5}Ti_{0,5}O_2$	0,39	0,74	0,52	0,92	1,22	1,11
$Nb_{0,5}Ti_{0,5}O_2$	0,60	0,96	0,86	1,10	1,16	1,24
$Ta_{0,5}Ti_{0,5}O_2$	0,59	1,11	0,86	1,27	1,21	1,37

$V_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ hat die gleiche Tendenz, aber der Energieunterschied zwischen (100) und (110) ist geringer. Für alle Systeme ist die energetisch günstigste Oberfläche (110) und wurde deshalb für spätere Oberflächen- und Adsorptionsrechnungen mit oder ohne Monolagen-Beschichtung ausgewählt.

Tabelle 3.9: Berechnete M-O-Bindungslängen der nächstgelegenen Nachbaratome der reinen und substituierten Rutil-Strukturen der Bulks und niedrig indizierten Oberflächen in Å. Für die substituierten Strukturen sind Ti-O und M-O gelistet. DM bezeichnet einen diamagnetischen, FM einen ferromagnetischen Zustand. PBE-D4-Ergebnisse aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>. Bindungslängen des Bulks in äquatoriale (äq.) und axiale (ax.) Bindungen aufgeteilt, äquatoriale Bindungen bei den Oberflächen hinzugefügt.

	M	Bulk		(110)	(100)	(101)	(001)
		äq.	ax.				
TiO_2 DM		1,95	1,99	1,79-2,24	1,83-2,11	1,81-2,14	1,78-2,26
$V_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ FM	Ti	1,94	2,01	1,81-2,18	1,79-2,10	1,79-2,16	1,77-2,13
	V	1,92	1,95	1,78-2,03	1,74-2,03	1,67-2,07	1,77-2,18
$Nb_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ DM	Ti	1,98	2,00	1,83-2,05	1,82-2,19	1,82-2,15	1,80-2,27
	Nb	2,02-2,04	2,04	1,91-2,09	1,83-2,20	1,83-2,24	1,89-2,32
$Ta_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ DM	Ti	2,00	2,02	1,85-2,06	1,83-2,19	1,88-2,08	1,85-2,26
	Ta	2,01-2,03	2,03	1,92-2,08	1,85-2,18	1,89-2,12	1,88-2,28

Im Folgenden wird auf die Bindungslängen in allen niedrig indizierten Oberflächen und im Bulk eingegangen. Die Bulk-Ti-O-Bindungslängen stimmen mit experimentellen Werten von TiO_2 mit 1,9459(3) Å und 1,9764(4) Å^[108] sehr gut überein und weichen nur 0,2 % für die äquatoriale und 0,7 % für die axiale Bindungen ab, vergleiche Tabelle 3.9. Vom Bulk zu den Oberflächen ändern sich die Metall-Sauerstoff-Bindungslängen um $-0,17$ Å bis $0,30$ Å. Der verzerrte Koordinationsoktaeder um die Titankationen wird noch mehr in die Länge gezogen.

Bei der Substitution mit Vanadium verzerren sich die Oktaeder um die Titanatome im Bulk, in-

dem die äquatorialen Bindungen geringfügig kleiner und die axialen etwas größer werden. Die kürzesten Vanadium-Sauerstoff-Bindungen sind etwas kleiner im Vergleich zu Ti-O, während Niob und Tantal größere Abstände besitzen aufgrund ihrer atomaren Radien.^[124] Dadurch werden auch die Ti-O-Bindungen leicht vergrößert. Für $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ sind die M-O- und Ti-O-Bindungslängen ähnlich, sowohl im Bulk als auch bei den Oberflächen. Bei beiden Substitutionen wurde der MO_6 -Oktaeder im Bulk so verzerrt, dass zwei von den äquatorialen Bindungen die Länge von den axialen erreichen, und es folglich zu einer Stauchung des Oktaeders kommt. Bei den substituierten Oberflächen verzerrt sich der Oktaeder ähnlich wie bei reinem TiO_2 .

3.2.5 Wulff-Konstruktionen

Die Oberflächenstruktur beeinflusst die katalytischen Eigenschaften. Verschiedene Oberflächen-Facetten besitzen unterschiedliche Geometrien, die die Adsorption begünstigen oder verschlechtern können.

Auf Basis der berechneten Oberflächenenergien wurden die makroskopischen Kristallformen mithilfe des Gibbs-Wulff-Theorems^[70–72] vorhergesagt und mit reinem Rutil verglichen. Die resultierenden Einkristalle geben Auskunft darüber, welche Oberfläche am meisten auftritt und somit für die Adsorption am zugänglichsten ist.

Die Rutil(110)-Oberfläche weist abwechselnd 5-fach (5c) und 6-fach koordinierte (6c) Metallatome an der Oberfläche auf, siehe Abbildung 3.8(a). Die Sauerstoffatome sind auch in unterschiedlichen Koordinationen vorhanden, in 2c und 3c. Somit weist diese Oberfläche ein unterkoordiniertes 5c-Ti und 2c-O auf. Die (100)- und (101)-Oberflächen weisen ebenfalls 5c-Metallatome sowie 2c- und 3c-Sauerstoffatome auf, aber keine 6-fach koordinierten Metallatome, vergleiche Abbildungen 3.8(b), 3.8(d), 3.8(e). Bei (101) befinden sich die 3c-Sauerstoffatome nicht auf der Oberfläche und bei (100) unter dem 2c-O. Die (100)-Oberfläche weist MO_5 -quadratische Pyramiden auf, die zur Oberflächennormale hin gekippt sind. Aufgrund der gekippten MO_5 -quadratischen Pyramiden sind die obersten Sauerstoffatome der Oberfläche geometrisch blockiert. Dies könnte Adsorptionsprozesse behindern. Auf der (001)-Oberfläche sind nur 4c-Metallpositionen und 2c-Sauerstoffatome vorhanden, siehe Abbildung 3.8(c).

Gunasooriya und Nørskov stellten fest, dass die weniger stabilen Oberflächen im Vergleich zur dominanten Oberfläche einen signifikanten Beitrag zur OER-Aktivität darstellen.^[136] In ihrer Arbeit sind die IrO_2 -Oberflächen (101) und (100) aktiver als die stabilste Oberfläche (110). Experimentell ist bei den *state-of-the-art* OER-Katalysatoren IrO_2 und RuO_2 die (100)-Oberfläche aktiver als die (110)-Oberfläche. Dies konnte teilweise auf die hohen atomaren Dichten der koordinativ ungesättigten Ir/Ru-Anteile zurückgeführt werden, die elektrochemisch aktiv sind.^[137] Andere Experimente zeigten, dass die (001)- und (101)-Oberflächen von RuO_2 aktiver sind als die (110)-Oberfläche.^[138]

DFT-Rechnungen deuten auf Korrelationen der OER-Aktivität mit der Anzahl der aktiven Metall koordinativ ungesättigten Adsorptionsstelle (engl. *coordinatively unsaturated site* (CUS)). Für Rutil- RuO_2 sind die aktivsten Oberflächen (100) und (101) mit einer höheren Dichte an unterkoordiniertem Ruthenium im Vergleich zu (110) und (111).^[139] Auch die theoretischen Berechnungen der Überspannung für RuO_2 zeigen eine höhere Aktivität für (001) im Vergleich zu (110).^[140]

Um die Formen der Einkristalle im Gleichgewichtszustand und damit die dominierenden Oberflächen vorherzusagen, wurde das Gibbs-Wulff-Theorem^[70–72] mit dem Open-Source-Programm VESTA, Version 3.4.6,^[105] und den berechneten Oberflächenenergien angewandt. Die Wulff-Form von reinem TiO_2 ist ein rechtwinkliges Prisma, das zu 77 % aus (110) und zu einem geringeren Anteil aus (001)-

Oberflächenebenen mit abgeschnittenen Ecken von (101) besteht, vergleiche Abbildung 3.10(a). Die Gesamtkristallform und der prozentuale Anteil der (110)-Oberfläche stimmt gut mit experimentellen Ergebnissen überein.^[141–143] Der exakte Flächenanteil ist in Tabelle 3.10 angegeben. Die Ecken bestehen aus ungefähr 22 % (101)-Facetten, während die (100)-Oberfläche nicht vorhanden ist. Die von Ohne et al.^[141] untersuchten Rutil-Pulverpartikel haben eine ähnliche Form wie die vorliegenden Ergebnisse. Andere Arbeiten gehen von einer Dominanz der (110)- und (100)-Oberfläche^[142] oder der (110)- und (111)-Oberfläche aus.^[143] Theoretische Wulff-Konstruktionen wurden von Ramamoorthy et al.^[144] erstellt, die erhebliche Beiträge der (100)-Oberfläche, aber keine (001)-Facetten zeigten. Novell-Leruth et al. berichteten von (110) als dominierende Facette und einigen (101)-Beiträgen.^[145]

Tabelle 3.10: Beitrag der niedrig indizierten Oberflächen zur Einkristallform nach dem Gibbs-Wulff-Theorem in %. VESTA-Ergebnisse^[105] der VASP-PBE-D4-Rechnungen aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

	(110)	(100)	(101)	(001)
TiO_2	77	0	22	<1
$\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	72	6	22	0
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	72	0	28	<1
$\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	76	0	21	3

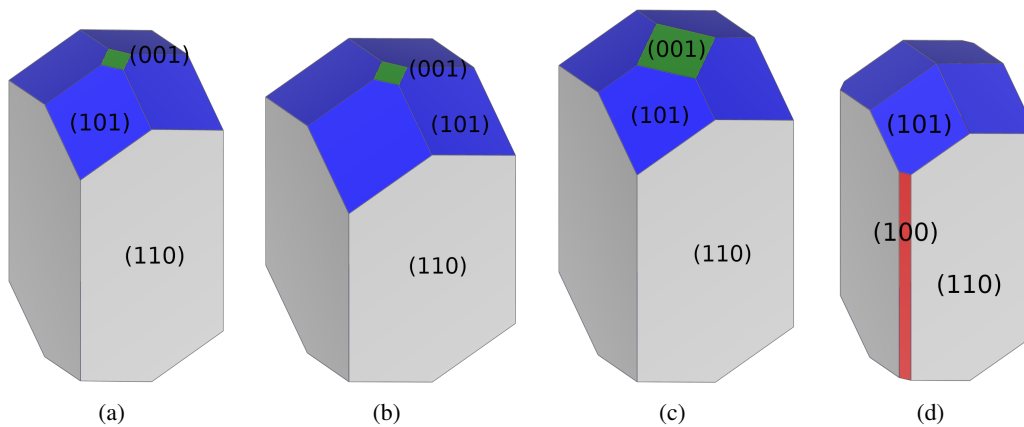


Abbildung 3.10: Wulff-Konstruktionen^[70–72] von (a) TiO_2 , (b) $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, (c) $\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, (d) $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$. PBE-D4-Ergebnisse. Die Oberflächen besitzen folgende Farbkodierung: (110) - grau, (100) - rot, (101) - blau, (001) - grün. Grafiken aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

Die Wulff-Konstruktionen von substituiertem Rutil, $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, ähneln denen von TiO_2 . 72 bzw. 76 % der Oberfläche bestehen aus (110)-Terminierungen, 28 bzw. 21 % aus (101) und weniger als 1 bzw. 3 % aus (001) für die Nb- bzw. Ta-substituierte Verbindung.

Wenn Rutil mit Vanadium substituiert wird, hat das entstehende rechtwinklige Prisma zusätzliche abgestumpfte Kanten, die mit 6 % aus der (100)-Oberfläche bestehen, und die (001)-Oberflächenanteile verschwinden. Dies ähnelt immer noch reinem TiO_2 .

Die Wulff-Kristalle von substituiertem TiO_2 weisen kleinere Beiträge der (110)-Facette auf. Aufgrund der höheren koordinativen Ungesättigkeit der Übergangsmetalle der anderen Oberflächen wird bei diesen eine höhere katalytische Aktivität erwartet. Die am wenigsten stabile Oberfläche ist (001), welche stark ungesättigte Metallatome aufweist. Sie sollte daher aufgrund des Überschusses an Bindungsstellen die reaktivste der beschriebenen Oberflächen sein. Sowohl (100) als auch (101) sollten im Vergleich zu (110) katalytisch aktiver sein.

Unter Berücksichtigung dessen sollten alle substituierten Rutil-Verbindungen aufgrund des geringeren Beitrags der stabilsten (110)-Oberfläche reaktiver sein als reines Rutil- TiO_2 . Nach den Berechnungen ist die am wenigsten stabile, aber reaktivste (001)-Oberfläche nur für $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ der substituierten Systeme vorhanden.

Als stabilste Oberfläche mit ca. 75 % des Einkristalls und somit dem größten Anteil wird (110) im weiteren Vorgehen als diejenige behandelt, auf der die Adsorption der OER stattfindet.

3.2.6 Substitution von $\text{TiO}_2(110)$ mit elektronenreicheren Elementen

Bei der stabilsten Oberfläche (110) wurde die Relaxation von $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ mit $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ nach Gleichung 2.56 berechnet. Die maximalen Werte sind 2,8 % für TiO_2 , 2,4 % für $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, 1,9 % für $\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und 1,4 % für $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$. Es findet keine Rekonstruktion während der Geometrieoptimierung statt.

Die Oberfläche (110) besitzt zwei verschiedene Positionen für die Metallatome, 5-fach (5c) oder 6-fach koordiniert (6c), vgl. Abbildung 3.11(b). Es wurden Rechnungen sowohl mit Ti auf 5c-Position als auch mit der entgegengesetzten Metallatomkonfiguration durchgeführt, sodass bei letzterer das substituierte Metall die 5c-Position besetzt. In Abbildung 3.11(a) sind die verschiedenen Oberflächenenergien mit entweder Titan (entspricht 6c-Nb/Ta) oder Nb/Ta als 5-fach koordiniertes Atom (5c-Nb/Ta) dargestellt. Bei beiden Substitutionen stellt die Konfiguration, in der die Titanatome die 5-fach koordinierte Position einnehmen (6c-Nb/Ta), die stabilere Oberfläche dar. Bei nachfolgenden Oberflächen- und Adsorptionsrechnungen wurden nur die stabilsten Konfigurationen verwendet.

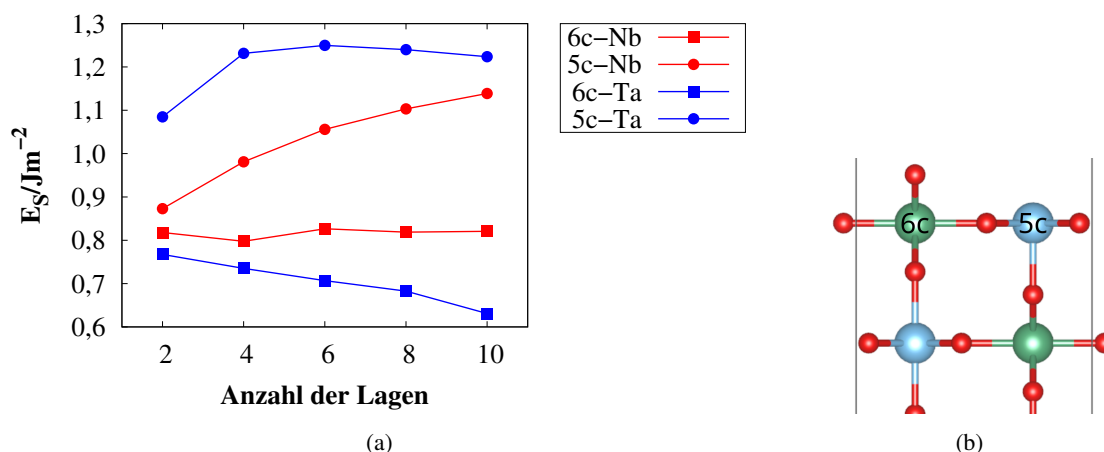


Abbildung 3.11: (a) Oberflächenenergien der (b) verschiedenen Substitutionspositionen der Metalle von $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2(110)$ und $\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2(110)$. PBE-D3(BJ)-Ergebnisse. Grafik (b) aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

Für die 50 %-Substitution von Nb, Ta, V, Ir wurden noch weitere Metallatomkonfigurationen getestet, ebenso für Nb in der 33 %-Substitution, vergleiche Abbildung 3.12.

Zwei verschiedene Substitutionsgrade, 33 % und 50 %, wurden verwendet, um Trends in der OER-Aktivität zu analysieren, auch wenn reale Dotierungen deutlich niedriger sind. Die Substitutions-Konfiguration wird dabei innerhalb der Symmetrie-Restriktionen ohne Dipolmoment variiert und die stabilste für weitere Rechnungen verwendet. Die stabilsten Konfigurationen sind in Tabelle 3.11 angegeben.

Die experimentelle Leitfähigkeit von mesoporösem $\text{Ta}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ liegt unter dem benötigten Leitfähigkeitsminimum für die Verwendung in der OER.^[146] Deshalb wurde für $M = \text{Ta}$ nur $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ berechnet. Für $M = \text{V}$, Ir wurden positive Segregationsenergien berechnet.^[104] Deshalb wurde $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ mit $M = \text{V}$, Ir nur als Vergleich berechnet und $\text{M}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ nicht berücksichtigt.

Unter den untersuchten Modellen mit 50 %-Substitution von Ti durch Nb und Ta ist die stabilste Übergangsmetallkonfiguration diejenige mit Titanatomen in den obersten Lagen als 5c-Ti, vergleiche Tabelle 3.11 und Abbildung 3.12. Die stabilste Oberfläche von $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ hat dabei Titan als 5-fach koordiniertes Metallatom in der obersten Lage, und die zweite Lage besteht entweder aus Säulen von Titanatomen oder die Oberfläche besitzt eine symmetrische Verteilung, vergleiche Abbildungen 3.12(g) und 3.12(a).

Bei Tantal ist die stabilste Verteilung diejenige, in der Ti in allen Lagen auf der 5c- und Ta überall auf der 6c-Position vorkommt, vergleiche Abbildung 3.12(a).

Bei der Substitution von 33 % Titan mit Nb besteht die oberste Lage auch aus 5c-Ti und 6c-Nb, aber die restlichen Niobatome sind in den mittleren Lagen, vergleiche Abbildung 3.12(i).

Für $\text{Ir}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ besteht die stabilste Oberfläche ausschließlich aus Titanatomen in der obersten Lage siehe Abbildung 3.12(e).

Tabelle 3.11: Thermodynamisch stabilste Metallkationenkonfigurationen der substituierten Rutil(110)-Oberflächen. Die 5c- und 6c-Metallzentren der obersten Lage sind angegeben. VASP-PBE-D3(BJ)-Ergebnisse. Die Konfigurationen sind in Abbildung 3.12 (Abb.) dargestellt. Ergebnisse aus Gomer und Bredow,^[147] veröffentlicht unter der CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

	Stabilste Konfiguration	Abb.
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	5c-Ti, 6c-Nb	3.12(g)
$\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	5c-Ti, 6c-Nb	3.12(i)
$\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	5c-Ti, 6c-Ta	3.12(a)
$\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	5c-V, 6c-V	3.12(c)
$\text{Ir}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	5c-Ti, 6c-Ti	3.12(e)

Abweichend davon ist für $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ die stabilste Konfiguration mit V auf der 5c- und 6c-Position in der ersten Lage und direkt darunter in 6c, vergleiche Abbildung 3.12(c).

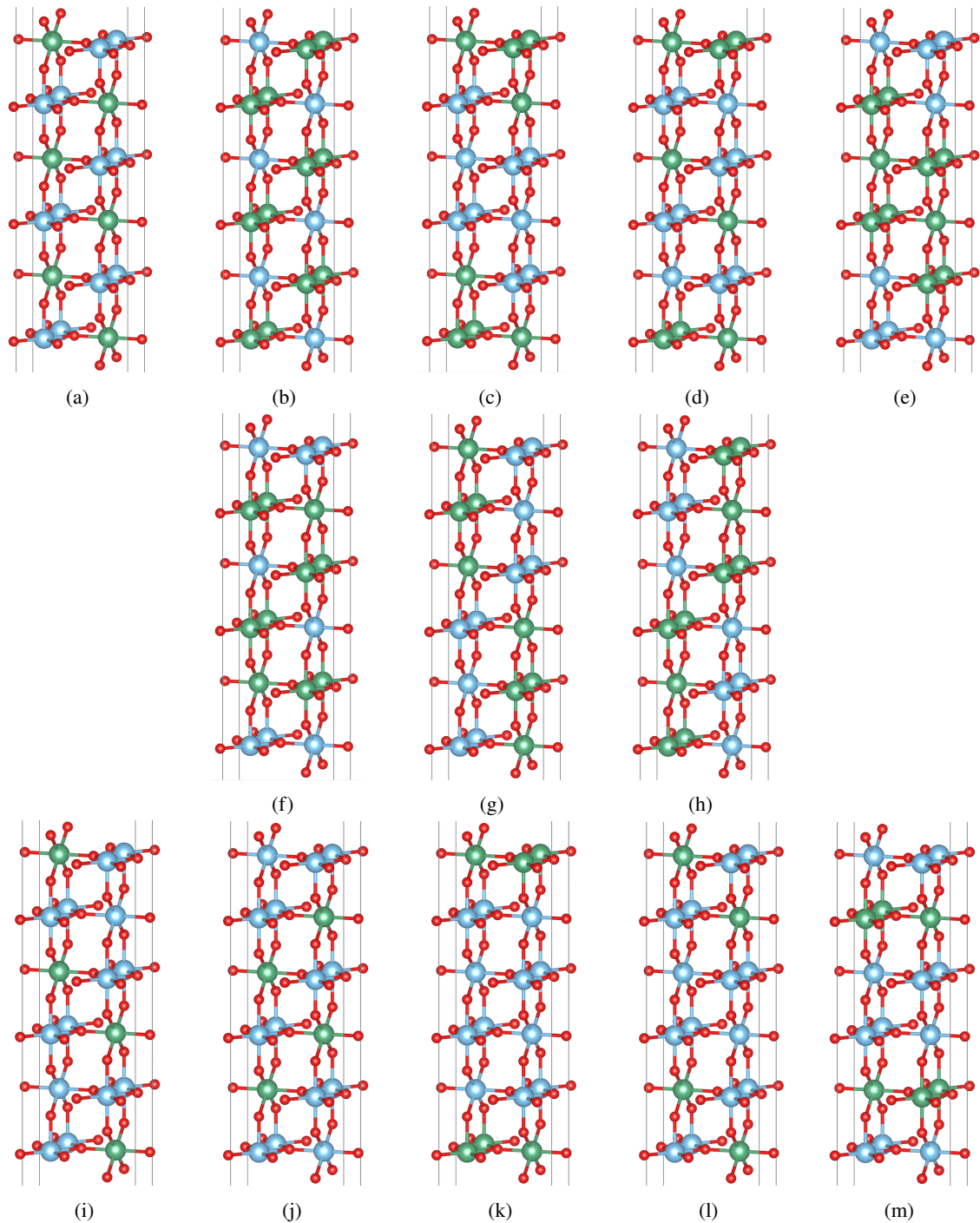


Abbildung 3.12: Metallkationenkonfigurationen in der PUC der substituierten (a)-(h) $M_{0,5}Ti_{0,5}O_2(110)$ - und (i)-(m) $M_{1/3}Ti_{2/3}O_2(110)$ -Oberfläche mit Ti als blaue, M als grüne und O als rote Kugeln. Grafiken aus Gomer und Bredow,^[147] veröffentlicht unter der CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

3.2.7 Substitution von TiO_2 mit elektronenärmeren Elementen

Bei der Substitution mit Scandium und Yttrium ist schon beim Bulk die hohe Magnetisierungsdichte von Sauerstoff und die Instabilität von $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ im Vergleich zu $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ aufgefallen, vergleiche Kapitel 3.1.3. Zur Kontrolle wurde die Magnetisierung auch für die niedrig indizierten $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ -Oberflächen berechnet.

Für $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ liegt die Metallmagnetisierung bei den Oberflächen nahe null. Im Gegensatz dazu ist die Spindichte von Sauerstoff relativ hoch und sogar höher als beim Bulk, vgl. Tabelle 3.12 und den Bulk in Tabelle 3.6. Dies deutet auf spontanen Sauerstoff-Verlust.

Tabelle 3.12: Durchschnittliche atomare Magnetisierung (Mag) der $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ -Oberflächen. Höchste Magnetisierung in Klammern. Alle Zustände sind ferromagnetisch. (100) besitzt zwei verschiedene Konfigurationen. PBE-D4-Ergebnisse aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>, Werte für Festkörper in Tabelle 3.6.

		Mag(Ti)	Mag(M)	Mag(O)
$\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	(110)	−0,04	−0,02	0,21 (0,84)
	(100)	−0,03	−0,01	0,18 (0,66)
	(100) Version 2	−0,03	−0,01	0,17 (0,67)
	(101)	−0,03	−0,01	0,17 (0,49)
	(001)	−0,04	−0,02	0,23 (0,50)
$\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	(110)	−0,04	−0,00	0,22 (0,82)
	(100)	−0,05	0,00	0,23 (0,62)
	(100) Version 2	−0,04	−0,00	0,16 (0,66)
	(101)	−0,05	0,00	0,22 (0,69)
	(001)	−0,06	−0,00	0,24 (0,50)

In Kapitel 3.1.3 wurden die Gitterparameter von mit VASP-PBE-D4 und CRYSTAL-PBE-D3(BJ) berechneten Modellen ohne Leerstellen verglichen und die Abweichungen waren minimal.

Für die Konstruktion der Oberflächenmodelle mit Sauerstoff-Leerstellen wurden die optimierten CRYSTAL-PBE-D3(BJ)-Bulk-Strukturen verwendet, um die tetragonale Symmetrie zu erhalten.

Für die Sauerstoff-Leerstellen in $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ und $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ wurden drei unterschiedliche Modelle konstruiert. Die O-Leerstellen befinden sich entweder in den äußersten Oberflächenschichten (Abbildungen 3.13(a), 3.13(d), 3.13(m), 3.13(g), 3.13(j)) oder in der ersten und zweiten Lage (Abbildungen 3.13(b), 3.13(e), 3.13(n), 3.13(h), 3.13(k)) oder in den mittleren Schichten des Oberflächenmodells (Abbildungen 3.13(c), 3.13(f), 3.13(o), 3.13(i), 3.13(l)). Alle Oberflächen besitzen 8 Schichten mit 8 substituierten Metallatomen, sodass bei jeder Oberfläche vier Sauerstoff-Leerstellen eingefügt werden konnten.

Während der Geometrieoptimierung rekonstruierten alle Oberflächen. Aufgrund dieser Oberflächenrekonstruktion sind einige Oberflächenenergien sogar negativ und verhindern dadurch die Anwendung des Gibbs-Wulff-Theorems.^[70–72] Die Reihenfolge der Stabilität hängt von der Position der Sauerstoff-Leerstellen ab. Bei $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ sind die (110)-, (100)- und (101)-Oberflächen stabiler, wenn sich die O-Leerstelle direkt an der Oberfläche befindet, im Gegensatz zu (001), bei der die stabilste Oberfläche die Sauerstoff-Leerstellen in der ersten und zweiten Schicht enthält.

$\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ (100) und (101) zeigen die gleiche Tendenz wie $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$, während (110) die

umgekehrte Stabilitätsreihenfolge aufweist. Bei (001) sind die Leerstellen am stabilsten, wenn sie in der Mitte des Oberflächenmodells sind.

Dies lässt sich teilweise mit den Sauerstoff-Spindichten erklären. Sowohl bei $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ als auch bei $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ ohne die Sauerstoff-Leerstellen ist die Sauerstoffmagnetisierung auf den Oberflächen (110) und (101) für die Sauerstoffatome an der Oberfläche hoch. Bei (100) und (001) verteilt sich die hohe O-Magnetisierung auf die Sauerstoffatome an der Oberfläche und auf die tiefer liegenden Atome, bei (001) sogar auf die dritte Sauerstoffatomschicht. Wie bereits beschrieben, steht diese hohe Magnetisierung im Einklang mit der Instabilität von $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ in Bezug auf den Sauerstoffverlust.

Dies geht auch aus der negativen O-Leerstellenbildungsenergie an den Oberflächen hervor, vgl. Tabelle 3.13, und im Bulk, vgl. Tabelle 3.7.

Daher sollten nur $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ -Modelle mit Sauerstoff-Leerstellen mit Sc und Y im Standard-Oxidationszustand von +III berücksichtigt und die stöchiometrischen $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ - und $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ -Oberflächen als unrealistisch betrachtet werden.

Tabelle 3.13: Konvergierte Oberflächenenergien der niedrig indizierten Oberflächen von $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ und $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ mit Sauerstoff-Defekten in verschiedenen Oberflächenlagen, vergleiche Abbildung 3.13, in J m^{-2} . VASP-PBE-D4-Ergebnisse aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

	(110)		(100)		(101)		(001)	
$\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$	3.13(a)	0,05	3.13(g), 3.13(j)	−0,31	3.13(d)	−0,10	3.13(m)	0,96
	3.13(b)	0,25	3.13(h), 3.13(k)	0,14	3.13(e)	0,29	3.13(n)	0,51
	3.13(c)	0,56	3.13(i), 3.13(l)	0,65	3.13(f)	1,30	3.13(o)	0,64
$\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$	3.13(a)	0,25	3.13(g), 3.13(j)	−0,42	3.13(d)	−0,23	3.13(m)	0,07
	3.13(b)	0,22	3.13(h), 3.13(k)	−0,11	3.13(e)	0,01	3.13(n)	0,31
	3.13(c)	−0,60	3.13(i), 3.13(l)	0,08	3.13(f)	0,84	3.13(o)	−0,04

Die Substitution von Rutil mit Sc und Y führt zu spontanem Sauerstoffverlust, folglich zu Sauerstoff-Leerstellen und stark rekonstruierten Oberflächen.^[114] Letztere wurden aufgrund der Rekonstruktion nicht weiter betrachtet.

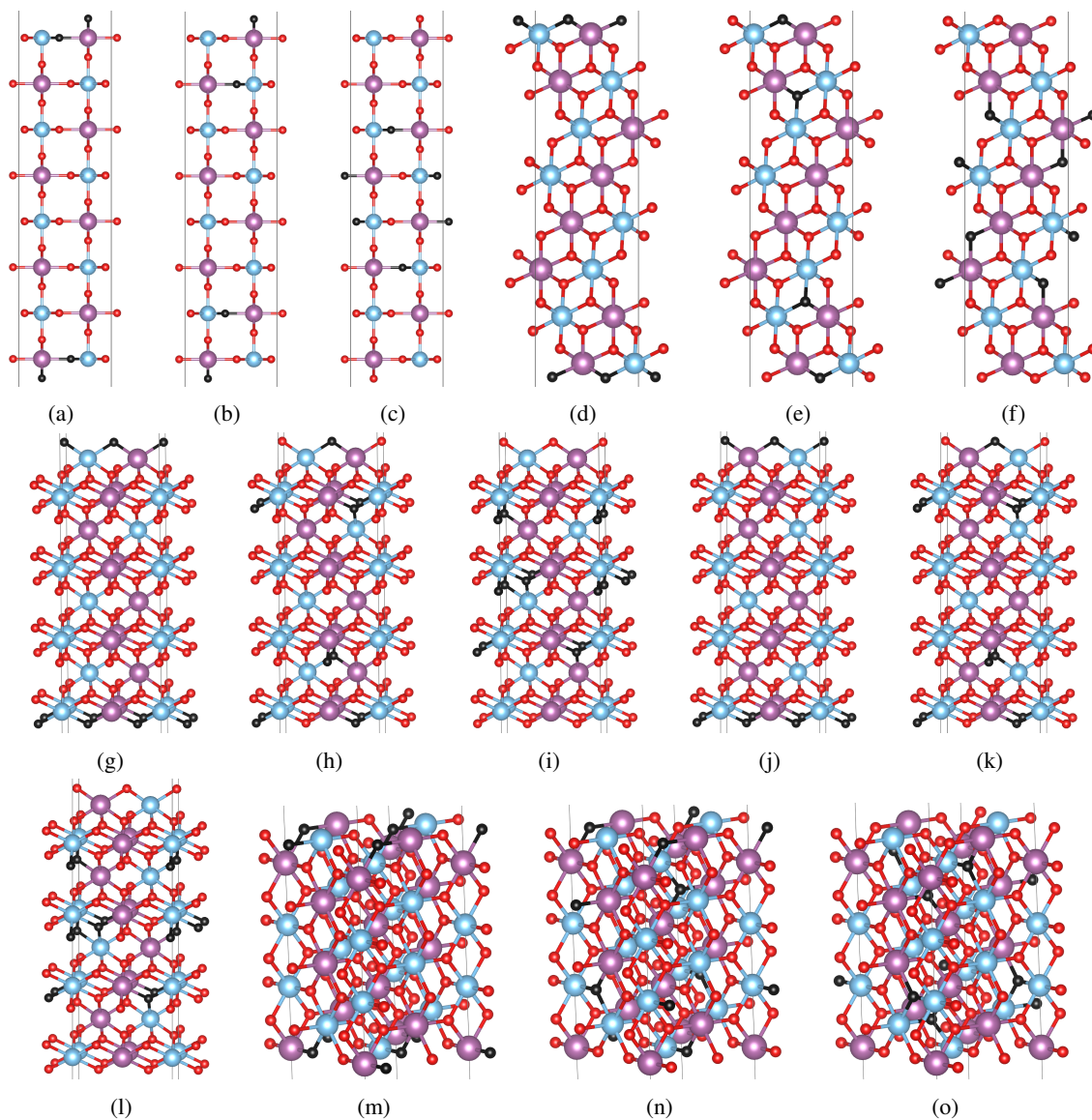


Abbildung 3.13: Positionen in der (a)-(c) (110)-, (d)-(e) (101)-, (g)-(l) (100)-Oberfläche mit zwei verschiedenen Metallkationenkonfigurationen, (m)-(o) (001)-Oberfläche der vier Sauerstoff-Leerstellen in 1. der ersten Lage, 2. zwei Leerstellen in der ersten und zwei in den mittleren Lagen und 3. in den mittleren Lagen. Ti als blaue, M als violette, O als rote und die Leerstellen als schwarze Kugeln. Grafiken aus Gomer und Bredow,^[14] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

3.2.8 Nb_{1/3}Ir_{1/12}Ti_{7/12}O₂

Neben der einfachen Substitution können die Titanatome in Rutil-TiO₂ gleichzeitig mit zwei verschiedenen Übergangsmetallen substituiert werden.

Nb_xIr_yTi_{1-x-y}O₂, Y_xIr_yTi_{1-x-y}O₂, Y_xNb_yTi_{1-x-y}O₂ und M_xNb_{0,28}Ti_{1-x-0,28}O₂ mit M=Ta, Sc, Fe, W, Mn wurden in einer anderen Arbeit mit verschiedenen Übergangsmetallkonfigurationen in Hinsicht auf Stabilität und deren Bulk-Leitfähigkeiten theoretisch untersucht. Nb_{1/3}Ir_{1/12}Ti_{7/12}O₂ ergab sich dabei als das vielversprechendste System.^[148]

Dieses wurde hier untersucht und die Übergangsmetallkonfigurationen sind nach den vorher genannten Modellen^[148] erstellt worden und in Abbildung 3.14 dargestellt. In Tabelle 3.14 sind deren relative Energien zur energetisch stabilsten Konfiguration angegeben. Die Nummerierung ist dieselbe wie in Abbildung 3.14. Die 5c- und 6c-Atome in der obersten Schicht (1.Lage, 5c-/6c-), ebenso wie die Position von Niob an der Oberfläche (Nb_{surf}) und die Lage und Koordination von Iridium (Ir-Lage/-Koord.) sind angegeben. Beide Dispersionskorrekturen D3(BJ) und D4 ergeben ähnliche Ergebnisse. Die energetisch stabilste Oberfläche ist (c), bei der Iridium nicht direkt an der Oberfläche ist, sondern in der zweiten Lage und Niob und Titan in der ersten. Die stabilste Oberfläche mit Iridium an der Oberfläche ist 0,63 bzw. 0,72 eV weniger stabil für PBE-D3(BJ) bzw. PBE-D4. Damit sind fünf Konfigurationen, nämlich (c), (d), (f), (j) und (l), stabiler als die stabilste Konfiguration mit Iridium an der Oberfläche. Dies stimmt auch mit anderen theoretischen Arbeiten überein.^[148] Dort sind die am wenigsten stabilsten Konfigurationen mit 6c-Iridium in der ersten Lage, genauso wie in dieser Arbeit. Die Reihenfolge von (d), (i), (j), (k), (l) unterscheidet sich je nach Dispersionskorrektur, wobei bei PBE-D3(BJ) die Konfigurationen (f) und (l) gleich stabil sind.

Tabelle 3.14: Relative Stabilitäten von Nb_{1/3}Ir_{1/12}Ti_{7/12}O₂ im Vergleich zur stabilsten Konfiguration. VASP-PBE-D3(BJ)- und -D4-Ergebnisse. Nummerierung nach Abbildung 3.14.

#	Nb _{surf}	Ir -Lage	Ir -Koord.	1. Lage 5c-	6c-	$\Delta E_{\text{PBE-D3(BJ)}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{PBE-D4}} / \text{eV}$
a	5c	1.	6c	Ti/Nb	Ti/Ir	2,56	2,67
b	5c	1.	6c	Ti/Nb	Ti/Ir	2,08	2,31
c	5c	2.	6c	Ti/Nb	Ti/Nb	0	0
d	5c	2.	6c	Ti/Nb	Ti/Ti	0,46	0,28
e	5c	3.	6c	Ti/Nb	Ti/Ti	1,44	1,38
f	5c	3.	6c	Ti/Nb	Ti/Nb	0,26	0,21
g	6c	1.	5c	Ti/Ir	Ti/Nb	0,63	0,72
h	6c	1.	5c	Ti/Ir	Ti/Nb	0,93	0,95
i	6c	2.	5c	Ti/Nb	Ti/Nb	1,12	1,22
j	6c	2.	5c	Ti/Ti	Ti/Nb	0,42	0,45
k	6c	3.	5c	Ti/Nb	Ti/Nb	1,11	1,24
l	6c	3.	5c	Ti/Ti	Ti/Nb	0,26	0,35

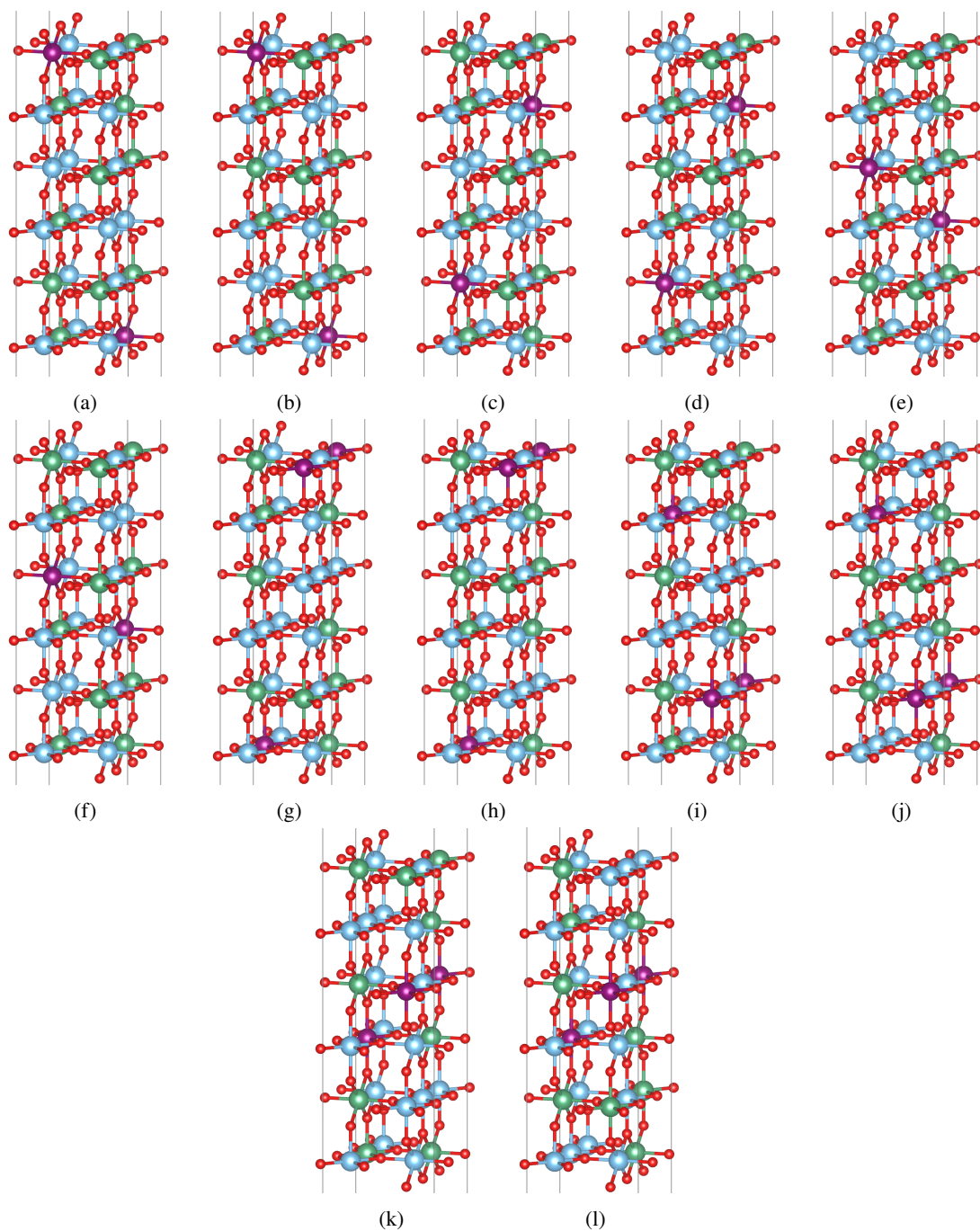


Abbildung 3.14: Metallkationenkonfigurationen in der PUC der substituierten $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2(110)$ -Oberfläche mit Ti als blaue, Nb als grüne, Ir als violette und O als rote Kugeln. Grafiken aus Gomer und Bredow,^[147] veröffentlicht unter der CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

3.2.9 Beschichtung mit Monolagen

Eine Möglichkeit, den Iridium- oder Ruthenium-Anteil des Katalysators zu verringern, ist die Beschränkung des Edelmetalls auf die Oberfläche, da die OER eine Oberflächenreaktion ist. Dies kann durch Beschichtung einer Monolage auf ein Trägermaterial erfolgen. So kann die hohe Aktivität von Edelmetalloxiden erhalten und gleichzeitig der Anteil dieser gering gehalten werden. Als Trägermaterial wurde in dieser Arbeit (substituiertes) TiO_2 gewählt.

Tabelle 3.15: Thermodynamisch stabilste Metallkationenkonfigurationen der substituierten Rutil(110)-Oberflächen mit Monolagen-Beschichtung. Die 5c- und 6c-Metallzentren der obersten Lage ohne Monolage sind angegeben. VASP-PBE-D3(BJ)-Ergebnisse. Die Konfigurationen sind in Abbildung 3.12 (Abb.) dargestellt. Alle Ergebnisse abgesehen von $\text{IrO}_2\text{:Ir}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ sind aus Gomer und Bredow,^[147] veröffentlicht unter der CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

	Stabilste Konfiguration	Abb.
$\text{RuO}_2\text{:Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	5c-Ti, 6c-Nb	3.12(l)
$\text{RhO}_2\text{:Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	5c-Ti, 6c-Nb	3.12(l)
$\text{TaO}_2\text{:Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	5c-Ti, 6c-Ti	3.12(j)
$\text{IrO}_2\text{:Ir}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	5c-Ir, 6c-Ir	3.12(k)

Beim Hinzufügen von Monolagen wurden die Bulk-Gitterparameter des Trägermaterials verwendet, um Oberflächen zu konstruieren. Die Anzahl der Lagen der Oberflächenmodelle wurde dabei von 6 auf 8 erhöht. Dabei wurde die oberste und unterste Lage durch die neue Monolage ersetzt, indem die Metallatome des Trägermaterials mit den jeweiligen Beschichtungsmetallen in diesen Lagen substituiert wurden.

Das Hinzufügen einer MO_2 -Monolage auf einer Oxid-Oberfläche ist favorisiert, falls beide Komponenten dieselbe Kristallstruktur besitzen, wie in anderen theoretischen Arbeiten mit Rutil(110) gezeigt wurde.^[149] Dort erweist sich RuO_2 (110) stabil auf TiO_2 (110). Davon ausgehend werden ähnliche Modelle in dieser Arbeit berücksichtigt, mit dem Hinzufügen einer Monolage von RuO_2 , RhO_2 oder TaO_2 auf $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ oder IrO_2 auf $\text{Ir}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$, siehe Tabelle 3.15. Beim Hinzufügen einer Monolage von RuO_2 oder RhO_2 auf 33 %-Nb-substituiertem Rutil ($\text{RuO}_2\text{:Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ bzw. $\text{RhO}_2\text{:Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$) verändert sich die stabilste Oberfläche nicht im Vergleich zu derjenigen ohne MO_2 -Monolage, vergleiche Tabellen 3.15 und 3.11. Wenn die Monolage jedoch aus TaO_2 besteht, ist die Oberfläche mit nur Ti-Atomen in der obersten Lage die stabilste, siehe Abbildung 3.12(j).

Die erhaltenen stabileren Konfigurationen mit Nb im Bulk und Ru nur an der Oberfläche stimmen mit vorherigen Studien überein. Diese sagen nicht nur theoretisch berechnete positive Segregationsenergien für letztere vorher und negative für Nb, sondern es wurde auch experimentell festgestellt, dass das Edelmetall an der Oberfläche segregiert, während Nb in das TiO_2 -Gitter eingebaut wurde.^[104] Innerhalb des TiO_2 -Gitters wurde eine höhere Nb-Konzentration nahe der Oberfläche gefunden. Dieser Effekt war besonders ausgeprägt für 35 mol%. Eine Nb-Konzentration von 35 mol% entspricht auch einer experimentellen elektrischen Leitfähigkeit, die bis zu drei Größenordnungen höher als bei reinem TiO_2 ist. Dies stimmte auch mit deren theoretischen Berechnungen überein. Auch wenn die DFT-Bulk-Rechnungen keine Porosität berücksichtigen, sind die Ergebnisse sowohl in der Leitfähigkeit als auch in der Phasenstabilität konsistent mit experimentell beobachteten Trends.^[119]

In Systemen mit IrO₂-Beschichtung wird Iridium in der obersten Lage in der 5c- und 6c-Position favorisiert, vergleiche Abbildung 3.12(k).

3.2.10 Zusammenfassung

Nach der Auswahl von PBE-D3(BJ) und 900 eV bei allen Strukturen wurden die niedrig indizierten Oberflächen berechnet. (110) ist bei M_{0,5}Ti_{0,5}O₂ mit M = Ti, Nb, Ta und V die energetisch stabilste Oberfläche.

Die in dieser Arbeit vorhergesagte Kristallform für TiO₂ ist ein rechtwinkliges Prisma mit abgestumpften Ecken, ähnlich der experimentell beobachteten.^[141–143]

Die Substitution mit aliovalenten Übergangsmetallen verändert die Kristallform im Vergleich zu reinem TiO₂. Die Einkristalle von 50 % Nb- und Ta-substituierten Verbindungen ähneln demjenigen von TiO₂ mit nur geringfügigen Änderungen, jedoch zugunsten von (001). Bei V_{0,5}Ti_{0,5}O₂ ist die (100)-Oberfläche stärker ausgeprägt und kann sich damit auf die katalytische Aktivität auswirken. Es wird erwartet, dass der höhere Anteil an Oberflächen mit mehr ungesättigten Metallatomen die katalytische Aktivität der substituierten Verbindungen im Vergleich zu reinem TiO₂ erhöht.

Die Substitution mit Sc oder Y erleichtert die Bildung von Sauerstoff-Leerstellen in Sc_{0,5}Ti_{0,5}O₂ und Y_{0,5}Ti_{0,5}O₂. Die negativen Bulk- und Oberflächenenergien weisen auf die Instabilität dieser Systeme hin. Alle Sc_{0,5}Ti_{0,5}O_{1,75} und Y_{0,5}Ti_{0,5}O_{1,75}-Oberflächen mit Sauerstoffmangel weisen eine starke Rekonstruktion auf. Negative Oberflächenenergien deuten darauf hin, dass die Sauerstoffatome auf den Oberflächen unter Gleichgewichtsbedingungen eliminiert werden.

In dieser Arbeit wurden die energetisch stabilsten Metallatomkonfigurationen bei den einfach substituierten Oxiden mit und ohne Monolagen-Beschichtung und bei Nb_{1/3}Ir_{1/12}Ti_{7/12}O₂ ermittelt.

Wenn Ti-Atome mit zwei anderen Übergangsmetallen gleichzeitig in TiO₂ substituiert werden, hier beispielhaft Nb und Ir, enthält die stabilste Konfiguration nur Ti und Nb in der obersten Lage. Kationenkonfigurationen mit Ir an der Oberfläche sind mindestens 0,6 eV weniger stabil.

Bei der Beschichtung mit RuO₂ oder RhO₂ auf Nb_{1/3}Ti_{2/3}O₂ bleibt die stabilste Oberfläche diejenige mit 5c-Ti, 6c-Nb wie bei der Oberfläche ohne Monolage. Beim Hinzufügen von TaO₂ ändert sich diese zu dem Modell mit Titan in der obersten Lage. Für die stabilste Oberfläche von IrO₂·Ir_{1/3}Ti_{2/3}O₂ muss Iridium in der obersten Lage sein.

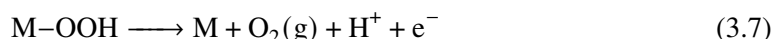
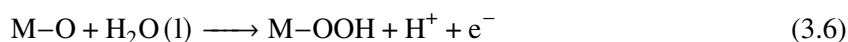
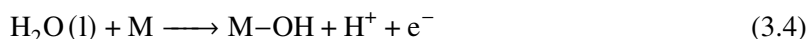
3.3 OER-Aktivität

Adsorption ist das Anhaften von Teilchen auf einer Oberfläche. Ein Adsorbat wird auf einem Adsorbens oder Substrat adsorbiert. Das Loslösen der adsorbierten Teilchen wird Desorption genannt. Bei der physikalischen Adsorption oder Physisorption werden die Adsorbate nur durch van-der-Waals-Wechselwirkungen an der Oberfläche festgehalten. Diese Wechselwirkungen besitzen zwar eine große Reichweite, sind jedoch schwach und führen nicht zum Bruch von chemischen Bindungen. Dadurch bleibt das Molekül intakt und es kann höchstens zur Verzerrung durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche kommen. Bei der Chemisorption werden Teilchen oder Moleküle durch eine chemische Bindung an der Oberfläche gehalten. Oft ist dies mit einer Fragmentierung der Reaktanten als Zwischenprodukte bedingt. Diese reaktiven Fragmente können katalytische Reaktionen auf bestimmten Oberflächen ermöglichen.^[5]

In der vorliegenden Arbeit wird bei der Adsorption von der Chemisorption ausgegangen, da bei der heterogenen Katalyse meist diese Art der Adsorption erfolgt.^[5]

3.3.1 Reaktionsmechanismen

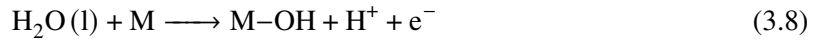
Verschiedene Reaktionspfade wurden für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. *oxygen evolution reaction* (OER)) vorgeschlagen.^[6,30,150–152] Im Folgenden werden die Mechanismen mit M–O, M–OH und M–OOH als Intermediate vorgestellt, mit M als aktive Adsorptionsstelle des Metalls an der Oberfläche. Der konventionelle Mechanismus der OER ist der *adsorbate evolution mechanism* (AEM)^[6] oder mononukleare Mechanismus,^[150] der vier konzertierte Proton/Elektron-Transferreaktionen auf dem Metallion nach Gleichungen 3.4–3.7 umfasst.^[153,154]



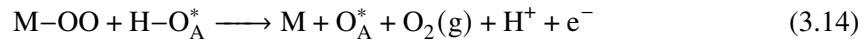
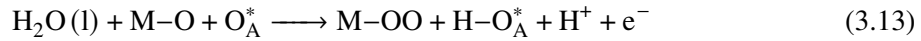
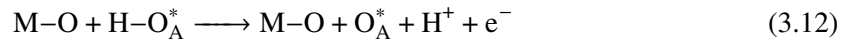
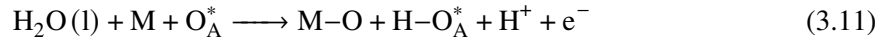
Ein Wassermolekül reagiert mit einem Metallatom M und formt ein Hydroxid M–OH auf dieser koordinativ ungesättigten Adsorptionsstelle (engl. *coordinatively unsaturated site* (CUS)). Nach der Deprotonierung reagiert das Sauerstoffatom auf der Oberfläche mit einem anderen Wassermolekül. Dies führt zur Bildung von M–OOH. Der letzte Schritt besteht aus der Bildung des Sauerstoffmoleküls und der Generierung einer freien Adsorptionsstelle für den nächsten Reaktionszyklus.^[153,154] Die Reaktionsintermediate sind M–O, M–OH und M–OOH, welche als adsorbierte Spezies in dieser Arbeit behandelt werden.

Der dissoziative Mechanismus^[151] oder elektrochemische Oxid-Mechanismus,^[30] dargestellt in Gleichungen 3.8 – 3.10, besitzt dieselben ersten zwei Reaktionsschritte wie der AEM. Im Gegensatz zum AEM ist der dritte Schritt hier die direkte Kupplung zweier M–O, welche ein Sauerstoffmolekül formen. In diesem Reaktionsmechanismus wird das Reaktionszwischenprodukt M–OOH nicht

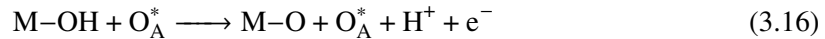
gebildet.



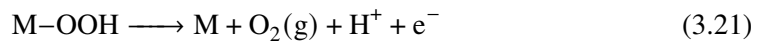
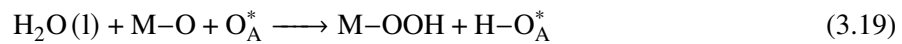
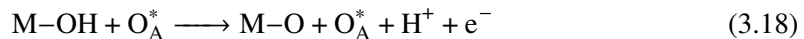
Im bifunktionalen Mechanismus I,^[150] der von Halck et al. beschrieben wurde,^[152] fungiert zusätzlich zum Oberflächenmetallatom M als aktive Adsorptionsstelle ein Oberflächensauerstoffatom O_A^* als Protonenakzeptor. Die Reaktionsintermediate entsprechen den deprotonierten Intermediaten von AEM, vergleiche Gleichungen 3.11 - 3.14.



Es existiert auch eine von Exner diskutierte Variante der ersten beiden Schritte dieses Mechanismus,^[150] in welcher der Protonenakzeptor erst im zweiten Reaktionsschritt agiert, siehe Gleichungen 3.15 - 3.16.



Im von Exner eingeführten bifunktionalen Mechanismus II^[150] agiert das Sauerstoffoberflächenatom auch als ein Protonenakzeptor wie im bifunktionalen Mechanismus I, jedoch sind die Reaktionszwischenprodukte M-O, M-OH und M-OOH wie im AEM. Dies ist auf den dritten Reaktionsschritt zurückzuführen, in welchem Wasserspaltung zu M-OOH und H-O_A^{*} führt. Die Deprotonierung von H-O_A^{*} wird als eigener Reaktionsschritt behandelt, und der letzte Schritt ist die O₂-Bildung aus M-OOH wie im AEM, vergleiche Gleichungen 3.17 - 3.21.



In einem weiteren Mechanismus sind die Sauerstoffatome der Oberfläche in der Reaktion involviert.^[6] Dieser *lattice-oxygen-mediated mechanism* (LOM) hat kein M-OOH als Zwischenprodukt. Zwei deprotonierte M-OH auf den Metalladsorptionsstellen resultieren in zwei benachbarten Sauerstoffspezies, welche direkt eine O-O-Bindung eingehen. Die Bildung von O₂ hinterlässt zwei unbesetzte Metallzentren, die wiederum von H₂O besetzt werden. Struktur und Kristallinität scheinen entscheidend zu sein, ob Gittersauerstoffaustausch stattfindet. Jedoch wird angenommen, dass der LOM-Zyklus eine große Aktivierungsbarriere besitzt.^[6] Deshalb wird der LOM-Zyklus in dieser Arbeit nicht

betrachtet.^[6]

Es existieren noch andere Mechanismen, in denen zwei benachbarte Metallatome als Adsorptionsstellen agieren. Jedoch sind diese nicht die präferierten Reaktionswege bei den meisten angelegten Potenzialen^[150] und werden hier deshalb nicht behandelt.

Die Stabilität von Oberflächenreaktionsintermediaten ist experimentell nicht leicht zu ermitteln, kann jedoch durch Anwendung von Dichtefunktionaltheorie berechnet werden.^[151] Die Adsorptionsenergien ΔE der Zwischenprodukte werden in Bezug zur reinen Oberfläche E_{slab} , Wasser $E_{\text{H}_2\text{O}}$ und Wasserstoff E_{H_2} in der Gasphase berechnet,^[153] vergleiche Gleichungen 3.22-3.24. Damit wird die Berechnung des elektronischen Triplett-Grundzustandes von molekularem Sauerstoff vermieden,^[17,155,156] da dieser mit GGA-Funktionalen nicht akkurat beschrieben wird.^[157,158] Negative ΔE -Werte deuten auf Stabilisierung der Intermediate in Bezug auf die Auflösung.

$$\Delta E_{\text{M-O}} = E_{\text{M-O}} - E_{\text{slab}} - (E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{H}_2}) \quad (3.22)$$

$$\Delta E_{\text{M-OH}} = E_{\text{M-OH}} - E_{\text{slab}} - \left(E_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} E_{\text{H}_2} \right) \quad (3.23)$$

$$\Delta E_{\text{M-OOH}} = E_{\text{M-OOH}} - E_{\text{slab}} - \left(2E_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{3}{2} E_{\text{H}_2} \right) \quad (3.24)$$

Um die Aktivität der OER zu quantifizieren, wird die Überspannung berechnet. Diese wird von den freien Gibbs-Energien der einzelnen Reaktionsschritte abgeleitet. In dieser Arbeit, vergleichbar mit vorherigen theoretischen Studien,^[152–154,159–161] wurden keine Aktivierungsbarrieren, sondern nur thermodynamische Daten berücksichtigt. Ähnlichkeiten zwischen thermodynamischen und kinetischen Vulkan-Plots, die durch mikrokinetische Modellierung^[158] erhalten wurden, validieren den Gebrauch eines thermodynamischen Ansatzes.^[136] Bei den Protonen-Transferreaktionen der OER und der Rückreaktion ORR sind die zusätzlichen kinetischen Barrieren klein. Dadurch ist die Annahme, dass der *potential determining step* (PDS) dem *rate determining step* (RDS) entspricht, und die Aktivierungsbarrieren von der Thermodynamik bestimmt werden, angemessen.^[31]

Die freie Gibbs-Energie des konventionellen AEM wird mithilfe von Gleichungen 3.25-3.28 berechnet.^[153]

$$\Delta G_1^{\text{OER}} = \Delta G_{\text{M-OH}} - eU + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+} \quad (3.25)$$

$$\Delta G_2^{\text{OER}} = \Delta G_{\text{M-O}} - \Delta G_{\text{M-OH}} - eU + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+} \quad (3.26)$$

$$\Delta G_3^{\text{OER}} = \Delta G_{\text{M-OOH}} - \Delta G_{\text{M-O}} - eU + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+} \quad (3.27)$$

$$\Delta G_4^{\text{OER}} = 4,92 \text{ eV} - \Delta G_{\text{M-OOH}} - eU + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+} \quad (3.28)$$

Für die Differenz der freien Gibbs-Energie ΔG^{OER} wird das Referenzpotenzial als das der Standard-Wasserstoff-Elektrode angenommen. Das chemische Potenzial μ von $\text{H}^+ + \text{e}^-$ hängt mit dem von $1/2 \text{ H}_2$ so zusammen, dass die freien Energien bei Standardbedingungen ($\text{pH} = 0$, $T = 298 \text{ K}$ und $U = 0$, U als externes Elektrodenpotenzial) gleich sind:^[151]

$$\mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{e}^-} = \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2(\text{g})}. \quad (3.29)$$

Dies wird als *computational standard hydrogen electrode* (CHE) bezeichnet.^[153] Dadurch fällt der

letzte Teil der Gleichungen für die saure OER weg und nur die freien Gibbs-Energien der Intermediate bleiben erhalten. Die Bildungsenergie von O_2 aus der Wasserspaltung mit 4,92 eV entspricht der Summe der Gibbs-Energien der Reaktionsschritte.^[151,153,154]

Die theoretische Überspannung der Sauerstoffentwicklungsreaktion η^{OER} eingeführt von García-Mota et al.^[153] ist in Gleichung 3.30 definiert als die höchste Differenz der Gibbs-Energie der vier Reaktionsschritte ΔG_{max}^{OER} , geteilt durch die Elektronladung e und verringert um 1/4 der O_2 -Bildungsenergie, 1,23 V.^[153]

$$\eta^{OER} = (\Delta G_{max}^{OER} / e) - 1,23V \quad (3.30)$$

Die theoretische Überspannung des AEM wurde als Parameter zur Beschreibung der OER-Aktivität in dieser Arbeit verwendet. Nach dem Sabatier-Prinzip bindet ein idealer Katalysator die Reaktanten weder zu stark noch zu schwach, sodass die Zwischenprodukte binden und reagieren, die Produkte jedoch auch wieder desorbieren können.^[8,9] Der perfekte OER-Katalysator benötigt denselben Wert für alle freien Gibbs-Energien der vier Reaktionsschritte, nämlich 1,23 eV,^[6] vergleiche Abbildung 3.15. Dadurch entspricht jeder Reaktionsschritt dieser Energie und es wird keine zusätzliche Energie benötigt, sodass die ideale Überspannung den Wert null annehmen sollte.

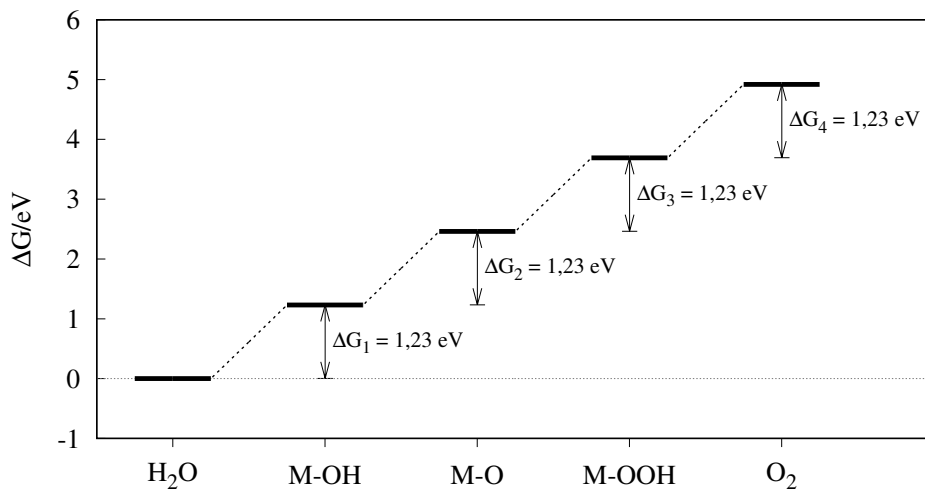


Abbildung 3.15: Reaktionsdiagramm eines idealen OER-Katalysators.

3.3.2 Rechentechnische Details

Die Einstellungen wurden aus Kapitel 3.2.3 übernommen, mit folgenden Ergänzungen: Für PBE-D3(BJ) wurde H 15Jun2001 (1 VE) und für PBE-D4 H_GW 21Apr2008 (1 VE) als PAW-Parameter verwendet. Für die PUC und die 2×2 -Superzelle wurden die Monkhorst-Pack-Gitter auf $8 \times 4 \times 1$, für die 2×1 - auf $4 \times 4 \times 1$ und für die 3×1 -Superzelle auf $4 \times 6 \times 1$ gesetzt. Molekularer Wasserstoff und H_2O wurden in einer nicht-kubischen Simulationsbox von 7 Å oder größerer Seitenlänge berechnet. Das Konvergenzkriterium des elektronischen selbstkonsistenten Zyklus wurde für die Frequenzrechnungen auf einen akkurateren Wert von 10^{-8} eV gesetzt. Für alle Oberflächenrechnungen,

abgesehen von reinem TiO_2 , wurden während der Schwingungsrechnung die zwei inneren Lagen fixiert. Frühere Testrechnungen von adsorbierten Sauerstoffspezies auf reinem TiO_2 -Rutil zeigten, dass nur Berechnungen mit einzelnen Sauerstoffatomen auf den Oberflächen eine *unrestricted* Kohn-Sham-Behandlung benötigen. Für alle anderen Strukturen, abgesehen von antiferromagnetischen RuO_2 , sind Rechnungen ohne Spinpolarisierung ausreichend. Bei den spinpolarisierten Rechnungen wurde das magnetische Gesamtmoment während des SCF-Laufs nicht fixiert.

3.3.3 Konvergenztest

Wie die Oberflächenmodelle wurden auch die Modelle mit den Adsorbaten M–O, M–OH und M–OOH auf Konvergenz getestet, vergleiche Abbildung 3.16. In Abbildung 3.16(a) ist dafür die Adsorptionsenergie von TiO_2 gegen die Anzahl der Lagen aufgetragen. Bei sechs Lagen sind die TiO_2 -Modelle innerhalb von 0,02 eV für M–O, 0,06 eV für M–OH und <0,01 eV für M–OOH konvergiert. Rechnungen für $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ ergeben konvergierte Werte innerhalb von 0,01 eV für M–O, 0,02 eV für M–OH und <0,01 eV für M–OOH und sind in Abbildung 3.16(b) dargestellt. Diese Anzahl der Lagen wurde, konsequent mit den Oberflächenberechnungen, für alle weiteren Rechnungen für Modelle ohne Monolagen-Beschichtung beibehalten.

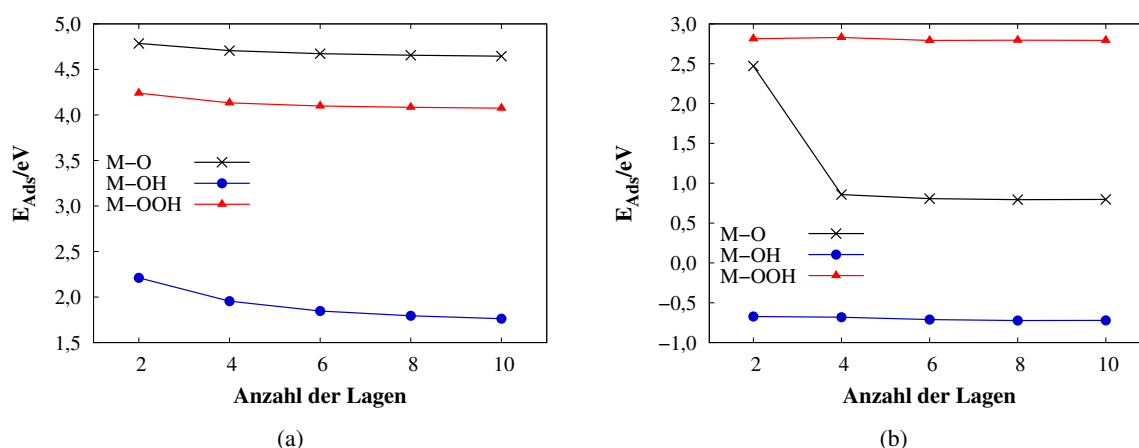


Abbildung 3.16: PBE-D3(BJ)-Adsorptionsenergien von M–O, M–OH und M–OOH auf (a) $\text{TiO}_2(110)$ und (b) $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2(110)$.

Darüber hinaus wurden noch mehr Startgeometrien für die M–OH- und M–OOH-Geometrieoptimierung getestet, um die stabilste Geometrie zu finden. Von dieser wurde dann in weiteren Betrachtungen ausgegangen.

3.3.4 Schwingungsrechnungen

Um die freie Gibbs-Energie ΔG nach Gleichung 2.74 zu berechnen, müssen Frequenzrechnungen für H_2 , H_2O und die Adsorptionsintermediate auf den Oberflächen der ausgewählten Strukturen durchgeführt werden. Die resultierenden Nullpunktsenergien (ZPE), Enthalpie- E_T und Entropie(TS)-Korrekturen bei $T = 298\text{ K}$ sind in Tabellen 3.16 und 3.17 dargestellt. ZPE + E_T und TS von molekularem Wasserstoff reproduzieren die Literaturwerte gut.^[17,153,154] ZPE + E_T von Wasser sind

auch konsistent.^[153,154] Dessen Entropie-Term ist jedoch zu niedrig. Für die Gibbs-Reaktionsenergien ΔG^{OER} wurden Literaturwerte für H_2 ^[17] und H_2O ^[153] verwendet.

Tabelle 3.16: Berechnete Vibrations- ($\text{ZPE}+E_T$) und Entropiekorrekturen (TS) mit $T=298\text{ K}$ im Vergleich zu Literaturwerten von H_2 und H_2O in eV. Werte aus Gomer und Bredow,^[147] veröffentlicht unter der CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>, dabei H_{vib} zu E_T umbenannt.

	$\text{ZPE}+E_T$	TS
$\text{H}_2(\text{g})$	0,27	0,45
Literatur [17]	0,27	0,40
[154]	0,27	0,41
[153]	0,35	0,40
H_2O	0,57	0,29
Literatur [5]	0,58 (1 bar)	0,67 (0,035 bar)
[154]	0,56	0,67 (0,035 bar)
[153]	0,57	0,67 (0,035 bar)

Während der Frequenzrechnungen der Oberflächen wurden die inneren Lagen fixiert außer bei reinem TiO_2 . Deshalb sind nur die Differenzen und nicht die Absolutwerte von $\text{ZPE}+E_T$ und TS vergleichbar. Für die Schwingungskorrekturen der Adsorptionszwischenprodukte liegen die Werte für $\text{M}-\text{O}$ zwischen $-0,1$ und $0,1\text{ eV}$, für $\text{M}-\text{OH}$ ungefähr bei $0,5\text{ eV}$ für die meisten Strukturen und für $\text{M}-\text{OOH}$ zwischen $0,5$ und $0,7\text{ eV}$, vergleiche Tabelle 3.17.

Wenn RuO_2 als Monolagen-Beschichtung verwendet wird, sind die Schwingungskorrekturen ähnlich für 50 % und 33 % Nb-Substitution. Insbesondere für $\text{M}-\text{O}$ sind $\text{ZPE}+E_T - TS$ näher zueinander, wenn das Trägermaterial dasselbe ist. Im Vergleich zu García-Mota et al.,^[153] sind die individuellen Schwingungskorrekturen sehr viel höher, aber deren Differenz liegt in derselben Größenordnung.

Mit der Übernahme des Ansatzes nach García-Mota et al.,^[153] wurden $\text{ZPE}+E_T$ und TS ähnlicher Modelle verwendet, um Rechenzeit zu sparen. Deshalb wurden die Korrekturen für die Gibbs-Energie von $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ auch für $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$, für reines RhO_2 die $\text{ZPE}+E_T$ und TS von $\text{RhO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$, und diejenigen von $\text{IrO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ für alle Ir-basierten Strukturen eingesetzt. García-Mota et al.^[153] berechneten ZPE für alle adsorbierten Spezies auf reinem TiO_2 und verwendeten diese für alle anderen substituierten Rutilstrukturen $\text{MTi}_{15}\text{O}_{32}$.

3.3.5 Adsorption und Überspannung

Adsorptionsenergien von $\text{M}-\text{O}$, $\text{M}-\text{OH}$ und $\text{M}-\text{OOH}$ wurden nach den Gleichungen von García-Mota et al.^[153] im konventionellen AEM/mononuklearen Mechanismus mit H_2O und H_2 berechnet, um den schwierigen Triplett-Grundzustand von molekularem Sauerstoff zu vermeiden,^[17,155,156] vergleiche Gleichungen 3.22-3.24. Nur die stabilsten Kationenkonfigurationen und Adsorptionsmoden wurden berücksichtigt.

Die meisten Adsorptionsrechnungen wurden in der primitiven Einheitszelle (PUC) durchgeführt. Die PUC muss groß genug sein, um die gegenseitige Störung der Adsorptionsspezies zu verhindern. Um dies zu überprüfen, wurden Größenkonvergenztests durchgeführt. Die Adsorptionsenergien, welche mit

Tabelle 3.17: Berechnete Vibrations- ($ZPE+E_T$) und Entropiekorrekturen (TS) mit $T = 298$ K und deren Differenz der Adsorptionsintermediate in eV. Werte aus Gomer und Bredow,^[147] veröffentlicht unter der CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>, dabei H_{vib} zu E_T umbenannt und TiO_2 mit 900 eV berechnet.

		$ZPE+E_T$	TS	$ZPE+E_T - TS$
TiO_2	-O	2,30	2,42	-0,12
	-OH	2,95	2,43	0,52
	-OOH	3,20	2,50	0,70
$\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	-O	0,77	0,86	-0,09
	-OH	1,33	0,87	0,47
	-OOH	1,50	0,96	0,54
$\text{IrO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	-O	0,81	0,84	-0,04
	-OH	1,40	0,88	0,52
	-OOH	1,63	0,90	0,73
$\text{RhO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	-O	0,78	0,84	-0,06
	-OH	1,36	0,88	0,48
	-OOH	1,63	0,90	0,73
$\text{RuO}_2:\text{TiO}_2$	-O	0,84	0,73	0,11
	-OH	1,42	0,78	0,64
	-OOH	1,54	0,83	0,71
$\text{RuO}_2:\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	-O	0,75	0,85	-0,10
	-OH	1,32	0,89	0,44
	-OOH	1,57	0,90	0,67
$\text{RuO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	-O	0,75	0,85	-0,10
	-OH	1,33	0,88	0,44
	-OOH	1,57	0,90	0,67

systematisch größeren Oberflächen-Superzellen berechnet wurden, sind in Abbildung 3.18 dargestellt. Der Bedeckungsgrad θ ist bei Adsorption einer einzelnen Spezies die reziproke Zahl der koordinativ ungesättigten Adsorptionsstellen, vergleiche Gleichung 2.58. $\theta = 1$ entspricht der PUC, $\theta = 0,5$ einer 2×1 -, $\theta = 0,33$ einer 3×1 - und $\theta = 0,25$ einer 2×2 -Superzelle. Die Superzellen sind in Abbildung 3.17 dargestellt. Von Abbildung 3.18 ist es ersichtlich, dass nur die Adsorptionsenergie des größten Adsorbats in dieser Arbeit, $\text{M}-\text{OOH}$, mit verringertem θ leicht fluktuiert. Die berechneten Adsorptionsenergien sind jedoch schon innerhalb von 0,02 eV für $\text{M}-\text{O}$, 0,02 eV für $\text{M}-\text{OH}$ und 0,2 eV für $\text{M}-\text{OOH}$ für die PUC konvergiert. Um den Rechenaufwand zu verringern, wurden keine Superzellen-Konstruktionen für die substituierten Strukturen und Monolagen-Beschichtungen durchgeführt.

Der potenzialbestimmende Schritt (engl. *potential determining step* (PDS)) und die Überspannung

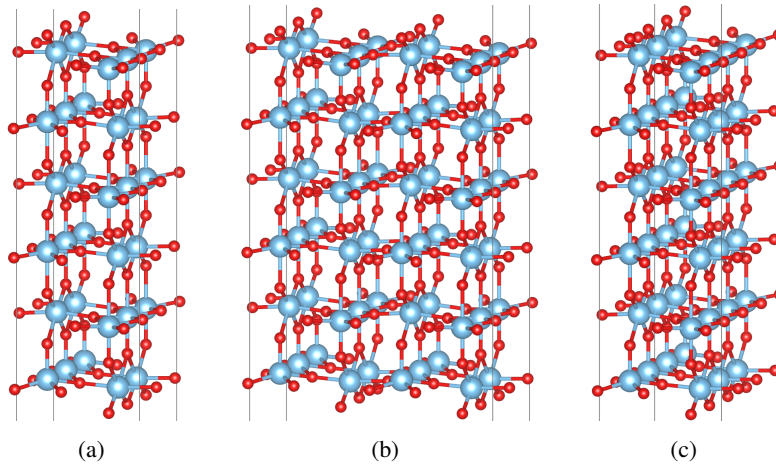


Abbildung 3.17: (a) 2×1 -, (b) 2×2 -, und (c) 3×1 -Superzelle von sechslagigem $\text{TiO}_2(110)$. Ti als blaue, O als rote Kugeln.

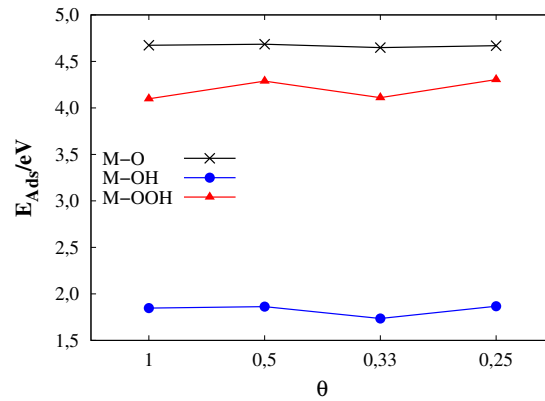


Abbildung 3.18: Mit 900 eV berechnete Adsorptionsenergie als Funktion des Bedeckungsgrades θ auf $\text{TiO}_2(110)$.

η^{OER} werden durch Einbezug der berechneten Schwingungskorrekturen bestimmt. Die Überspannung ist abhängig vom PDS, der größten Energiedifferenz in der Reaktion, sodass kleinere η^{OER} -Werte eine bessere elektrokatalytische Aktivität vorhersagen, vergleiche Gleichung 3.30.

Mit der Berechnung der freien Gibbs-Energien der Adsorptionsstrukturen, H_2O und H_2 wurden die Energien der vier AEM-Reaktionsschritte ΔG^{OER} nach Gleichungen 3.25-3.28 berechnet. Damit konnten die Energiedifferenzen zwischen den Reaktionsschritten erhalten werden und dadurch auch die maximale Differenz, die den PDS und damit die Überspannung η^{OER} bestimmt, siehe Gleichung 3.30 und Tabelle 3.18. Während theoretische und experimentelle Überspannungen schwierig miteinander zu vergleichen sind, sind Trends und Vergleiche von relativen Differenzen zwischen Überspannungen valide.^[152,160] Dies unterstützt die Annahme, dass Trends in der OER-Aktivität in erster Näherung durch Thermodynamik bestimmt werden.^[153]

Theoretische Berechnungen zeigen, dass der AEM/mononukleare Mechanismus, der bifunktionale I und bifunktionale II Mechanismus die günstigsten Reaktionswege am elektrochemischen Gleichge-

wichtspotenzial mit $U=1,23$ V gegen die reversible Wasserstoffelektrode sind, in Abhängigkeit von ΔG_1 . Für die meisten aktiven Katalysatoren ist der bifunktionale I Mechanismus der wichtigste, welcher $M-OO$ und O_A^* als Zwischenprodukte besitzt.^[150] Andere DFT-Berechnungen und mikrokinetische Modellierung weisen auf eine Konkurrenz zwischen $M-OOH$ -Bildung und O-O-Kupplung auf der Rutil(110)-Oberfläche von IrO_2 , RuO_2 , RhO_2 und PtO_2 hin.^[158]

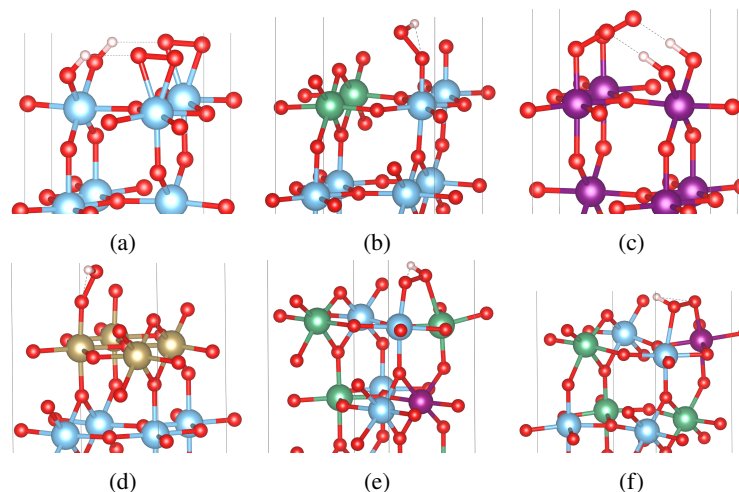


Abbildung 3.19: Mit PBE-D3(BJ) optimierte Adsorptionsstrukturen von $M-OOH$ auf (a) TiO_2 , (b) $Nb_{0,5}Ti_{0,5}O_2$, (c) $IrO_2:Ir_{1/3}Ti_{2/3}O_2$, (d) $TaO_2:Nb_{1/3}Ti_{2/3}O_2$, (e) $Nb_{1/3}Ir_{1/12}Ti_{7/12}O_2$ mit 5c-Ti/5c-Nb und (f) mit 5c-Ti/5c-Ir. Ti als blaue, Nb als grüne, Ir als violette, Ta als goldene, O als rote und H als weiße Kugeln. Grafiken aus Gomer und Bredow,^[147] veröffentlicht unter der CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. TiO_2 , $IrO_2:Ir_{1/3}Ti_{2/3}O_2$ hier mit 900 eV berechnet.

$M-OH$ und $M-OOH$ sind über dem Metallzentrum geneigt. In Abbildung 3.19 sind die stabilsten Adsorbatstrukturen von $M-OOH$ dargestellt. Die optimierten Strukturen von $Nb_{0,5}Ti_{0,5}O_2$, $Nb_{1/3}Ti_{2/3}O_2$, RuO_2 , $RuO_2:TiO_2$ (Monolage von RuO_2 auf TiO_2), $TaO_2:Nb_{1/3}Ti_{2/3}O_2$ und $Nb_{1/3}Ir_{1/12}Ti_{7/12}O_2$ liefern eine undissoziierte $M-OOH$ -Struktur. Im Gegensatz dazu wurde eine Dissoziation in $M-OO$ und H auf einem anderen Sauerstoffoberflächenatom O_A^* für alle anderen untersuchten Systeme gefunden. Die Anwesenheit einer $M-OOH$ -Struktur kann einen AEM/mononuklearen^[6,150] oder bifunktionalen II Mechanismus anzeigen,^[150] während die Abwesenheit dieser Struktur auf den bifunktionalen I^[150,152] oder dissoziativen/elektrochemischen Oxid-Mechanismus^[30,151] hinweist. In früheren theoretischen Arbeiten^[136] lieferte $M-OOH$ -Adsorption auch teilweise die Bildung von $M-OO$ und $H-O_A^*$.

Während einer Reaktion verändern sich die Edukte über einen Anfangszustand über Intermediate zu einem finalen Zustand entlang eines Reaktionsweges, festgelegt als Reaktionskoordinate, siehe Abbildungen 3.20, 3.21 und 3.22. Die Reaktionskoordinate ist der Reaktionsweg, auf dem die Edukte (Produkte) über die energieärmsten möglichen Übergangsstufen in die Produkte (Edukte) überführt werden. Beim Auftragen der Energie gegen die Reaktionskoordinate wird das Energieprofil einer chemischen Reaktion erhalten. In diesem Reaktionskoordinaten-Diagramm stellen die waagerechten Niveaus zu Beginn und zum Ende die Energie des Eduktes oder Produktes dar. Die Hinreaktion läuft entlang der Reaktionskoordinate von links nach rechts.^[17]

Ausgesuchte Reaktionsdiagramme sind mit der größten Differenz der Reaktionsenergien ΔG_{max} in Abbildungen 3.20, 3.21 und 3.22 gezeigt. Mit ΔG_{max} kann nach Gleichung 3.30 die Überspannung

berechnet werden. Die freie Gibbs-Energie von Wasser wurde als Null angenommen, um die Bildungsenergie von O_2 als Summe der freien Gibbs-Energie zu erhalten.^[151,153,154] Für molekularen Sauerstoff wurde der experimentelle Wert von 4,92 V genommen.^[151,153,154]

Tabelle 3.18: Für die Rutil(110)-Oberfläche mit PBE-D3(BJ) berechnete Adsorptionsenergien mit und ohne Metalloxid-Monolagen-Beschichtung in eV. Alle Berechnungen sind *restricted* Kohn-Sham, ausgenommen von den spinpolarisierten Fällen mit M–O und für antiferromagnetisches RuO_2 .

* ZPE + E_T , TS aus PBE-D3(BJ)-Schwingungsrechnungen verwendet.

** Die Überspannung von RuO_2 wurde mit den Werten der ZPE + E_T , TS von $RuO_2:TiO_2$ bzw. $RuO_2:Nb_{1/3}Ti_{2/3}O_2$ berechnet.

Werte aus Gomer und Bredow,^[147] veröffentlicht unter der CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. TiO_2 , IrO_2 , $IrO_2:Ir_{1/3}Ti_{2/3}O_2$ hier mit 900 eV berechnet.

		$\Delta E_{\text{M-O}}$	$\Delta E_{\text{M-OH}}$	$\Delta E_{\text{M-OOH}}$	PDS	$\eta^{\text{OER}}/\text{V}$
TiO ₂		4,67	1,85	4,10	OH	1,18
-PBE-D4		4,71	1,87	4,15	OH	1,22*
Nb _{0,5} Ti _{0,5} O ₂		0,81	−0,71	2,79	OOH	1,42
Nb _{1/3} Ti _{2/3} O ₂		1,27	−0,51	2,99	OOH	1,15
RuO ₂		1,77	0,20	3,24	OOH	0,87/1,04**
- AFM		1,78	0,19	3,23	OOH	0,86/1,03**
RuO ₂ :TiO ₂		1,58	0,07	2,87	OOH	0,70
RuO ₂ :Nb _{0,5} Ti _{0,5} O ₂		1,27	−0,03	2,67	OOH	0,97
RuO ₂ :Nb _{1/3} Ti _{2/3} O ₂		1,25	−0,03	2,67	OOH	0,99
IrO ₂		1,41	−0,45	2,36	O ₂ (OOH)	0,60
IrO ₂ :TiO ₂		1,46	−0,34	2,36	O ₂ (OOH)	0,60
IrO ₂ :Nb _{0,5} Ti _{0,5} O ₂		1,49	−0,28	2,47	OOH	0,56
IrO ₂ :Nb _{1/3} Ti _{2/3} O ₂		1,52	−0,22	2,52	OOH	0,58
IrO ₂ :Ir _{1/3} Ti _{2/3} O ₂		1,31	−0,52	2,80	OOH	1,07
Ir _{0,5} Ti _{0,5} O ₂		3,55	0,56	3,79	O	1,14
RhO ₂		2,61	0,46	2,68	O	0,31
RhO ₂ :Nb _{1/3} Ti _{2/3} O ₂		2,27	0,42	2,65	O ₂	0,31
- ε = 78, 4 (Wasser)		2,34	0,47	2,72	O ₂	0,23
- ε = 24, 5 (Ethanol)		2,33	0,46	2,71	O ₂	0,24
TaO ₂ :Nb _{1/3} Ti _{2/3} O ₂		−0,68	−1,33	2,25	OOH	2,37
Nb _{1/3} Ir _{1/12} Ti _{7/12} O ₂	5c-Ti	0,44	−0,52	2,50	OOH	1,50
	5c-Nb	−0,30	−0,85	2,43	OOH	2,16
	5c-Ir	1,52	−0,37	2,43	O ₂	0,72

Die Adsorptionsenergien der Sauerstoffspezies sind in Tabelle 3.18 angegeben. Die Ergebnisse für reines TiO_2 -Rutil sind in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von García-Mota et al.,^[153] ungeachtet welche Dispersionskorrektur, D3(BJ)^[48,49] oder D4,^[44,52,53] verwendet wird. Aufgrund der kleinen Differenzen zwischen den zwei Dispersionskorrekturen wurde nur D3(BJ) für die anderen Systeme

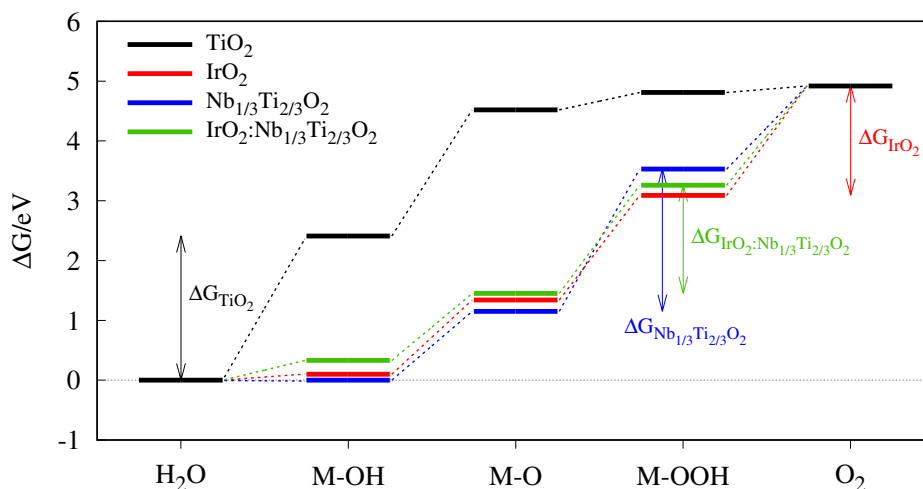


Abbildung 3.20: Reaktionsdiagramm von TiO_2 , IrO_2 , $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ und $\text{IrO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$. Grafik aus Gomer und Bredow,^[147] veröffentlicht unter der CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. TiO_2 und IrO_2 mit 900 eV berechnet. Maximales ΔG eingezeichnet.

angewendet, da D4 nicht über den gesamten Untersuchungszeitraum zur Verfügung stand.

Im Reaktionsdiagramm in Abbildung 3.20 besitzt reines TiO_2 deutlich andere freie Gibbs-Energien der Adsorption im Vergleich zu den anderen Systemen. Die Energiedifferenzen der Reaktionsschritte sind bei weitem nicht gleichwertig, was bei einem idealen OER-Katalysator der Fall sein sollte, vergleiche Abbildung 3.15. In dieser Arbeit ist die Bildung von M–OH der PDS. In anderen theoretischen Arbeiten mit dem *revised* Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE)-Funktional ist der PDS von reinem Rutil die Bildung von M–O.^[153] Zwar ist der PDS nicht derselbe, aber die Adsorptionsenergien sind ähnlich. Die resultierende Überspannung von 1,18 V ist auch ähnlich zu 1,30 V.^[153] Berechnungen mit der D4-Dispersionskorrektur^[52,53] wurden für reines TiO_2 ausgeführt. Die Verwendung der D4-Korrektur^[52,53] führt zu leicht größeren Adsorptionsenergien im Vergleich zu D3(BJ),^[48,49] aber die Überspannung, die mit PBE-D3(BJ)-Frequenzen berechnet ist, ist sehr ähnlich. In anderen Arbeiten besitzt TiO_2 eine mit RPBE berechnete Überspannung von 1,19 V, was sehr ähnlich zu den Ergebnissen in dieser Arbeit ist, aber die Bildung von M–O ist dort der potenzialbestimmende Schritt.^[161] Andere Berechnungen von zwei verschiedenen Oberflächen-Terminierungen von TiO_2 mit RPBE ergeben im Einklang mit dieser Arbeit den ersten Reaktionsschritt, die Bildung von M–OH, als PDS.^[154]

Der *state-of-the-art* OER-Katalysator IrO_2 besitzt im Gegensatz dazu Reaktionsenergiedifferenzen näher zu $\Delta G_{\text{O}_2}^{\text{OER}}/4 = 1,23 \text{ eV}$. Dies führt zu einer viel kleineren Überspannung von 0,60 V. Die Differenz zwischen der Bildung von molekularem Sauerstoff und von M–OOH ist 0,07 eV für reines IrO_2 , sodass beide Schritte der PDS sein könnten. In guter Übereinstimmung mit dieser Arbeit zeigten vorherige RPBE-Rechnungen bei der sauerstoffbedeckten $\text{IrO}_2(110)$ -Oberfläche die Bildung von M–OOH als PDS und eine Überspannung von 0,56 V.^[161]

Reines RuO_2 lieferte höhere Adsorptionsenergien als IrO_2 und niedrigere als TiO_2 . Experimentell ist RuO_2 ein besserer OER-Katalysator als IrO_2 in saurem Medium, aber dessen Korrosionsempfindlichkeit ist stärker.^[16] Während der OER korrodiert RuO_2 zu RuO_4 .^[162] Die berechnete Überspannung von

reinem RuO_2 ist abhängig von den verwendeten thermischen Beiträgen, Entropiekorrekturen und Nullpunktsenergien. Wenn die thermischen Beiträge, Entropiekorrekturen und Nullpunktsenergien von den $\text{RuO}_2\text{:TiO}_2$ -Rechnungen verwendet werden, liegt es zwischen denen von $\text{RuO}_2\text{:TiO}_2$ und RuO_2 auf Nb-substituiertem Rutil, vergleiche Tabelle 3.18. Bei der Verwendung der $\text{ZPE} + E_T - TS$ von $\text{RuO}_2\text{:Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ ist die Überspannung nahe derer von RuO_2 auf Niob-substituiertem Rutil mit beiden Anteilen der Niob-Substitution. Die Überspannung von $\text{RuTi}_{15}\text{O}_{32}$ ^[153] ist zwischen 0,58 eV und 0,80 eV für die 5c- oder 6c-Substitution. In anderen Arbeiten hat RuO_2 den gleichen PDS wie in dieser Arbeit, aber die Überspannung ist mit 0,37 V niedriger.^[161] Experimentelle Isotopenmarkierung und differenzielle elektrochemische Massenspektrometrie zeigten die Teilnahme der Oxid-Lage auf RuO_2 und Ru an der Sauerstoffbildung.^[163] In der vorliegenden Arbeit beteiligt sich kein Gittersauerstoff an der OER, was der Grund sein könnte, warum die Aktivität mit einer Überspannung von $\approx 0,9\text{--}1,0$ V nicht so hoch wie erwartet ist. Andere Arbeiten schlagen das Gegenteil vor, dass die OER auf kristallinem RuO_2 ohne Gittersauerstoffaustausch stattfindet.^[139] Experimente mit RuO_2 und $\text{Ru}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ mit Isotopenmarkierung zeigen, dass die Teilnahme von Gittersauerstoff im Reaktionsmechanismus abhängig vom Potenzial ist. Dies passiert bei Potenzialen über 1,12 V.^[164] Für reines RuO_2 schlägt *operando synchrotron* Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie ein Ru–OOH-Zwischenprodukt vor.^[165] Die Geometrieoptimierungen von M–OOH in dieser Arbeit unterstützen diese These. Andere Arbeiten, einschließlich Experimente und DFT-Rechnungen schließen die Beteiligung des Gittersauerstoffs aus, aber schlagen die Bildung einer OO-Spezies auf Einkristall $\text{RuO}_2(110)$ vor, die von einer benachbarten OH-Gruppe stabilisiert wird.^[166]

RhO_2 liefert eine kleinere Überspannung als IrO_2 . Der hier berechnete Wert stimmt somit auch mit anderen theoretischen Studien überein.^[160] Es ist in dieser Arbeit eins der Materialien mit der höchsten theoretischen OER-Aktivität, ausgenommen der Rechnungen in einem Elektrolyten. Für die Sauerstoffreduktionsreaktion ist die Überspannung auf Metalloberflächen von Ir und Rh, abgesehen von den (Halb-)Edelmetallen Pt, Pd, Ag, Cu, am niedrigsten.^[151] Dies stimmt auch mit den Ergebnissen der Metalloxide in dieser Arbeit überein.

Reines IrO_2 und RhO_2 liefern beide gute Aktivitäten für die Sauerstoffentwicklungsreaktion. Beide Übergangsmetalle sind jedoch teuer und selten,^[17,167] sodass die reinen Metalloxide nicht die Antwort auf der Suche nach einem kostengünstigen Katalysator sind und die Substitution von weniger edlen Übergangsmetalloxiden als nächstes durchgeführt wurde.

Durch das Substituieren von Ti mit Nb in TiO_2 verringern sich alle Adsorptionsenergien im Vergleich zu TiO_2 , sowohl für $x = 1/3$ als auch für $x = 0,5$ in $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, vergleiche Tabelle 3.18. Dies ist für M–O am stärksten ausgeprägt und resultiert sogar in negativen Adsorptionsenergien für M–OH. Die berechneten Adsorptionsenergien sind ähnlich zu $\text{NbTi}_{15}\text{O}_{32}$.^[153] Eine Substitution mit 33 % Nb lieferte in dieser Arbeit größere Adsorptionsenergien als mit 50 %-Substitution und nähere Ergebnisse zu reinem TiO_2 . Mit der Substitution von Titan mit Niob in TiO_2 ist eine Verringerung der Überspannung von 1,18 V zu 1,15 V nur für $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$, aber nicht für $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ festgestellt worden. Ersteres verbessert die Überspannung, aber nicht im gleichen Ausmaß wie bei García-Mota et al.^[153] gefunden wurde. Diese Substitution allein reicht nicht für eine signifikante Verbesserung der OER-Aktivität. Der PDS von beiden Niob-Substitutionen in dieser Arbeit ist die Bildung von M–OOH. Dies ist auch der Fall für $\text{NbTi}_{15}\text{O}_{32}$ mit der Adsorption auf 5c-Nb.^[153] Wenn die Titanatome in reinem Rutil mit 50 % Niob substituiert werden, werden die Gibbs-Energien des Reaktionswegs ähnlicher zu denen von IrO_2 , siehe Abbildung 3.20.

Die Adsorptionsenergien von $\text{Ir}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ sind wie erwartet zwischen denen von reinem TiO_2 und

reinem IrO_2 . Hier besitzt $\text{Ir}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ eine kleinere Überspannung als TiO_2 und eine höhere verglichen zu IrO_2 . Das höhere Ir:Ti-Verhältnis verschlechtert die Überspannung im Vergleich zu derjenigen von IrO_2 , in Übereinstimmung mit vorherigen Ergebnissen von positiven Segregationsenergien von $\text{Ir}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Ir}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$.^[104] Im Gegensatz zu reinem TiO_2 und IrO_2 ist der PDS die Bildung von M–O.

Für die Adsorption auf dem Oxid $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ wurden unterschiedliche Adsorptionsstellen getestet, 5c-Ti, 5c-Nb und 5c-Ir. Abhängig von dem Metallatom, auf dem die Adsorption stattfindet, existieren beachtliche Unterschiede zwischen den Adsorptionsenergien, und folglich unterschiedliche katalytische Aktivitäten. Die Effekte von verschiedenen Übergangsmetallkationen als Adsorptionsstellen auf die Adsorptionsenergie zeigt Abbildung 3.21. In $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ können alle drei Übergangsmetalle als *coordinatively unsaturated site* (CUS) fungieren. Obwohl die Bildung von M–OOH ähnliche Energien liefert und die Energien von M–OH alle negativ sind, unterscheidet sich die Sauerstoffadsorption sehr stark. Für Niob ist die Sauerstoff- sowie die M–OH-Adsorptionsenergie negativ, ähnlich zu $\text{TaO}_2\text{:Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$. Für 5c-Ti ähnelt die Adsorptionsenergie derjenigen von 50 % Nb-substituiertem Rutil. Wenn die Adsorption auf Iridium stattfindet, sind die Adsorptionsenergien ähnlich zu reinem oder einer Monolage von IrO_2 . Wenn die Adsorption auf Titan oder Niob stattfindet, sind die ersten zwei Sauerstoff-Intermediate stabilisiert, wodurch die Energiedifferenzen vergrößert werden. Im Gegensatz dazu, wenn die Adsorption auf 5c-Ir stattfindet, sind die Energiedifferenzen viel kleiner, was zu einer besseren Überspannung führt, wie für Iridium auch erwartet. Die stabilste

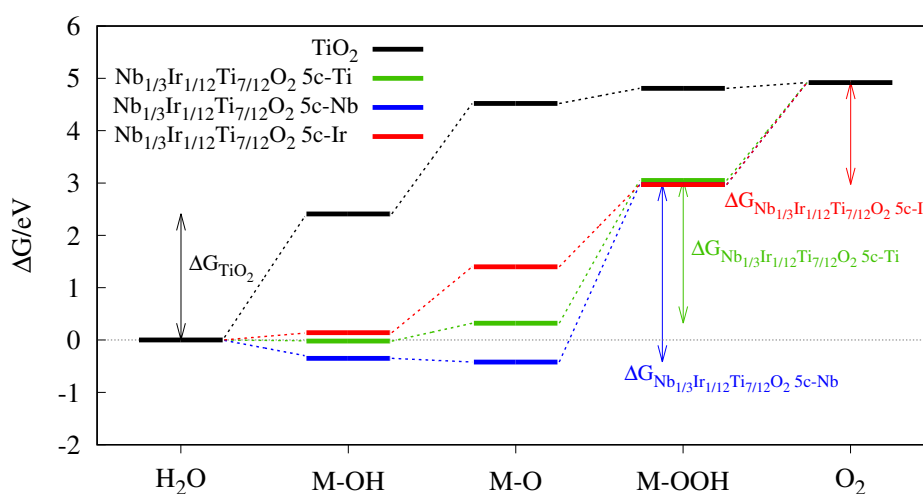


Abbildung 3.21: Reaktionsdiagramm von $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ mit verschiedenen Adsorptionsstellen (5c-Ti, 5c-Nb, 5c-Ir) im Vergleich zu TiO_2 . Grafik aus Gomer und Bredow,^[147] veröffentlicht unter der CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. TiO_2 mit 900 eV berechnet. Maximales ΔG eingezeichnet.

Oberfläche ist jedoch nicht diejenige mit Ir in der obersten Lage, sondern mit Ti und Nb, vergleiche Kapitel 3.2.8. Folglich sind die Strukturen mit höherer Aktivität thermodynamisch nicht die stabilsten. Für die stabilste Oberfläche entspräche die Aktivität derjenigen von 5c-Ti oder der von 5c-Nb, dadurch würde sich die Überspannung entweder nicht verbessern oder sogar verschlechtern im Vergleich zu

reinem TiO_2 . Die bevorzugte Adsorption auf Titan anstatt auf Niob stimmt auch mit den Oberflächenenergien der verschiedenen Metallkonfigurationen von $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ überein. Falls die Adsorption auf Ir stattfände, würde die Überspannung ähnlich zu der von anderen Ir-basierten Materialien sein. Abhängig von dem Metall, das als CUS fungiert, verändert sich die Überspannung und damit auch die Aktivität.

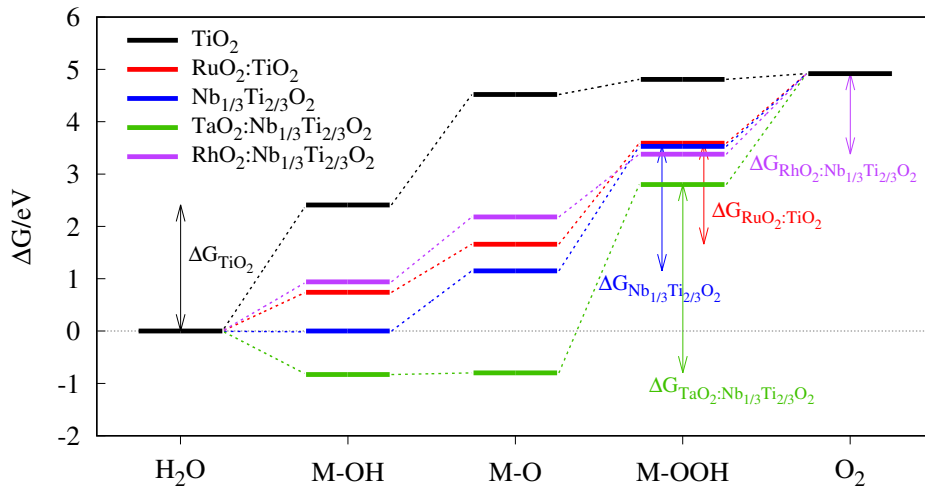


Abbildung 3.22: Reaktionsdiagramm von Strukturen mit Monolagen-Beschichtung im Vergleich zu deren Trägermaterial. Grafik aus Gomer und Bredow,^[147] veröffentlicht unter der CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. TiO_2 mit 900 eV berechnet. Maximales ΔG eingezeichnet.

Eine andere Möglichkeit ist die Begrenzung der teureren Edelmetalle auf nur die obersten Lagen der Oberfläche, sodass deren Anteil verringert werden kann.

Mit RuO_2 als Monolagen-Beschichtung auf TiO_2 besitzt der Katalysator durch die Stabilisierung des Trägermaterials sogar eine niedrigere Überspannung als bei reinem RuO_2 , siehe Tabelle 3.18. Unabhängig von der verwendeten Korrekturen $\text{ZPE} + E_T - TS$ ist der potenzialbestimmende Schritt für alle Materialien mit RuO_2 als Beschichtung auf der Oberfläche die Bildung von $\text{M}-\text{OOH}$. Für Modelle mit einer RuO_2 -Monolage auf $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ und $\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ wurden ähnliche Adsorptionsenergien erhalten, 1,25 eV/1,27 eV für $\text{M}-\text{O}$, -0,03 eV für $\text{M}-\text{OH}$ und 2,67 eV für $\text{M}-\text{OOH}$. Eine RuO_2 -Monolage auf reinem TiO_2 resultiert jedoch in größeren Adsorptionsenergien von 1,58 eV für $\text{M}-\text{O}$, 0,07 eV für $\text{M}-\text{OH}$ und 2,87 eV für $\text{M}-\text{OOH}$. Verglichen mit $\text{RuTi}_{15}\text{O}_{32}$ (5c-Ru CUS(Ru))^[153] sind die Adsorptionsenergien aller Intermediate in dieser Arbeit signifikant kleiner.

Alle Materialien mit IrO_2 -Monolagen und reines IrO_2 lieferten negative Adsorptionsenergien für $\text{M}-\text{OH}$. Im Vergleich zu $\text{IrTi}_{15}\text{O}_{32}$ (5c-Ir CUS(Ir))^[153] ist die Adsorptionsenergie von $\text{M}-\text{O}$ ähnlich zu reinem IrO_2 , $\text{IrO}_2:\text{TiO}_2$ und IrO_2 auf substituiertem Rutil im Gegensatz zu den anderen zwei Ir-basierten Materialien mit Iridium substituierten Rutil als Trägermaterial. Für $\text{M}-\text{OOH}$ sind in dieser Arbeit alle Adsorptionsenergien höher im Vergleich zur theoretischen Referenz. Der PDS ist für alle IrO_2 -Beschichtungen die Bildung von $\text{M}-\text{OOH}$ bzw. für $\text{IrO}_2:\text{TiO}_2$ ist auch die Bildung von molekularem Sauerstoff eine Möglichkeit, da die Differenz zwischen beiden Energiedifferenzen nur 0,13 eV beträgt. Wenn IrO_2 nur als Monolage mit einem anderen Träger-Oxid verwendet wird, sind die Überspannungen

$\approx 0,6$ V und damit ähnlich derjenigen von reinem IrO_2 , abgesehen von $\text{IrO}_2:\text{Ir}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$. Das ist in Übereinstimmung mit den positiven Segregationsenergien von $\text{Ir}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Ir}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, die theoretisch berechnet wurden, und der experimentell beobachteten Oberflächensegregation von Ir.^[104] Andere theoretische Berechnungen fanden auch Ir-substituiertes TiO_2 als instabil.^[153] $\text{M}-\text{O}$ ist zu stark stabilisiert und führt zur Erhöhung der Energie des PDS, der Bildung von $\text{M}-\text{OOH}$. Verglichen zu $\text{IrTi}_{15}\text{O}_{32}(5\text{c-Ir})$ ^[153] sind die Überspannungen ähnlich und die $\text{M}-\text{OOH}$ -Bildung ist ebenso der PDS. Experimente zeigten bei IrO_2 -Nanopartikel auf $\text{Nb}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$ -Pulver eine verbesserte Stabilität im Vergleich zu IrO_2 ohne Trägermaterial. Wenn die Beladung der IrO_2 -Nanopartikel unter 26 wt% ist, kann jedoch kein kontinuierlicher Leitungspfad gebildet werden.^[168] Für Ir/TiO_x tragen experimentell mit über 25 wt% Ir alle verfügbaren Ir-Adsorptionsstellen gleichmäßig zur OER bei.^[26]

Die größte Differenz zwischen den Adsorptionsenergien von RhO_2 und $\text{RhO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ ist die Sauerstoffadsorption, welche auch der potenzialbestimmende Schritt für reines RhO_2 ist, im Gegensatz zu der Bildung vom Sauerstoffmolekül für $\text{RhO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$. Die anderen Adsorptionsenergien ähneln sich sehr und zwischen den resultierenden Überspannungen besteht kein signifikanter Unterschied.

Die Adsorption auf Iridium, unabhängig davon, ob auf reinem IrO_2 , als Monolage oder als CUS von $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$, ergibt gute und die Adsorption auf Rhodium beim reinem Edelmetalloxid und bei dessen Beschichtung noch bessere Werte für äquidistante Energiedifferenzen der Reaktion. Dies führt zu einer verbesserten OER-Aktivität.

Wenn nicht nur die Adsorptionsenergie von $\text{M}-\text{OH}$, sondern auch diejenige von $\text{M}-\text{O}$ negativ ist, ist die resultierende Überspannung hoch und besitzt einen Wert von über 2 eV, wie für $\text{TaO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ und $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ mit 5c-Nb zu sehen ist, vergleiche Tabelle 3.18. $\text{TaO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ lieferte die höchste Überspannung in dieser Arbeit aufgrund der negativen Adsorptionsenergie für $\text{M}-\text{O}$ und der großen Differenz zu $\text{M}-\text{OOH}$.

Abbildung 3.22 veranschaulicht den Effekt der Addition einer Monolage auf TiO_2 oder $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ auf die Adsorptionsenergie. Beim Hinzufügen einer RuO_2 -Monolage auf TiO_2 (oder Nb-substituiertes TiO_2 in Tabelle 3.18) fallen die Adsorptionsenergien stark im Vergleich zu reinem Rutil. RhO_2 auf 50 % Niob-substituiertem Rutil führt zu Adsorptionsenergien, die ähnlichere Abstände zueinander besitzen. Im Gegensatz dazu überstabilisieren TaO_2 -Monolagen die Adsorption von $\text{M}-\text{OH}$ und $\text{M}-\text{O}$, was zu großen Energiedifferenzen und damit zu einer großen Überspannung verglichen zu reinem TiO_2 führt. Wie aus Abbildung 3.22 and Tabelle 3.18 ersichtlich ist, ist es auch die größte Überspannung in dieser Arbeit. Ein Grund dafür könnte sein, dass unter den Tantaloxiden nur Ta_2O_5 die Gleichgewichtsphase darstellt und TaO_2 metastabil ist.^[169]

Die niedrigste Überspannung von den betrachteten Systemen ist für RhO_2 (0,31 V) und $\text{RhO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ (0,31 V bzw. 0,23 V/0,24 V mit unterschiedlichen relativen Dielektrizitätskonstanten in Kapitel 3.3.6) berechnet worden, und ist damit sogar niedriger als diejenige von reinem IrO_2 (0,60 V). Rhodium ist ebenso wie Iridium ein seltenes^[17] und teures Element.^[167] Jedoch ist die Aktivität deutlich höher, sodass der Rh-Anteil auch verringert werden und trotzdem die Aktivität von Ir erreicht bzw. überstiegen werden könnte.

Für die Strukturen mit der niedrigsten Überspannung, RhO_2 und $\text{RhO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$, wurden von Thomas Bredow auch *first-principles* Molekulardynamiksimulationen durchgeführt,^[147] um die kinetische Stabilität auszuwerten. Für diese Berechnungen wurde das in VASP implementierte *machine-learning potential*^[170] verwendet. Um Rechenaufwand zu reduzieren, wurde eine niedrigere *cutoff*-Energie, 400 eV, verwendet. Die Simulation wurde bei 300 und 600 K für 100 ps mit einem Zeitschritt von 1 fs ausgeführt. Bei den Strukturen fand keine Rekonstruktion statt, was auf kinetische

Stabilität hinweist. Konsistent mit vorherigen Studien^[104] ist die Aufnahme von Nb in den Bulk und die Oberflächensegregation von Rh. Ersteres ist vorteilhaft für eine ausreichend hohe Leitfähigkeit und damit für die OER-Aktivität.^[119]

3.3.6 Lösungsmittelleffekte

Die OER findet auf einer Oberfläche in einem Elektrolyten statt. Methoden zur Evaluierung der Lösungsmittelleffekte können in zwei Arten unterschieden werden, in diejenigen, die die einzelnen Lösungsmittelmoleküle explizit behandeln oder diejenigen, die das Lösungsmittel als kontinuierliches Medium betrachten.^[33] Die explizite theoretische Behandlung einer Festkörper/Flüssigkeit-Grenze ist wünschenswert, jedoch sehr anspruchsvoll aufgrund der großen Anzahl an Teilchen, vielen Freiheitsgraden und langen Rechenzeiten in Molekulardynamiksimulationen. Im Gegensatz dazu betrachten Kontinuum-Modelle das Lösungsmittel als ein einheitliches polarisierbares Medium mit einer Dielektrizitätskonstante ϵ und dem gelösten Stoff M, der sich in einem entsprechend geformten Loch im Medium befindet.^[33] In der vorliegenden Arbeit wurde daher mithilfe des Softwarepakets VASPsol^[77–79] ein solches implizites Solvationsmodell als eine Näherung für eine realistischere Simulation verwendet, siehe Kapitel 2.9. Zwei Dielektrizitätskonstanten wurden verwendet, welche Wasser^[171] und Ethanol^[172] entsprechen, exemplarisch für das $\text{RhO}_2\text{:Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ -Oberflächenmodell, vergleiche Tabelle 3.18.

Durch die Anwendung eines Solvationsmodelles in der Oberflächenrechnung von $\text{RhO}_2\text{:Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ ist die Überspannung leicht verringert. Dies stimmt mit früheren theoretischen Arbeiten überein, in denen auch nur ein kleiner Effekt durch das Lösungsmittel auf RuO_2 gefunden wurde.^[161]

Auch wenn die Verwendung des impliziten Solvationsmodelles zu leicht niedrigeren Überspannungen führt, sind die Unterschiede im Vergleich zu den Vakuumrechnungen geringfügig und wurden deshalb für die anderen Systeme ausgelassen, um Rechenzeit zu sparen.

3.3.7 Vulkan-Plot

In Abbildung 3.23 ist die negative Überspannung gegen $\Delta G_{\text{M-O}} - \Delta G_{\text{M-OH}}$ aufgetragen^[153,160] und resultiert in einem Vulkan-Plot. RhO_2 und $\text{RhO}_2\text{:Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ sind nahe der Spitze. IrO_2 und $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ mit Iridium an der 5c-Position befinden sich im Bereich ähnlicher Gibbs-Energiedifferenzen und zeigen vergleichbare OER-Aktivitäten. Reines TiO_2 ist die einzige von den untersuchten Strukturen, die auf der rechten Seite des Plottes auftaucht, ähnlich zu vorheriger Arbeit.^[160] TiO_2 bindet M–OH zu schwach, weshalb die M–OH-Bildung der PDS ist, vergleiche Tabelle 3.18. Alle anderen Strukturen sind auf der linken Seite des Maximums. Alle Katalysatoren auf der linken Seite weisen eine starke Bindung zu O auf. All diese Strukturen, ausgenommen die Iridium-basierten, überstabilisieren M–O, sodass der nächste Reaktionsschritt, die Bildung von M–OOH, verzögert wird und zum PDS wird. Die Bildung von O_2 und diejenige von M–OOH sind ähnlich anspruchsvoll bei IrO_2 . IrO_2 ist nahe der Spitze mit ähnlichen $\Delta G_{\text{M-O}} - \Delta G_{\text{M-OH}}$ -Werten zu $\text{RhO}_2\text{:Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$. Letzteres hat die Bildung von O_2 als PDS.

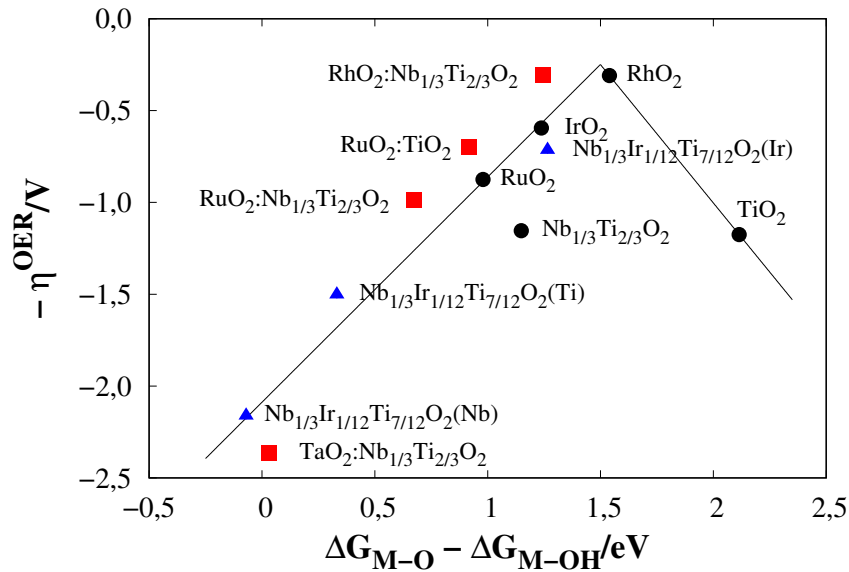


Abbildung 3.23: Vulkanplot von ausgewählten Strukturen. ●: MO_2 , ■: Monolagen, ▲: $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2(5\text{c-M})$. Grafik aus Gomer und Bredow,^[147] veröffentlicht unter der CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. TiO_2 und IrO_2 mit 900 eV berechnet.

3.3.8 Bader-Ladungen und Bandstrukturen

Zur weiteren Analyse der OER-Aktivität wurde eine Bader-Ladungsanalyse durchgeführt und Bandstrukturen wurden berechnet. Die Bader-Ladungen wurden mit der Bader-Ladungsanalyse der Henkelman-Gruppe berechnet.^[81,83,84,173–175] Für die Bandstrukturberechnung wurde die VASP2WANNIER90-Schnittstelle^[176] verwendet, und die Bandstrukturen wurden mit xmGrace^[106] dargestellt. SeeK-path von Materials Cloud^[177] wurde verwendet, um den k -Punkte-Pfad für die Oberflächen in dieser Arbeit zu definieren.

Bader-Ladungen von ausgewählten Strukturen sind in Tabelle 3.19 aufgelistet. In TiO_2 bzw. $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ besitzen Ti und Nb Ladungen zwischen 2,5 und 2,6 e . Ru hat als RuO_2 -Monolage eine kleinere Ladung von 2,0 oder 1,8 e . Iridium besitzt ebenso eine Ladung von 2,0 e . Die besten Katalysatoren, die in dieser Arbeit gefunden wurden, sind RhO_2 und $\text{RhO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ und besitzen die kleinste Bader-Ladung von 1,8 oder sogar 1,6 e am Metall. Die Struktur mit der größten Überspannung, mit TaO_2 als Monolage, besitzt die höchste Bader-Ladung von 4,1 e am Tantal. Die Bader-Ladungen von Sauerstoff sind alle in derselben Größenordnung von etwa $-1,2 e$, wobei bei IrO_2 und RhO_2 die kleinste negative Ladung auftritt. Für $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ besitzt die Konfiguration mit Iridium an der 5c-Position eine kleinere Bader-Ladung von 1,4 e für Iridium im Vergleich zu 1,7 e für 5c-Ti, 5c-Nb. Die besten OER-Katalysatoren in dieser Arbeit weisen die niedrigsten Bader-Ladungen auf, vergleiche Abbildung 3.24. Dabei ist die Überspannung gegen die Bader-Ladung des Metalls, auf dem die Adsorption stattfindet, aufgetragen. Für $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2(5\text{c-Ti}, 5\text{c-Nb})$ sind die Überspannungen mit der Adsorption auf Titan und Niob einzeln mit der jeweiligen Bader-Ladung des Metalls dargestellt. Um einen tieferen Einblick in die elektronischen Eigenschaften zu erhalten, wurden Bandstrukturen

Tabelle 3.19: Berechnete mittlere atomare Bader-Ladungen in e . Werte aus Gomer und Bredow,^[147] veröffentlicht unter der CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. TiO_2 und IrO_2 mit 900 eV berechnet.

	Ti	M	Monolagen-M	$\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ -Nb	$\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ -Ir	O
TiO_2	2,6	-	-	-	-	-1,3
$\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	2,5	2,6	-	-	-	-1,3
$\text{RuO}_2:\text{TiO}_2$	2,6	-	2,0	-	-	-1,2
$\text{RuO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	2,6	2,6	1,8	-	-	-1,2
IrO_2	-	2,0	-	-	-	-1,0
RhO_2	-	1,8	-	-	-	-0,9
$\text{RhO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	2,6	2,6	1,6	-	-	-1,2
$\text{TaO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	2,5	2,5	4,1	-	-	-1,4
$\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$						
-5c-Ti, 5c-Nb	2,5	-	-	2,6	1,7	-1,2
-5c-Ir	2,5	-	-	2,6	1,4	-1,2

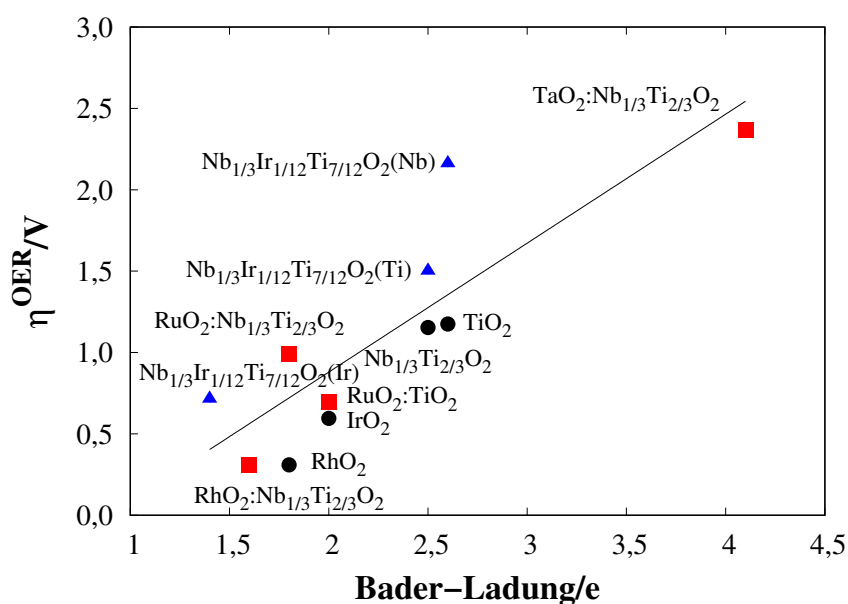


Abbildung 3.24: Bader-Ladungen des CUS-Metalls von ausgewählten Strukturen. ●: MO_2 , ■: Monolagen, ▲: $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2(5c\text{-M})$.

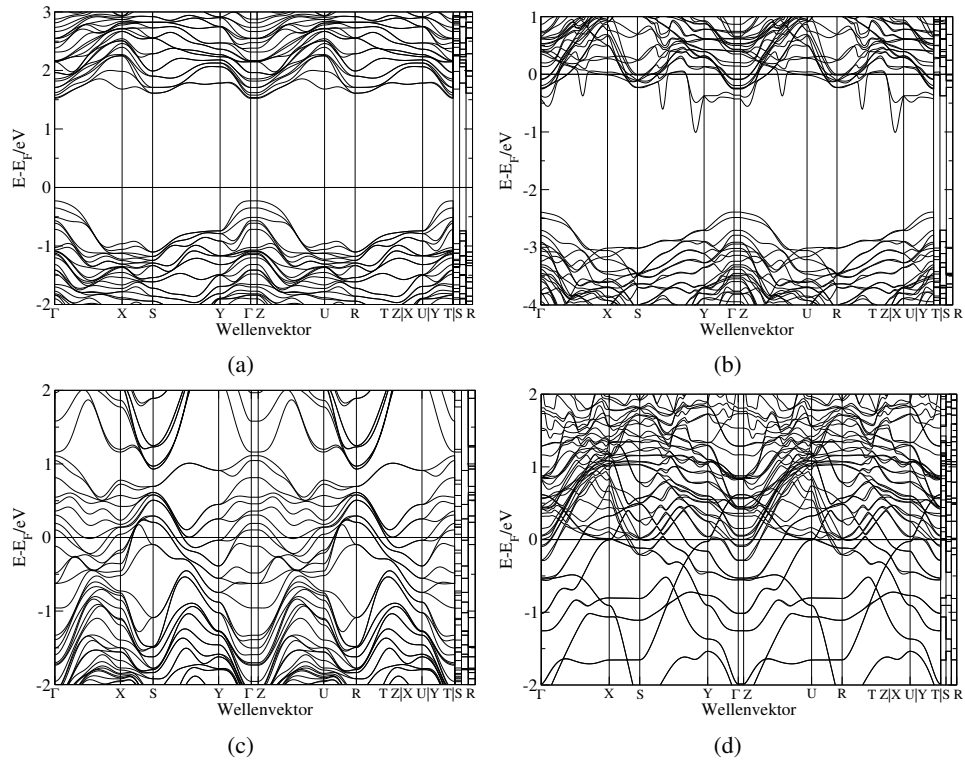


Abbildung 3.25: Bandstrukturen von (a) TiO_2 , (b) $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$, (c) IrO_2 , (d) $\text{RhO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$. Grafiken aus Gomer und Bredow,^[147] veröffentlicht unter der CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. TiO_2 und IrO_2 mit 900 eV berechnet.

berechnet, von denen ausgewählte in Abbildung 3.25 dargestellt sind. Von den Bandenergien wird die jeweilige Fermi-Energie E_F subtrahiert und der Wellenvektor verläuft entlang des Standard- k -Punktepades für die Symmetrie der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche, die mit SeeK-path^[177] erhalten wurde. Reines TiO_2 zeigt eine typische Halbleiter-Bandstruktur, bei der die Fermi-Energie von keinen Bändern durchschnitten wird. Im Vergleich zu den experimentellen Werten von 3,3 eV^[178] oder 3,6 eV^[179] ist die Bandlücke zu klein, da keine Hybridfunktionale verwendet wurden. Diese Einschränkung ist bekannt und steht nicht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Hier steht die Analyse der qualitativen Trends zwischen verschiedenen Strukturen im Vordergrund. Die Bandstrukturen aller anderen untersuchten Strukturen zeigen metallisches Verhalten mit Bändern, die die Fermi-Energie kreuzen. Von $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ über IrO_2 zu $\text{RhO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ nimmt die Anzahl der Bänder zu, die das Fermi-Niveau schneiden. Gleichzeitig erscheinen mehr flache Bänder in der Nähe der Fermi-Energie und an den Symmetriepunkten, wie z.B. am Γ -Punkt. Es wurde beobachtet, dass Leitfähigkeit und OER-Aktivität korrelieren.^[26] Die flachen Bänder können auf eine Erhöhung der Leitfähigkeit hinweisen und passen mit den Ergebnissen der höheren OER-Aktivität aus der berechneten Überspannung überein.

Die Bandstrukturen von $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ sind in Abbildung 3.26 dargestellt. Der k -Punktepfad unterscheidet sich aufgrund der Symmetrie zu den vorher genannten Bandstrukturen, weshalb diese nicht direkt miteinander vergleichbar sind. Die Bandstrukturen von $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ mit 5c-Nb/Ti und 5c-Ir sind ähnlich, jedoch besitzt die Bandstruktur mit 5c-Ir als Adsorptionsstelle mehr flache Bänder in der Nähe des Fermi-Niveaus, beim Γ -Punkt und anderen Symmetriepunkten. Die bessere

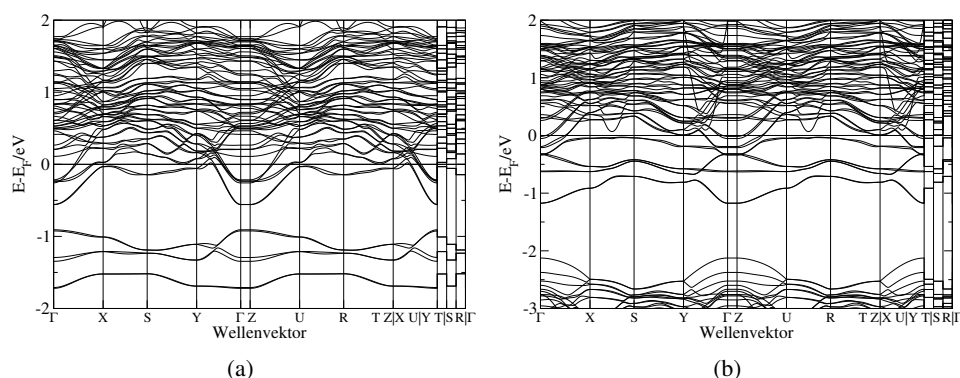


Abbildung 3.26: Bandstrukturen von $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ mit (a) 5c-Nb/Ti und (b) 5c-Ir.

Überspannung von 5c-Ir passt mit diesen Ergebnissen zusammen.

3.3.9 Schlussfolgerung

In diesem Kapitel wurde die OER auf verschiedenen Rutil-basierten Materialien analysiert, dabei wurde auf unterschiedliche Reaktionswege mit und ohne Anwesenheit eines M–OOH-Intermediates eingegangen. Es wird angenommen, dass die Adsorption auf der (110)-Oberfläche mit der thermodynamisch stabilsten Metallkonfiguration stattfindet. Die Überspannung wird mit Gibbs-Adsorptionsenergien von den Intermediaten M–O, M–OH und M–OOH genähert.

Reines Rutil weist eine geringe Aktivität aufgrund von entsprechend hohen Adsorptionsenergien auf. Durch die Substitution mit 50 % Niob werden die Adsorptionsenergien stark reduziert. Die angestrebten niedrigen Überspannungen werden jedoch nicht erreicht. Um die Aktivität zu verbessern, wird hier die Substitution mit Niob und das Hinzufügen von Monolagen von IrO_2 oder RhO_2 auf reinem und substituiertem Rutil als Strategie vorgeschlagen.

Die Iridium-basierten Strukturen, entweder als reiner *state-of-the-art*-Katalysator IrO_2 oder als Monolagen auf TiO_2 und Niob-substituiertem Rutil, haben sehr ähnliche Überspannungen. Auch wenn keine Verbesserung der Aktivität erreicht werden kann, wird der Iridium-Anteil bei Verwendung der Monolagen ohne die Erhöhung der Überspannung drastisch reduziert.

RuO_2 hat eine kleinere Überspannung als Monolage auf TiO_2 -Rutil im Vergleich zu reinem RuO_2 , sodass der Edelmetall-Gehalt auch hier verringert und gleichzeitig die OER-Aktivität erhöht werden kann.

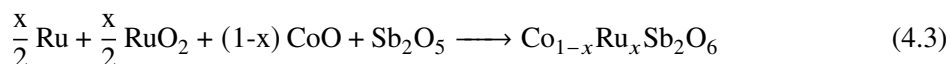
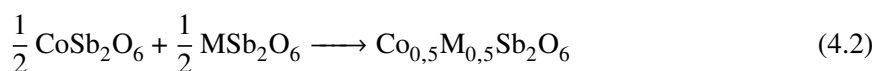
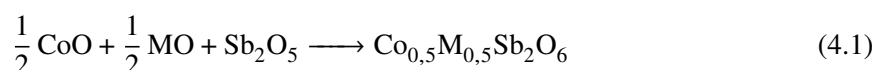
Durch Steuerung, welches Übergangsmetall als die koordinativ ungesättigte Adsorptionsstelle fungiert, kann die Aktivität angepasst werden. Dies wurde für $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ gezeigt.

Zusammenfassend wurden zwei vielversprechende Alternativen zu reinem IrO_2 mit kleineren Überspannungen und somit besseren elektrokatalytischen Eigenschaften in dieser Arbeit identifiziert. Diese Strukturen mit den tiefsten Überspannungen sind RhO_2 und $\text{RhO}_2\text{:Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$. Bandstruktur von Letzterem zeigt mehr Bänder, die das Fermi-Level kreuzen, als bei IrO_2 , was bessere elektrische Leitfähigkeit und damit erhöhte OER-Aktivität verspricht. Die andere Alternative zu reinem IrO_2 ist die Verwendung von IrO_2 nur als Monolage auf einem anderen Trägermaterial, wie zum Beispiel 33 %- oder 50 %-Niob-substituiertem Rutil.

Tri-Rutil

In diesem Kapitel wird Tri-Rutil, eine Variante der Rutil-Überstrukturen, als ein weiterer möglicher Katalysator für die OER behandelt. In quantenchemischen Studien von ternären und quartären Oxiden^[136] wurde die OER-Aktivität mit der Überspannung des AEM und den zugehörigen Reaktionsintermediaten M–O, M–OH und M–OOH berechnet. Als eine der vielversprechendsten Verbindungen mit hoher OER-Aktivität wurde $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ identifiziert, auch als CoSb_2O_6 bezeichnet. Diese Tri-Rutil-Struktur ist säurestabil und kann in der sauren OER als Katalysator verwendet werden.^[180] Auch die dort berechnete Bandlücke von 0,92 eV ist ein guter Startpunkt für einen Katalysator.

Verschiedene Mischoxide der Form $\text{Co}_{0,5}\text{M}_{0,5}(\text{SbO}_3)_2$ mit M = Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ru wurden in theoretischen Berechnungen im Rahmen des Verbundprojekts ATO-KAT als mögliche Trägermaterialien betrachtet. Die thermodynamische Stabilität von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ mit Ruthenium und Eisen ergab erfolgversprechende Ergebnisse für mögliche Mischoxide. Für $\text{Co}_{0,5}\text{M}_{0,5}\text{Sb}_2\text{O}_6$ mit M = Mn, Fe, Ni, Cu, Zn ergeben sich nur für die Verbindung mit Eisen negative Reaktionsenergien nach Gleichungen 4.1 und 4.2. Für die Substitution mit Ruthenium ergeben die Substitutionen mit 25 und 50 % die stabilsten Strukturen nach Gleichung 4.3.^[181]



Zusätzliche Substitution mit Ruthenium und Eisen führte bei den daraus resultierenden Verbindungen $\text{Ru}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{SbO}_3)_2$ und $\text{Fe}_{0,25}\text{Ru}_{0,25}\text{Co}_{0,5}(\text{SbO}_3)_2$ zu einer Erhöhung der berechneten elektrischen Leitfähigkeit um zwei bzw. drei Größenordnungen im Vergleich zum halbleitenden $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$.^[148] Die Stabilität in saurer Umgebung und die erhöhte Leitfähigkeit durch die Substitution von Kobalt in $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ ist ein guter Startpunkt für einen möglichen Katalysator der OER.

Um die Eignung von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ und seinen substituierten Verbindungen besser bewerten zu können, werden in den folgenden Unterkapiteln die Oberflächen auf Stabilität und die Adsorptionen auf der stabilsten Oberfläche untersucht.

4.1 Rechentechnische Details

Die Rechnungen wurden mit VASP, Version 6.1.2-6.2.1, mit folgenden PAW-Sätzen berechnet: Co 02Aug2007 (9 VE), Ru 04Feb2005 (8 VE), Fe 06Sep2000 (8 VE), Sb 06Sep2000 (5 VE), O 08Apr2002 (6 VE), H 15Jun2001 (1 VE).

Die meisten Einstellungen wurden für bessere Vergleichbarkeit aus den vorherigen Kapiteln übernommen. Es wurde PBE-D4 verwendet und die *cutoff*-Energie wurde auf 900 eV gesetzt; nur bei Rechnungen, die beim SCF nicht konvergierten, wurde ein niedrigerer Wert von 600 eV eingesetzt. Um die 25-50 %ige Substitution im späteren Verlauf zu gewährleisten, wurden $2 \times 2 \times 1$ -Superzellen konstruiert, und diese auch für die nicht substituierte Variante für Vergleichbarkeit übernommen. Für die $2 \times 2 \times 1$ -Superzellen wurden die MP-Gitter beim Festkörper auf $4 \times 4 \times 2$ gesetzt. Für die Konvergenzkriterien wurden die Standardwerte 10^{-4} eV für den elektronisch selbstkonsistenten Zyklus und 10^{-3} eV $\text{\AA}^{-1}$ für die Strukturoptimierung verwendet. Verbindungen mit Kobalt wurden spinpolarisiert angesetzt, da der Grundzustand in der Literatur für $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ als antiferromagnetisch beschrieben wird.^[182] Für die 50 %ige Substitution wurde eine Position der $2a$ -Wyckoff-Position von Kobalt im Festkörper mit Ruthenium substituiert und für einen antiferromagnetischen Zustand als $2 \times 2 \times 1$ -Superzelle berechnet. Um zur 25 %igen Substitution mit Ru zu gelangen, wurden zwei Ru-Atome entweder mit Kobalt ersetzt, um bei $\text{Co}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$ zu landen, oder mit Eisen für $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$, vergleiche Abbildung 4.1.

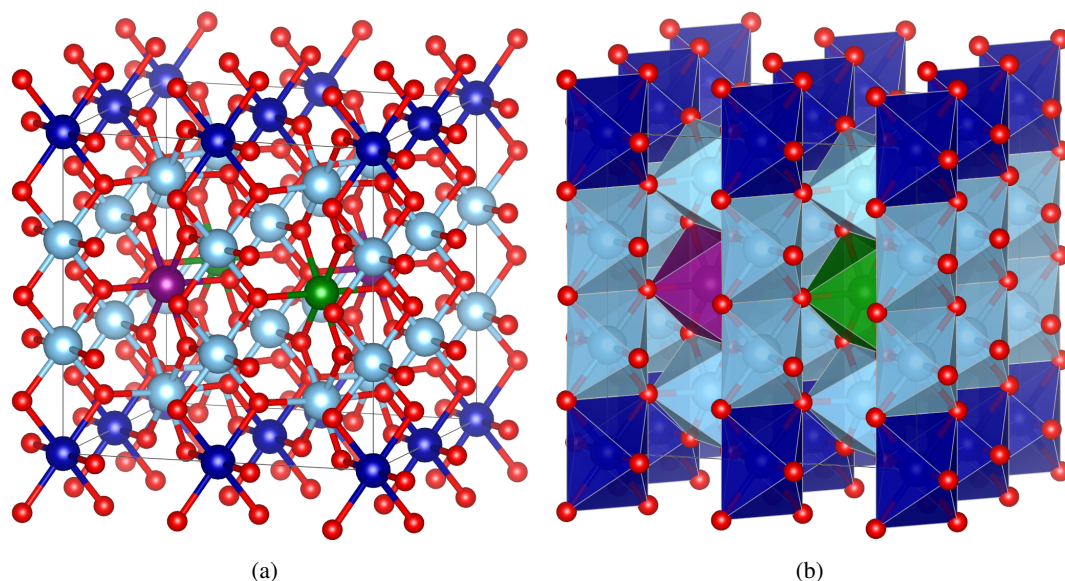


Abbildung 4.1: (a) $2 \times 2 \times 1$ -Superzelle von $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$ und (b) die oktaedrische Umgebung der Metallatome. Co als dunkelblaue, Sb als hellblaue, Ru als lilafarbene, Fe als grüne und O als rote Kugeln.

Wenn die optimierten Gitterparameter des Bulks aufgrund der Symmetrierniedrigung einen γ -Winkel ungleich 90° ergaben, wurde dieser Winkel bei der Konstruktion der Oberflächen auf 90° genähert und die optimierten Bulk-Gitterparameter verwendet, da Testrechnungen in den vorherigen Kapiteln keine große Abweichungen der Oberflächenenergien bei diesem Ansatz zeigten. Die MP-Gitter wurden für die (110)-Oberfläche auf $3 \times 2 \times 1$, für die (101)- 2×1 -Superzelle auf $3 \times 3 \times 1$, für (100) auf $3 \times 3 \times 1$ und für (001) auf $3 \times 3 \times 1$ gesetzt. Der Vakuum-Abstand wurde auf $12 \text{\AA}$ gesetzt. Für die

Oberflächen-Optimierungen wurde die Anzahl der Lagen auf 6 bei (110), (101), (100) und 12 bei (001) gesetzt. Für die PDOS wurde die optimierte Struktur von der (110)-Facette verwendet. Die optimierte $2 \times 2 \times 1$ -Oberfläche mit antiferromagnetischen Zuständen auf Kobalt wurde mit einer *cutoff*-Energie von 900 eV ohne magnetisches Moment mit LOBSTER, v5.1.1,^[183–185] berechnet. Bei der Adsorption auf $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2(110)$ wurde die Anzahl der Lagen aufgrund der Rechenzeit auf vier reduziert.

4.2 Festkörper

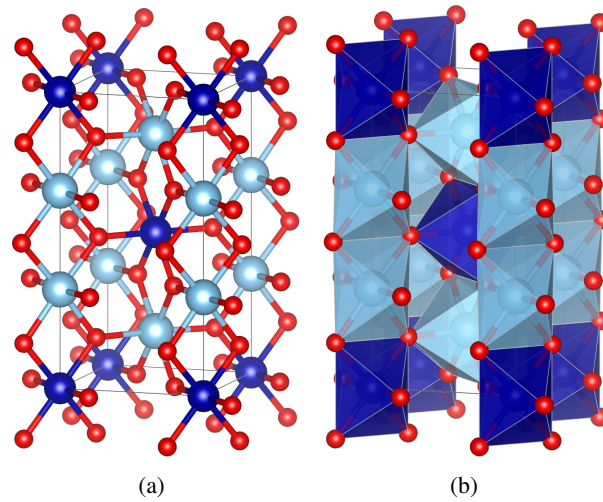


Abbildung 4.2: (a) Struktur von Tri-Rutil $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ und (b) die oktaedrische Umgebung der Metallatome. Co als dunkelblaue, Sb als hellblaue und O als rote Kugeln.

$\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $P4_2/mnm$.^[186] Die PUC in der *ball-and-stick*- und Polyeder-Darstellung ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.1: Mit 900 eV *cutoff*-Energie berechnete Gitterparameter von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ und dessen substituierten Verbindungen im Vergleich zum Experiment (Exp.). Berechnungen sind im antiferromagnetischen Zustand durchgeführt worden. $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ wurde als PUC und als Superzelle (SZ) optimiert.

	SZ	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\gamma / ^\circ$	$\Delta a / \%$	$\Delta c / \%$
$\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$	-	4,680	9,415	90	0,6	1,5
	$2 \times 2 \times 1$	4,681	9,424	90	0,7	1,6
Exp. ^[186]		4,6495(2)	9,2763(6)	90		
$\text{Co}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$	$2 \times 2 \times 1$	4,692	9,488	89,8		
$\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}(\text{SbO}_3)_2$	$2 \times 2 \times 1$	4,707	9,556	89,6		
$\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$	$2 \times 2 \times 1$	4,699	9,505	89,9		

In Tabelle 4.1 sind die berechneten Gitterparameter von reinem und substituiertem $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ aufgelistet. Die Gitterparameter von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ weichen von den experimentellen Werten^[186] um

weniger als 1 % für a und 1,6 % oder weniger für c ab. Bei der Optimierung der Superzelle wird der Gitterparameter c leicht vergrößert.

Bei der Substitution mit Ruthenium bzw. Ruthenium und Eisen ergeben alle Festkörper leichte Abweichungen von 90° beim γ -Winkel. Dieser wurde bei den Oberflächen mit 90° genähert. Da Ruthenium größer als Kobalt ist,^[17] resultiert die Substitution von Kobalt mit 50 % Ruthenium in leicht vergrößerten Gitterparametern a und c . Auch bei der Substitution mit 25 % Ru vergrößern sich c und a , letztere ähnelt dem berechneten Wert von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$. Auch der Gitterparameter a von $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$ ähnelt dem von reinem $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$, während c stark vergrößert ist.

Nach aktuellem Stand gibt es keine experimentellen Strukturdaten zu substituiertem $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$, die als Vergleiche hinzugezogen werden können. Die Veränderungen durch die Substitution folgen aufgrund der Atomradien jedoch erwarteten Trends.

4.3 Oberflächen

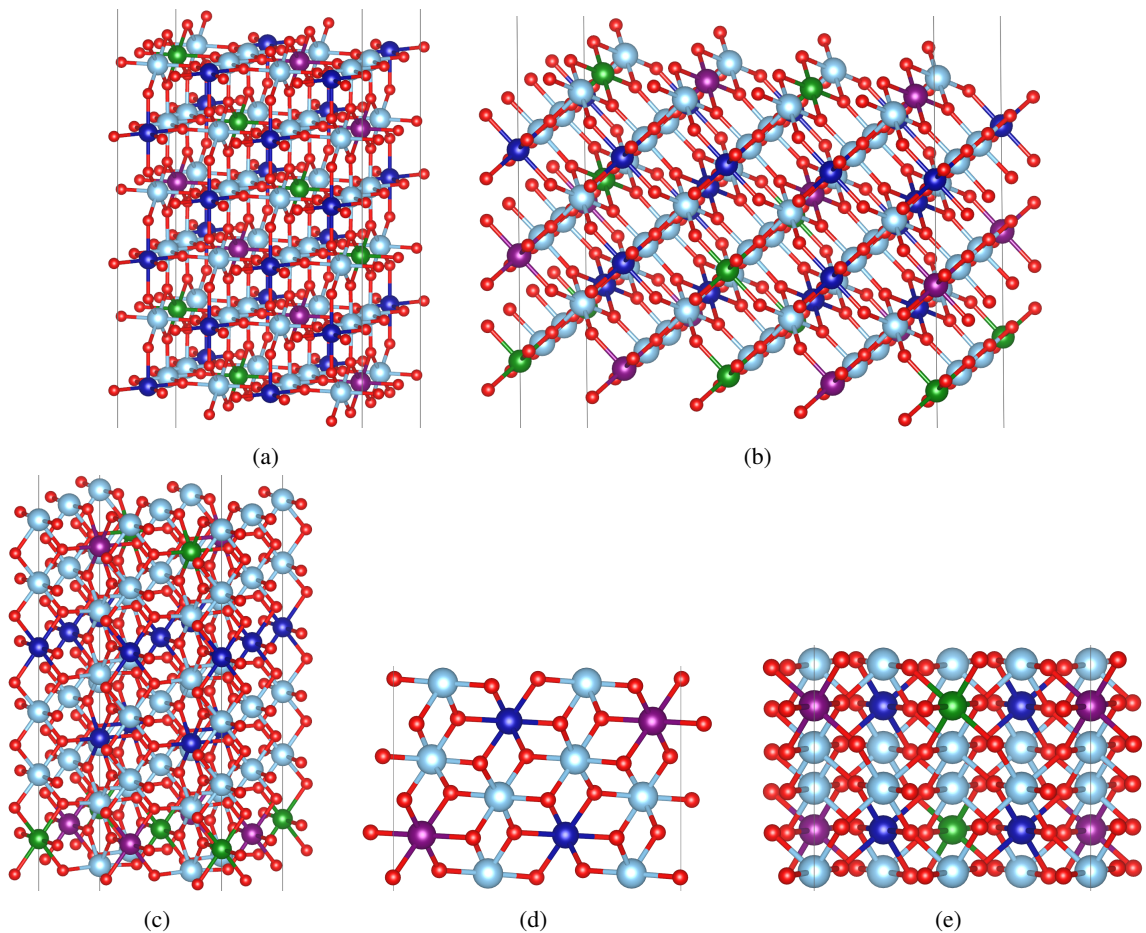


Abbildung 4.3: $2 \times 2 \times 1$ -Superzellen der $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$ -Oberflächen: (a) (110), (b) (100), (c) (001) und (101) in (d) x - und (e) y - Richtung. Co als dunkelblaue, Sb als hellblaue, Ru als lilafarbene, Fe als grüne und O als rote Kugeln.

Nach der Optimierung des Festkörpers wurden dessen optimierten Gitterparameter verwendet, um die Oberflächen zu konstruieren. Die Oberflächen (110), (100), (101) wurden aus 6 Lagen und (001) aus 12 Lagen konstruiert. Alle Oberflächen wurden mit Winkeln von 90° berechnet. Die Oberflächen (110), (100), (101) und (001) der substituierten Tri-Rutil-Struktur $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$ sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

Die Oberflächenenergien von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ in Tabelle 4.2 zeigen, dass die (110)-Oberfläche mit einer Oberflächenenergie E_S von $1,08 \text{ J m}^{-2}$ die stabilste ist. Danach folgen nach der energetischen Reihenfolge (100) und (101), während (001) mit $E_S = 1,75 \text{ J m}^{-2}$ die am wenigsten stabile Oberfläche von den hier untersuchten ist. Diese Reihenfolge stimmt mit den Ergebnissen vorheriger theoretischer Arbeiten überein.^[136]

Bei der Substitution mit 25 %, 50 % Ru oder 25 % Ru und 25 % Fe bleibt die (110)-Oberfläche energetisch mit $E_S = 0,84 \text{ J m}^{-2}$, $0,58 \text{ J m}^{-2}$ bzw. $0,75 \text{ J m}^{-2}$ die stabilste. Allerdings folgt die (001)-Oberfläche unmittelbar danach, anstatt als energetisch ungünstigste Oberfläche aufzutreten, vergleiche Tabelle 4.2. (100) ist bei allen Substitutionen die am wenigsten stabile, jedoch besitzt bei $\text{Co}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$ (101) fast dieselbe Oberflächenenergie mit $1,31 \text{ J m}^{-2}$ im Vergleich zu $1,32 \text{ J m}^{-2}$ für (100).

Tabelle 4.2: Oberflächenenergien E_S berechnet mit 900 eV (600 eV für $\text{Co}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$ (100), $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$ (100)) in J m^{-2} .

* SCF nicht konvergiert.

	(110)	(100)	(101)	(001)
$\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$	1,08	1,44	1,55	1,75
$\text{Co}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$	0,84*	1,32	1,31	1,21
$\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}(\text{SbO}_3)_2$	0,58	1,22	1,08	0,73
$\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$	0,75*	1,36*	1,22	0,99

Die Substitution zeigt bei allen untersuchten Systemen nicht nur eine Verkleinerung der Oberflächenenergie und damit eine Stabilisierung der (110)- sondern auch der (001)-Oberfläche, die aufgrund ihrer stärkeren Ungesättigtheit zur OER-Aktivität beitragen könnte. Die energetische Reihenfolge hat sich zwar durch die Substitution geändert, jedoch ist (110) immer noch die stabilste Oberfläche.

Tabelle 4.3: Beitrag der niedrig indizierten Oberflächen zur Einkristallform nach dem Gibbs-Wulff-Theorem in %. VESTA-Ergebnisse^[105] der VASP-PBE-D4-Rechnungen.

	(110)	(100)	(101)	(001)
$\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$	57	2	23	17
$\text{Co}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$	67	0	9	23
$\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}(\text{SbO}_3)_2$	72	0	0	28
$\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$	69	0	4	26

Nach dem Gibbs-Wulff-Theorem^[70–72] wurden die Einkristalle in Abbildung 4.4 mit VESTA^[105] konstruiert, mit den prozentualen Werten in Tabelle 4.3. Bei $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ ist die größte Oberfläche

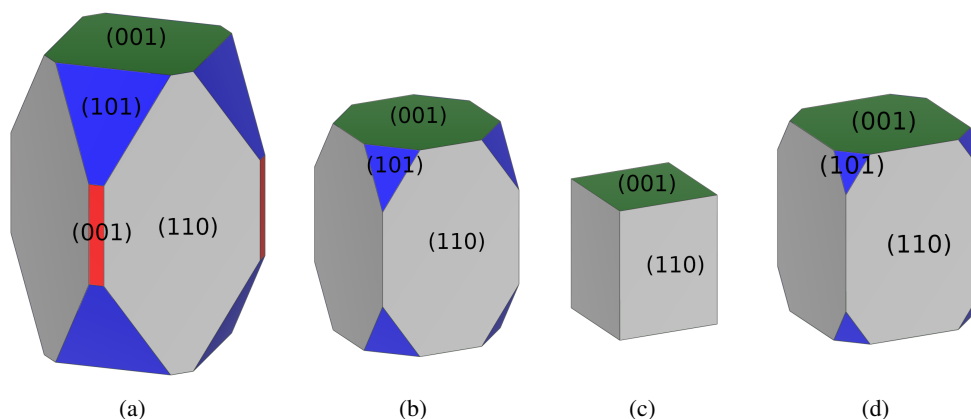


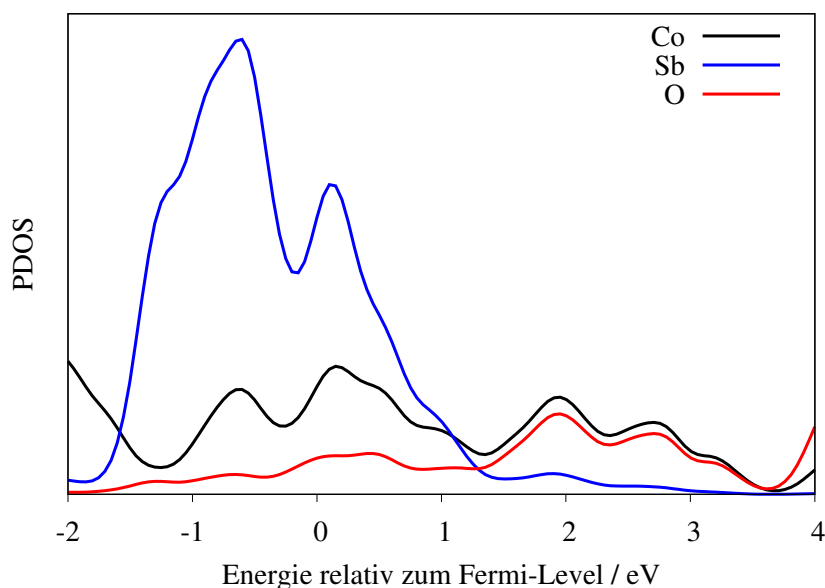
Abbildung 4.4: Wulff-Konstruktionen^[70–72] von (a) $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$, (b) $\text{Co}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$, (c) $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}(\text{SbO}_3)_2$, (d) $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$. PBE-D4-Ergebnisse. Die Oberflächen besitzen folgende Farbkodierung: (110) - grau, (100) - rot, (101) - blau, (001) - grün.

(110) mit 57 %. Danach folgen (101) mit 23 % und (001) mit 17 %. Die Wulff-Konstruktion ergibt einen Quader aus (110) mit abgeflachten Ecken aus (101) und abgeflachten Kanten aus (100). Die Oberfläche (100) besitzt nur 2 %, verschwindet bei den Substitutionen jedoch gänzlich.

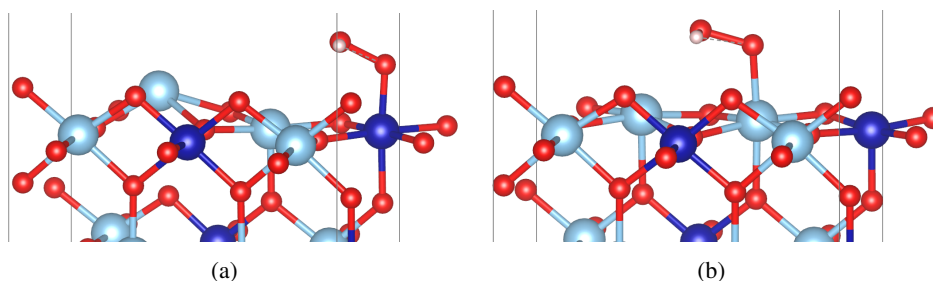
Bei der Substitution von 25 % Kobalt mit Ruthenium steigt der Anteil von (110) auf 67 % und von (001) auf 23 %. (101) besitzt nur noch einen Anteil von 9 %. Der Einkristall besitzt die Form eines Quaders mit abgeflachten Ecken. Steigt der Substitutionsanteil von Ruthenium auf 50 %, steigt der Anteil von (110) und (001) noch weiter an und (101) verschwindet komplett. Damit nimmt der Einkristall die Form eines Quaders an. Die Wulff-Konstruktion von $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$ ähnelt derjenigen von $\text{Co}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$ sehr, mit nur 3-5 % Abweichung zwischen den prozentualen Anteilen der Oberflächen, bei denen der Anteil von (110) und (001) steigt und (101) sinkt.

Bei reinem $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ sowie bei den substituierten Strukturen ist (110) die Oberfläche mit dem größten Flächenanteil zwischen 57 und 72 %. Aus diesem Grund wurde die Adsorption auf dieser Oberfläche untersucht.

In Abbildung 4.5 ist die projizierte Zustandsdichte (PDOS) von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2(110)$ gezeigt. An der Fermi-Energie tragen alle Atome einen Beitrag zur Zustandsdichte bei, Antimon dabei den größten. Dies weist auf eine höhere Reaktivität von Sb hin. Oberhalb des Fermi-Levels sinkt der Sb-Anteil und Kobalt und Antimon leisten einen vergleichbaren Beitrag zu den Orbitalen. Bei den tieferen Orbitalen, nicht mehr in der Grafik abgebildet, dominiert Kobalt. Sauerstoff besitzt direkt unterhalb der Fermi-Energie kaum Beiträge. Der signifikante Anteil von O-Orbitalen oberhalb der Fermi-Energie weist auf einen unvollständigen M-O-Ladungstransfer hin und somit auf eine partielle kovalente Bindung.

Abbildung 4.5: PDOS von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2(110)$.

4.4 Adsorption

Abbildung 4.6: Adsorptionsstrukturen von $\text{M}-\text{OOH}$ auf $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2(110)$ mit der Adsorption auf (a) Co oder auf (b) Sb. Co als dunkelblaue, Sb als hellblaue und O als rote Kugeln.

Für die Adsorption wurden die Reaktionsintermediate $\text{M}-\text{O}$, $\text{M}-\text{OH}$ und $\text{M}-\text{OOH}$ nach dem AEM angenommen. Wie im vorherigen Kapitel wurde nur für $\text{M}-\text{O}$ eine *unrestricted* Kohn-Sham-Rechnung durchgeführt. Während dieser wurde das magnetische Gesamtmoment beim SCF-Lauf nicht fixiert. Die Anzahl der Lagen der Schichtmodelle wurde aufgrund der Rechenzeit für die Adsorption auf vier reduziert. Diese Näherung kann verwendet werden, da die Differenz der Oberflächenenergien zwischen den Oberflächenmodellen mit sechs oder vier Lagen nur $0,03 \text{ J m}^{-2}$ beträgt.

Adsorbiertes $\text{M}-\text{OH}$ ist über dem Metallzentrum geneigt, wobei das Wasserstoffatom weiter vom Metallatom entfernt ist als der Sauerstoff. Die stabilsten $\text{M}-\text{OOH}$ -Strukturen sind in Abbildung 4.6 angegeben und zeigen die molekulare Adsorption von OOH. Wenn die Adsorption auf Kobalt stattfindet, relaxiert das 5c-Antimonatom an der Oberfläche etwas aus der Ebene heraus. Bei der

Adsorption auf Antimon tritt dieser Effekt nicht in Erscheinung.

PBE-D4 ergibt leicht niedrigere Adsorptionsenergien für M–O, wenn die Adsorption auf Kobalt stattfindet, vergleiche Tabelle 4.4. Für M–OOH sind die Adsorptionsenergien für beide Elemente sehr ähnlich. Die Adsorption von M–OH auf Sb ist um 0,43 eV energetisch stabiler als auf Co und ergibt sogar eine negative Adsorptionsenergie. Die substituierten Tri-Rutil-Strukturen sind während des SCF der Geometrieoptimierung nicht konvergiert und können deshalb nicht mit $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ verglichen werden. Aufgrund der Größe der Supercellen bei $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ lagen Frequenzrechnungen außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. Die Überspannung wurde deshalb aus den Reaktionsenergien statt deren Gibbs-Energien und zusätzlich mit der ZPE, Enthalpie-, Entropiekorrektur von H_2 ^[17] und H_2O ^[153] berechnet. Für die Adsorption auf Kobalt ist die O_2 -Bildung der PDS, vergleiche Tabelle 4.4. Aufgrund der vergrößerten Energiedifferenz zu M–O als nächsten Reaktionsschritt im AEM ist die Bildung von M–O nur 0,04 eV bei Verwendung der Reaktionsenergien bzw. 0,02 eV unter Einbeziehung der ZPE, Enthalpie-, Entropiekorrektur von H_2O und H_2 von der Bildung von O_2 entfernt, sodass der zweite und der vierte Reaktionsschritt der OER der PDS bei der Adsorption auf Antimon sein können. Für beide Adsorptionsstellen ergibt sich eine Überspannung von ca. 0,5-0,6 V. Dies ist vergleichbar mit der berechneten Überspannung von IrO_2 oder IrO_2 als Monolagen-Beschichtung in dieser Arbeit und kann als Alternative zum Edelmetalloxid verwendet werden.

Tabelle 4.4: Adsorptionsenergien der Reaktionsintermediate auf $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2(110)$ mit Adsorption auf Co oder Sb (Ads. auf) in eV. Überspannungen aus den Reaktionsenergien berechnet (η_E^{OER}) und mit $\text{ZPE}+E_T - TS$ von H_2O , H_2 ($\eta_{\text{ZPE}+E_T-TS}^{\text{OER}}$).

Ads. auf	M–O	M–OH	M–OOH	PDS	$\eta_E^{\text{OER}}/\text{V}$	$\eta_{\text{ZPE}+E_T-TS}^{\text{OER}}/\text{V}$
Co	1,64	0,31	3,14	O_2	0,55	0,54
Sb	1,67	–0,12	3,17	O_2/O	0,56	0,51

Für zukünftige Arbeiten sind zusätzliche Berechnungen von Frequenzen notwendig, um auch die $\text{ZPE}+E_T - TS$ von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ zu erhalten und damit die Gibbs-Energien und die OER-Aktivität zu bestimmen. Weitere Untersuchungen aller substituierten niedrig indizierten Oberflächen, insbesondere der (001)-Oberfläche als energetisch zweit-stabilsten, ist nach den in dieser Arbeit berechneten Oberflächenenergien vielversprechend.

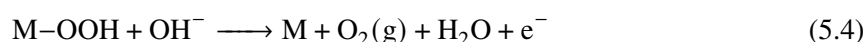
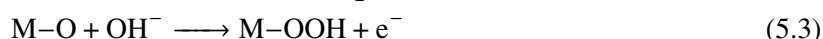
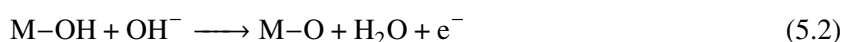
Eine theoretische Überspannung von $\text{Co–FeSb}_2\text{O}_6(110)$ nach dem AEM mit Adsorption auf Co wurde von anderen Autoren zu 0,28 V berechnet.^[187] Diese niedrige Überspannung verspricht eine hohe OER-Aktivität und könnte mit der zusätzlichen Substitution dieser Verbindung mit Ru oder auf $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}(\text{SbO}_3)_2$ durch die Stabilisierung der Oberfläche oder auf reaktiveren Facetten noch verbessert werden.

Alkalische OER auf NiO:W₂C

In diesem Kapitel wird als Alternative zur bisher betrachteten sauren OER die Sauerstoffentwicklungsreaktion in alkalischer Umgebung untersucht. Die Resultate sind teilweise in einer gemeinsamen Arbeit mit den experimentellen Partnern des Verbundprojekts ATO-KAT publiziert.^[188] Dafür wurden neben reinem NiO auch NiO mit dem Carbid W₂C als Trägermaterial (NiO:W₂C) verwendet.

Carbide bestehen aus Kohlenstoff und Metallen oder Nichtmetallen mit einer geringeren Elektronegativität als Kohlenstoff. Bei metallischen Carbiden bilden die Metallatome M die dichteste Kugelpackung und die Kohlenstoffatome füllen die oktaedrischen Lücken. Dabei müssen die Lücken groß genug sein, damit die Kohlenstoffatome eingelagert werden können, sodass die Radien der Metallatome mindestens 1,3 Å betragen sollten. Dies ist bei den Metallen der IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems der Fall. Werden alle oktaedrischen Lücken gefüllt, ergibt sich die Zusammensetzung MC, bei der Hälfte resultiert M₂C. Diese Art der Carbide ist metallisch leitfähig.^[17] Wolfram-Carbide wurden schon früher als Elektrodenmaterial in der Elektrolyse verwendet.^[189]

Die Reaktionsgleichungen der alkalischen OER^[190] sind folgend angegeben:



Ein Hydroxid-Ion adsorbiert auf einem koordinativ ungesättigten Oberflächenatom (CUS) und wird unter Abgabe eines Elektrons zum M-OH-Zwischenprodukt. Durch das zweite Hydroxid-Ion und die Deprotonierung von M-OH entstehen unter Abgabe eines Elektrons M-O und Wasser. M-OOH wird aus M-O und einem Hydroxid-Ion gebildet, deprotoniert und molekularer Sauerstoff entsteht. Die CUS wird dadurch wieder frei.

Die Intermediate sind in saurer und alkalischer Umgebung dieselben.^[191] Die freien Gibbs-Energien wurden nach Gleichung 2.74 berechnet. Um den pH-Wert miteinzubeziehen, wird ΔG_{ph} in Gleichung 5.5 als letzter Teil der Gleichungen der Reaktionsschritte 3.25-3.28 eingesetzt.^[154]

$$\Delta G_{\text{ph}} = -k_{\text{B}} T \ln(10) \cdot \text{pH} \quad (5.5)$$

Die Überspannung wurde mit dem Gleichgewichtspotenzial im Alkalischen von 0,40 V berechnet:^[192,193]

$$\eta_{\text{alkalisch}}^{\text{OER}} = (\Delta G_{\text{max}}^{\text{OER}} / e) - 0,40 \text{ V}. \quad (5.6)$$

5.1 Rechentechnische Details

Alle Rechnungen wurden mit VASP,^[109–112] Version 6.1.1/6.1.2, und PBE-D3(BJ)^[44,48–51] berechnet. Die jeweiligen PAW-Sätze wurden der VASP POTCAR-Dateibibliothek entnommen: C 08Apr2002 (4 VE), W 08Apr2002 (6 VE), Ni 02Aug2007 (10 VE), O 08Apr2002 (6 VE), H 15Jun2001 (1 VE). Der Energie-*cutoff* wurde auf 900 eV gesetzt, mit Ausnahme für die adsorbierten Sauerstoffspezies auf NiO:W₂C mit 600 eV aufgrund von Konvergenzproblemen beim SCF und die Gasphasenmoleküle H₂O und H₂ für die Reaktionsenergien mit 600 eV bzw. 900 eV je nach Adsorptionsrechnung. Die Raumgruppen von NiO und W₂C sind $Fm\bar{3}m$ ^[194] bzw. $P\bar{3}1m$.^[195] Vorausgehende Tests für den W₂C-Bulk zeigten den Grundzustand als nicht-magnetisch. Daher wurden *restricted* Kohn-Sham-Berechnungen für dieses System durchgeführt. In allen Berechnungen wurde für NiO ein antiferromagnetischer Zustand durch alternierende magnetische Momente auf den Nickelatomen angenommen, aber ohne das magnetische Gesamtmoment während des SCF-Zyklus zu fixieren. Für den antiferromagnetischen Grundzustand von NiO wurde eine [(0,1,1),(1,0,1),(1,1,0)]-Superzelle konstruiert. Das Monkhorst-Pack-Gitter wurde auf $4 \times 4 \times 4$ für den NiO- und W₂C-Bulk gesetzt. Die Kristallstruktur von W₂C, welche partielle Besetzung der Wyckoff-Positionen 2c und 2d von den Kohlenstoffatomen besitzt, wurde vereinfacht und alle Kohlenstoffatome wurden auf 2d (0,0,0) und (1/3, 2/3, 1/2)-Wyckoff-Positionen gesetzt, um eine symmetrische Oberfläche zu erhalten. Für die Oberflächen-Optimierung waren die Gitterparameter auf die optimierten Bulk-Werte fixiert und nur die Atompositionen wurden relaxiert. Das Monkhorst-Pack-Gitter wurde auf $4 \times 4 \times 1$ für die Oberflächenrechnungen gesetzt. Um die antiferromagnetische Struktur in NiO in der (100)-Oberfläche zu erreichen, wurde eine 2×1 -Superzelle eines (121)-Schnitts einer Bulk-Superzelle angesetzt. Die Oberflächenmodelle bestehen aus sechs stöchiometrischen Lagen für NiO und fünf W₂C-Lagen mit einer NiO-Lage sowohl oben als auch unten für die NiO-beschichteten W₂C-Modelle. Der Vakuumabstand wurde auf 12 Å gesetzt. Die Konvergenzkriterien wurden auf 10^{-6} eV für den elektronischen selbstkonsistenten Zyklus und auf 0,01 eV Å⁻¹ für die Strukturoptimierung gesetzt.

5.2 Festkörper

Die optimierten Gitterparameter von NiO und W₂C wurden zu $a = 4,151$ Å bzw. $a = 5,2120$ Å und $c = 4,713$ Å berechnet. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten von $a = 4,1770$ ^[194] für NiO bzw. $a = 5,1809(2)$ und $b = 4,7216(4)$ ^[196] oder $a = 5,190(4)$ und $b = 4,724(3)$ ^[195] für W₂C. Diese weichen nur 0,6 % bei NiO und 0,7 % für a bzw. 0,2 % für c bei W₂C ab, vergleiche Tabelle 5.1. Die optimierten Gitterparameter von W₂C wurden verwendet, um die (100)-Oberfläche zu erstellen, und eine quadratisch-planare Monolage NiO wurde auf beiden Seiten des Oberflächenmodells hinzugefügt, um artifizielle Dipolmomente zu vermeiden, siehe Abbildung 5.1(e).

Tabelle 5.1: Optimierte Gitterparameter (Berechn.) im Vergleich zu experimentellen (Exp.) Werten. Werte aus Frisch et al.,^[188] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

	Berechn.		Exp.		Abweichung	
	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\Delta a / \%$	$\Delta c / \%$
NiO	4,151	-	4,1770 ^[194]	-	0,6	-
W ₂ C	5,220	4,713	5,1809(2)	4,7216(4) ^[196]	0,7	0,2
			5,190(4)	4,724(3) ^[195]	0,6	0,2

5.3 Oberflächen und Adsorption

Die optimierten Gitterparameter der Bulk-Rechnungen wurden für die Konstruktion der Oberflächen verwendet. Um die Symmetrie zu erhöhen und artifizielle Dipolmomente zu vermeiden, wurden zwei Adsorbate zur oberen und unteren Seite des Oberflächenmodells hinzugefügt, da die in VASP implementierte Dipol-Korrektur, wie im Anhang für substituierte Rutil-Strukturen gezeigt, nicht ausreichend war. Für die Adsorbate wird nur die Magnetisierung des Sauerstoffatoms vom Nickelatom beeinflusst, auf welchem die Adsorption stattfindet. Adsorbierte O-Atome haben dieselbe Spinpolarisierung wie Ni, für die anderen Adsorbate ist die Spinpolarisierung null.

Während der Optimierung relaxiert die reine NiO-(100)-Oberfläche nur leicht vom quadratisch-planaren Modell ausgehend. Das Nickelatom, auf dem die Adsorption stattfindet, ist bei den Intermediaten leicht nach oben verschoben, vergleiche Abbildungen 5.1(a)-5.1(d). Im Gegensatz dazu rekonstruiert die NiO-Monolage als Beschichtung auf W₂C stark, insbesondere mit den adsorbierten Sauerstoffspezies, siehe Abbildungen 5.1(e)-5.1(i).

Im Gegensatz zu reinem NiO entstehen bei NiO:W₂C zwei verschiedene M–OOH-Strukturen während der Optimierung. Eine Struktur entspricht der molekularen OOH-Adsorption auf der Oberfläche M–OOH und die zweite dissoziiert in M–OO und H–O_A^{*}. Nur die erste Struktur entspricht dem angenommenen Reaktionsmechanismus der alkalischen OER nach Gleichungen 5.1-5.4.

Für die Reaktionsenergien ΔG^{OER} nach Gleichungen 3.22-3.24 wurden wie in den vorherigen Kapiteln Literaturwerte für H₂^[17] und H₂O^[153] verwendet. Die hier erhaltenen Energien unterscheiden sich geringfügig von denen in der veröffentlichten Referenz [188], da sich der Energie-*cutoff* teilweise unterscheidet und die ZPE-Korrektur von H₂O von 0,56 eV^[197] zu 0,57 eV geändert wurde, um konsistent innerhalb dieser Arbeit zu bleiben. Die ZPE von M–O, M–OH und M–OOH wurden mit 0,07 eV, 0,34 eV und 0,40 eV aus Referenz [197] verwendet. Die Adsorptionsenergien der Sauerstoffspezies auf NiO und NiO:W₂C sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Für alle Adsorptionen sind die Reaktionsenergien von NiO mit W₂C als Trägermaterial mindestens 1,2 eV niedriger als auf reinem NiO, zum Teil sogar im negativen Bereich. Diese effektive Reduzierung der Reaktionsenergien bei Verwendung des Carbids erhöht die Überspannung jedoch, da es die Differenzen zwischen den Reaktionsschritten vergrößert. Die Reduzierung ist so drastisch, dass die Energiedifferenz zum letzten Reaktionsschritt, der Bildung von O₂, so groß wird, dass dieser Schritt zum PDS und die Überspannung damit um $\approx 0,7$ V vergrößert wird. Für NiO ist die Bildung von M–OOH der potenzialbestimmende Schritt.

Die alkalische OER findet in einem Elektrolyten statt, und es wurde zur Berechnung 0,1 mol L⁻¹ KOH verwendet, wie auch im experimentellen Teil der Referenz [188]. Dadurch wird bei den berechneten

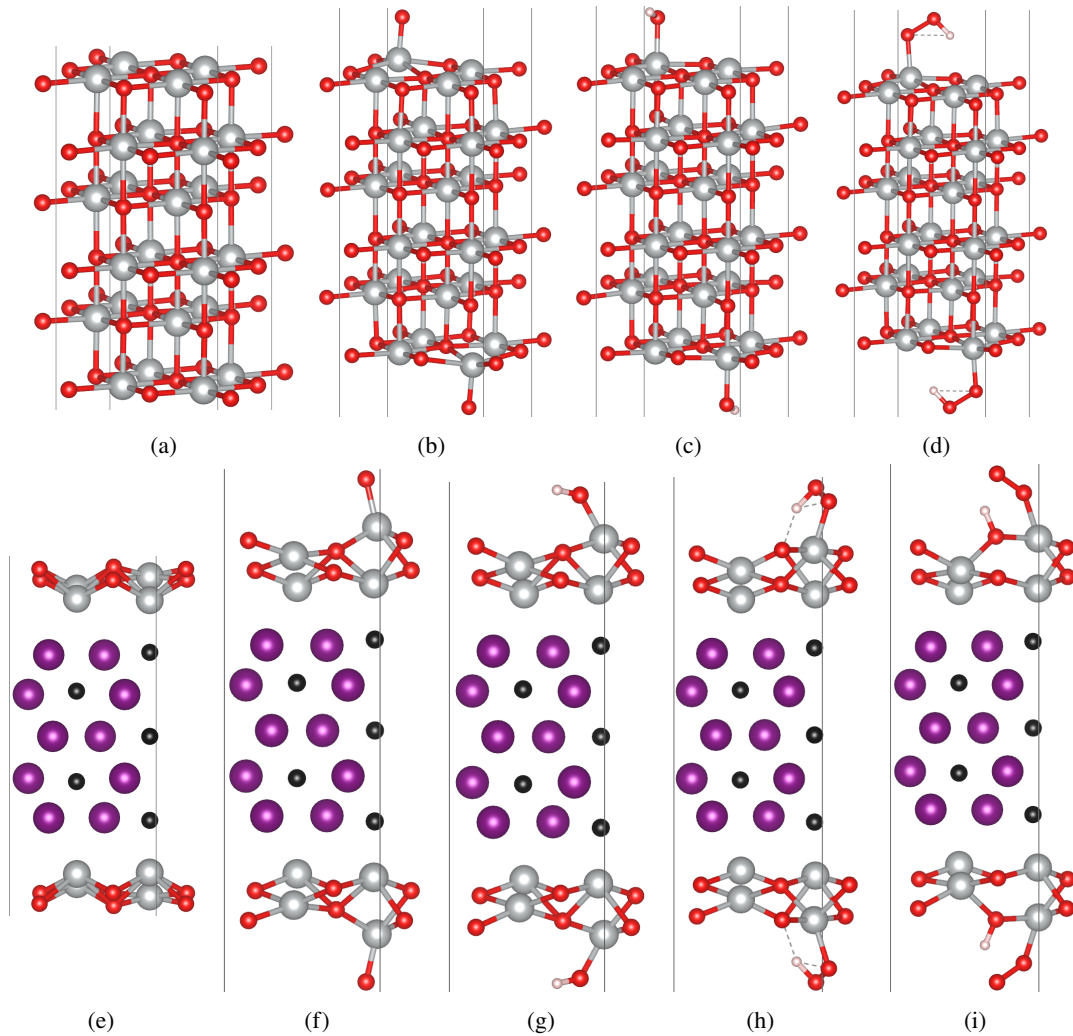


Abbildung 5.1: Optimierte Strukturen von (a) reinem NiO, (b) M–O, (c) M–OH, (d) M–OOH auf NiO, (e) reinem NiO:W₂C, (f) M–O, (g) M–OH, (h) molekularem M–OOH und (i) dissoziiertem OOH auf NiO:W₂C.^[188] Ni als graue, W als violette, C als schwarze, O als rote, H als weiße Kugeln. Grafiken (a), (c), (e) und (g) in zusammengesetzter Grafik aus Frisch et al.,^[188] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>, dabei die Farben von Wolfram und Kohlenstoff verändert.

Systemen unter Verwendung der Gleichung 5.5 für die einzelnen Reaktionsschritte die Überspannung um $\Delta G_{\text{ph}} \approx 0,77$ V vergrößert. Die Ergebnisse stimmen mit dem Experiment^[188] nur für den ersten Reaktionsschritt überein, der für NiO:W₂C deutlich begünstigt ist. Experimentell erreicht NiO:W₂C eine deutlich höhere auf die Nickelmasse basierte OER-Aktivität als reines mesoporöses NiO_x und NiO:NiO_x.^[188] Die berechneten Überspannungen stehen jedoch im Widerspruch dazu. Der additive Ansatz, um den Einfluss des pH-Wertes in der Reaktion zu analysieren, ist für NiO und NiO:W₂C eventuell nicht ausreichend. Zusätzlich kommt es zu starken Rekonstruktionen bei NiO:W₂C.

Die verwendeten ZPE von M–O, M–OH, M–OOH^[197] werden für beide Systeme verwendet. Dies

Tabelle 5.2: Adsorptionsenergien der Sauerstoffspezies auf der (100)-Oberfläche in eV. Für NiO:W₂C resultieren nach der Geometrie-Optimierung zwei verschiedene Strukturen von M–OOH, eine dissoziierte Form in M–OO und H–O_A^{*} (diss. M–OOH) oder die molekulare Adsorption zu M–OOH (mol. M–OOH). Die Überspannung wurde im Vakuum ($\eta_{\text{Vakuum}}^{\text{OER}}$) oder in 0,1 mol L⁻¹ KOH ($\eta_{\text{Elektrolyt}}^{\text{OER}}$) berechnet.

	M–O	M–OH	M–OOH mol. diss.	PDS	$\eta_{\text{Vakuum}}^{\text{OER}}/\text{V}$	$\eta_{\text{Elektrolyt}}^{\text{OER}}/\text{V}$
NiO	2,57	0,78	3,76 -	M–OOH	1,16	0,39
NiO:W ₂ C	1,39	-0,55	2,25 1,74	O ₂ O ₂	1,87 2,37	1,10 1,60

könnte die Abweichungen der Berechnungen des Carbids zum Experiment noch vergrößern, da dieses Material eventuell andere Korrekturen benötigt.

Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie von NiO:WC_x zeigt WC[100]-, NiO[100]-Zonen, W₂C{101}-, NiO{111}- und {200}-Facetten.^[188] Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Adsorption nicht nur auf der hier berechneten (100)-Oberfläche stattfindet, sondern noch auf anderen Facetten. Jedoch haben Experimente in Verbindung mit DFT-Rechnungen gezeigt, dass die NiO(100)-Oberfläche aktiver als die (111)-Oberfläche ist.^[198] Experimentell handelt es sich außerdem nicht um nur eine Monolage, sondern eine Multilage mit einer Schichtdicke von 6 nm.^[188] Dadurch muss die Berechnung als Vereinfachung angesehen werden.

Das gleichzeitige Auftreten der Oxidationszustände Ni^{3+/4+} erwies sich in experimentellen Studien als Hauptursache für eine hohe OER-Aktivität.^[199] Experimentell ist eine hohe Anzahl von aktiven Ni³⁺-Stellen für ALD(*atomic layer deposition*)-NiO:WC_x zu beobachten.^[188] Die Bader-Ladungen in Tabelle 5.3 zeigen höhere Ladungen für NiO als für NiO:W₂C. Diese fehlende Oxidation von Ni²⁺ zu Ni³⁺ kann ein Grund für die höhere theoretische Überspannung sein. Allerdings wurden in anderen Arbeiten ähnliche Bader-Ladungen für NiO(100) berechnet.^[200] Auch andere experimentelle und theoretische Untersuchungen von Nickel auf WC^[201] zeigen eine Verbesserung der OER-Aktivität von Nickel mit dem Carbide als Trägermaterial. Die dort berechneten Bader-Ladungen zeigen einen Ladungstransfer von WC zu Ni.

Bei der CHE^[151] werden Potenziale und pH-Werte nur additiv zu den Reaktionsenergien hinzugefügt. Diese Addition geschieht nach der Durchführung der eigentlichen DFT-Rechnung.^[202] Für präzisere Rechnungen kann die *generalized computational hydrogen electrode* (GCHE)^[203,204] verwendet

Tabelle 5.3: Berechnete mittlere atomare Bader-Ladungen in *e*.

	Ni	O	W	C
NiO	1,2	-1,2	-	-
NiO:W ₂ C	0,9	-1,0	1,6	-3,1

werden, was jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt.

Verschiedene Reaktionsmechanismen oder die Adsorption auf anderen Oberflächen sollten in zukünftigen Arbeiten untersucht werden. Die Monolage NiO auf W₂C gibt nicht die experimentellen Ergebnisse wieder. Die Diskrepanz zwischen theoretischer Monolage, bei der es zur Rekonstruktion kommt, und der experimentellen Schichtdicke von 6 nm ist möglicherweise zu groß. Der fehlende Ladungstransfer von W₂C zu Ni könnte zusätzlich zur Abweichung beitragen.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde mit Übergangsmetallen substituiertes TiO_2 als Kandidat auf der Suche nach einem neuartigen aktiven Katalysator der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) untersucht.

Der Methodentest der Bulk-Rechnungen an reinem TiO_2 führte zur Wahl der Methode PBE-D3(BJ) als optimalen Kompromiss aus Genauigkeit und Recheneffizienz. Die Anwendung der Hubbard U -Korrektur führt zu größeren Abweichungen der Gitterparameter im Vergleich zu den verfügbaren experimentellen Referenzen und wurde daher für weitere Oberflächen- und Adsorptionsrechnungen verworfen.

Die niedrig indizierten Oberflächen (110), (100), (101) und (001) wurden untersucht. Auch hier wurde das Funktional PBE-D3(BJ) für die weitere Verwendung gewählt. Das meta-GGA-Funktional SCAN lieferte zwar auch gute Ergebnisse, führte aber bei späteren Adsorptionsrechnungen zu numerischer Instabilität und musste ausgeschlossen werden.

Es wurden die Oberflächenstabilitäten von reinem und 50% substituiertem Rutil- TiO_2 mit den Substituenten $M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ analysiert, die feste Lösungen mit Rutil zu $\text{M}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ bilden.^[104] Für reines Rutil- TiO_2 ist (110) die stabilste Oberfläche, die daher für Katalyse und in der Oberflächenforschung umfangreich untersucht wurde. Die mit dem Wulff-Gibbs-Theorem vorhergesagte Kristallform ist ein rechtwinkliges Prisma mit abgestumpften Ecken, ähnlich der experimentell beobachteten.^[141–143]

Die Substitution mit aliovalenten Übergangsmetallen verändert die Kristallform im Vergleich zu reinem TiO_2 . Nb- und Ta-substituierte Verbindungen ähneln derjenigen von TiO_2 mit nur geringfügigen Änderungen, jedoch zugunsten der (001)-Facette. Bei $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ ist die (100)-Oberfläche stärker ausgeprägt, was wahrscheinlich zur Erhöhung der katalytischen Aktivität beiträgt. Die Oberflächenenergien der substituierten Verbindungen folgen trotzdem noch der gleichen Stabilitätsreihenfolge wie TiO_2 . Die katalytische Aktivität der mit elektronenreicheren Elementen substituierten Oberflächen wird sich im Vergleich zu reinem TiO_2 erhöhen, da der Anteil von ungesättigten Metallatomen bei den Oberflächen steigt.

Auch $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ wurden untersucht. Die Substitution mit Sc oder Y erleichtert die Bildung von Sauerstoff-Leerstellen in $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$. Alle sauerstoffarmen $\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ und $\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ -Oberflächen weisen eine starke Rekonstruktion auf. Negative Oberflächenenergien deuten darauf hin, dass die Sauerstoffatome auf den Oberflächen unter Gleichgewichtsbedingungen eliminiert werden. Aufgrund der negativen Oberflächenenergien ist keine Wulff-Konstruktion dieser Verbindungen möglich.

Für (110) als stabilste Oberfläche wurden verschiedene Metallkonfigurationen bei den vorher genannten

und 33 % substituierten Systemen sowie mit Monolagen-Beschichtung getestet. Nur die stabilsten Metallkationverteilungen wurden für weitere Adsorptionsrechnungen verwendet.

Zudem wurde die bimetallische Substitution in TiO_2 untersucht. Verschiedene Metallkonfigurationen von $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ ergaben die stabilsten Konfigurationen mit Ti und Nb an der Oberfläche. Jedoch ist die aktivste Konfiguration diejenige mit Iridium an der Oberfläche. Die OER-Aktivität hängt damit von der Koordination der Oberflächenatome ab und für die höchste OER-Aktivität sollte das Edelmetall an der Oberfläche sein.

In dieser Arbeit wurde die Sauerstoffentwicklungsreaktion auf verschiedenen Rutil-basierten Materialien analysiert. Unterschiedliche Reaktionswege mit und ohne Annahme einer $\text{M}-\text{OOH}$ -Gruppe wurden vorgestellt. Es wird angenommen, dass die Adsorption auf der (110)-Oberfläche mit der thermodynamisch stabilsten Metallkonfiguration stattfindet.

Die katalytische Aktivität wurde anhand der Überspannung der OER nach dem *adsorbate evolution mechanism* (AEM) bewertet. Diese wurde aus Adsorptionsenergien der Zwischenprodukte $\text{M}-\text{O}$, $\text{M}-\text{OH}$ und $\text{M}-\text{OOH}$ berechnet. Es wurden Schwingungsrechnungen durchgeführt, um die ZPE, thermische Schwingungsbeiträge E_T und Entropie-Korrektur TS zu erhalten und mit deren Hilfe freie Gibbs-Energien zu berechnen. Die Überspannung wurde aus der Differenz der maximalen Gibbs-Reaktionsenergie und 1,23 V erhalten.

Aufgrund der hohen Adsorptionsenergien weist reines Rutil eine geringe Aktivität auf. Die Substitution mit Niob reduziert die Adsorptionsenergien. Für 33 % Niob ergibt dies auch eine geringere Überspannung. Diese Verbesserung ist jedoch nicht ausreichend für eine hohe OER-Aktivität. In dieser Arbeit wurde die Substitution mit Niob und das Hinzufügen von Monolagen von IrO_2 und RhO_2 auf reinem und substituiertem Rutil als Strategie zur Verbesserung der Aktivität identifiziert. IrO_2 besitzt eine Überspannung von 0,60 V. Auch nur als beschichtete Monolage auf reinem oder mit Nb-substituiertem TiO_2 ist die Überspannung 0,60 V oder weniger. Bei Verwendung der Monolage kann der Iridium-Anteil drastisch reduziert werden unter Beibehaltung der guten OER-Aktivität. Das reine IrO_2 und IrO_2 als Monolagen-Beschichtung besitzen den dritten oder vierten Schritt des AEM als *potential determining step*, die $\text{M}-\text{OOH}$ - oder O_2 -Bildung.

RuO_2 weist sogar eine kleinere Überspannung als Monolage auf TiO_2 -Rutil im Vergleich zu reinem RuO_2 auf, sodass der Edelmetall-Gehalt auch hier verringert werden kann bei gleichzeitiger Erhöhung der OER-Aktivität. RuO_2 besitzt in dieser Arbeit eine höhere Überspannung als IrO_2 , was an der fehlenden Beteiligung des Gitter-Sauerstoffs in dieser Arbeit liegen könnte.

Abhängig davon, welches Übergangsmetall als die koordinativ ungesättigte Adsorptionsstelle verfügbar ist, kann die Aktivität angepasst werden. Dies wurde für $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ durch die Adsorption auf den drei verschiedenen Übergangsmetallen gezeigt.

Implizite Solvation wurde an $\text{RhO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ getestet. Es wurden jedoch keine großen Veränderungen gefunden, nur eine leichte Verringerung der Überspannung.

Neben ausgewählter Reaktionsdiagramme zur Veranschaulichung der Äquidistanz der Energiedifferenzen wurde auch ein Vulkan-Plot dargestellt. TiO_2 ist als einziges hier untersuchtes Material auf der rechten Seite, da es $\text{M}-\text{OH}$ zu schwach bindet. Alle anderen Katalysatoren weisen eine starke Bindung zu O auf und liegen auf der linken Seite. Die besten OER-Katalysatoren RhO_2 , $\text{RhO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ und mit geringfügigem Abstand IrO_2 befinden sich an der Spitze des Plots.

Neben Bader-Ladungen wurden noch ausgewählte Bandstrukturen berechnet, um die OER-Aktivität genauer zu analysieren. TiO_2 zeigt typisches Halbleiter-Verhalten. Von $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ über IrO_2 zu $\text{RhO}_2:\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ schneiden immer mehr flache Bänder das Fermi-Niveau, was auf höhere Leitfähigkeit und damit bessere OER-Aktivität hinweist. Wenn Iridium an der 5c-Position bei

$\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ ist, sind mehr flache Bänder vorhanden als bei 5c-Nb/5c-Ti. Dies passt auch mit der besseren Überspannung von 5c-Ir zusammen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zwei potenzielle Alternativen für reines IrO_2 und RuO_2 als Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion identifiziert werden, die sich durch niedrigere Überspannungen und damit verbesserte elektrokatalytische Aktivität auszeichnen. RhO_2 und $\text{RhO}_2\cdot\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ wurden als Katalysatoren mit der besten OER-Aktivität in dieser Arbeit ermittelt. Die vorhergesagten Aktivitäten sind sogar deutlich höher als die des *state-of-the-art*-Katalysators IrO_2 , selbst nur als beschichtete Monolage RhO_2 . Dies könnte zur deutlichen Verringerung des Edelmetall-Anteils führen, sogar mehr als bei der IrO_2 -Beschichtung, da die OER-Aktivität von RhO_2 signifikant höher ist.

Die andere Alternative zu reinem IrO_2 ist die Verwendung von IrO_2 nur als beschichtete Monolage auf einem anderen Trägermaterial, wie zum Beispiel 33 %- oder 50 %-Niob-substituiertem Rutil.

Als Alternative zu rutilbasierten Oxiden wurden experimentell und theoretisch die Tri-Rutil-Strukturen $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$, $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}(\text{SbO}_3)_2$, $\text{Co}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$ und $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$ vorgeschlagen.^[136,148,180,181] Diese wurden in dieser Arbeit theoretisch mittels PBE-D4 untersucht. Bei den Oberflächen ist $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2(110)$ am energetisch stabilsten, danach folgen (100), (101) und (001). Bei der Substitution bleibt (110) nicht nur am stabilsten, sondern die Energie ist sogar bei allen Substitutionen niedriger als bei $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$. Die (001)-Oberfläche folgt jedoch als zweite in der Stabilitätsreihenfolge. Die (100)-Oberfläche ist am wenigsten stabil. Auf $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ ergibt die Adsorption auf Antimon und Kobalt sehr ähnliche Überspannungen. Die substituierten (110)-Oberflächen sollten aufgrund der niedrigeren Oberflächenenergien weiter untersucht werden, da sie stabiler als die (110)-Facette und experimentell wahrscheinlich leichter zugänglich sind.

Die alkalische OER wurde am Beispiel von $\text{NiO}(100)$ und $\text{NiO}\cdot\text{W}_2\text{C}$ untersucht. Die berechnete Überspannung von reinem NiO ist geringer als diejenige auf dem Trägermaterial W_2C . Dieses Resultat entspricht nicht den experimentellen Befunden.^[188] Fehlende Ladungsübertragung, Rekonstruktion der Oberfläche oder die Berechnung der Energien mithilfe eines additiven Schemas für den pH-Wert können Gründe für die Abweichung sein.

In zukünftigen Arbeiten müssten weitere Oberflächen untersucht werden, die möglicherweise reaktiver als die stabilste (110)-Facette sind. Auch wenn sie nur einen geringen Anteil an der Partikeloberfläche besitzen, können sie dennoch die Aktivität dominieren. Um den OER-Mechanismus genauer zu untersuchen, könnten kinetische Modelle für Aktivierungsbarrieren verwendet oder Übergangszustände für einen genaueren Reaktionsablauf berechnet werden. Die Beteiligung des Gittersauerstoffs sollte betrachtet werden, um die Reaktionsmechanismen zu ermitteln. Zusätzlich können die Oberflächen mit expliziter Adsorption von H_2O oder anderer Terminierung analysiert werden, wenn experimentelle Vergleiche von der Oberflächenbedeckung zur Verfügung stehen.

Literatur

- [1] S. Chu und A. Majumdar (2012). Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*. **488** (7411), 294–303. DOI: 10.1038/nature11475.
- [2] L. Li u. a. (2021). Recent Progress in Advanced Electrocatalyst Design for Acidic Oxygen Evolution Reaction. *Adv. Mater.* **33** (50), 2004243. DOI: 10.1002/adma.202004243.
- [3] E. Fabbri u. a. (2014). Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catal. Sci. Technol.* **4** (11), 3800–3821. DOI: 10.1039/C4CY00669K.
- [4] Z. Yan u. a. (2020). Electrodeposition of (hydro)oxides for an oxygen evolution electrode. *Chem. Sci.* **11** (39), 10614–10625. DOI: 10.1039/D0SC01532F.
- [5] P. W. Atkins und J. de Paula (2006). *Physikalische Chemie*. 4. Aufl. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [6] J. Song u. a. (2020). A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **49** (7), 2196–2214. DOI: 10.1039/C9CS00607A.
- [7] J. Hessels u. a. (2017). Rational Design Rules for Molecular Water Oxidation Catalysts based on Scaling Relationships. *Chem. - Eur. J.* **23** (65), 16413–16418. DOI: 10.1002/chem.201702850.
- [8] A. B. Laursen u. a. (2012). Electrochemical Hydrogen Evolution: Sabatier's Principle and the Volcano Plot. *J. Chem. Educ.* **89** (12), 1595–1599. DOI: 10.1021/ed200818t.
- [9] H. Ooka, J. Huang und K. S. Exner (2021). The Sabatier Principle in Electrocatalysis: Basics, Limitations, and Extensions. *Front. Energy Res.* **9**. DOI: 10.3389/fenrg.2021.654460.
- [10] W. Liu, D. Cao und D. Cheng (2021). Review on Synthesis and Catalytic Coupling Mechanism of Highly Active Electrocatalysts for Water Splitting. *Energy Technol.* **9** (2), 2000855. DOI: 10.1002/ente.202000855.
- [11] J. Nicole und C. Comninellis (2000). Electrochemical promotion of oxide catalyst for the gas phase combustion of ethylene. *Solid State Ionics*. **136-137**, 687–692. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00511-7.
- [12] J. Zhang u. a. (2020). Polypyrrole assisted synthesis of nanosized iridium oxide for oxygen evolution reaction in acidic medium. *Int. J. Hydrogen Energy*. **45** (58), 33491–33499. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.089.
- [13] C. Baik, S. W. Lee und C. Pak (2020). Control of the pore size distribution inside the RuO₂ catalyst by using silica nanosphere particle for highly efficient water electrolysis. *Microporous Mesoporous Mater.* **309**, 110567. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110567.
- [14] Y. Qiu u. a. (2020). Anodic electrocatalytic conversion of carboxylic acids on thin films of RuO₂, IrO₂, and Pt. *Appl. Catal., B*. **277**, 119277. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119277.

- [15] T. Audichon u. a. (2016). IrO₂ Coated on RuO₂ as Efficient and Stable Electroactive Nanocatalysts for Electrochemical Water Splitting. *J. Phys. Chem. C*. **120** (5), 2562–2573. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11868.
- [16] S. Cherevko u. a. (2016). Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability. *Catal. Today*. **262**, 170–180. doi: 10.1016/j.cattod.2015.08.014.
- [17] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg (2017). Anorganische Chemie. 103. Aufl. De Gruyter.
- [18] J. Kibsgaard und I. Chorkendorff (2019). Considerations for the scaling-up of water splitting catalysts. *Nat. Energy*. **4**, 430. doi: 10.1038/s41560-019-0407-1.
- [19] J. D. Benck u. a. (2014). Catalyzing the Hydrogen Evolution Reaction (HER) with Molybdenum Sulfide Nanomaterials. *ACS Catal.* **4** (11), 3957–3971. doi: 10.1021/cs500923c.
- [20] D. Böhm u. a. (2021). Highly conductive titania supported iridium oxide nanoparticles with low overall iridium density as OER catalyst for large-scale PEM electrolysis. *Applied Materials Today*. **24**, 101134. doi: 10.1016/j.apmt.2021.101134.
- [21] M. R. Ranade u. a. (2002). Energetics of nanocrystalline TiO₂. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99**, 6476–6481. doi: 10.1073/pnas.251534898.
- [22] A. A. Levchenko u. a. (2006). TiO₂ Stability Landscape: Polymorphism, Surface Energy, and Bound Water Energetics. *Chem. Mater.* **18** (26), 6324–6332. doi: 10.1021/cm061183c.
- [23] A. Amtout und R. Leonelli (1995). Optical properties of rutile near its fundamental band gap. *Phys. Rev. B*. **51** (11), 6842–6851. doi: 10.1103/PhysRevB.51.6842.
- [24] M. Pelaez u. a. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal., B*. **125**, 331–349. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- [25] M. Saini, M. Kumar und T. Som (2017). *ab initio* study of 3d transition metal-doping effects in rutile-TiO₂: Role of bandgap tunability in conductivity behaviour. *Appl. Surf. Sci.* **418**, 302–307. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.262.
- [26] D. Bernsmeier u. a. (2018). Oxygen Evolution Catalysts Based on Ir–Ti Mixed Oxides with Templated Mesopore Structure: Impact of Ir on Activity and Conductivity. *ChemSusChem*. **11** (14), 2367–2374. doi: 10.1002/cssc.201800932.
- [27] M. Carmo u. a. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. **38** (12), 4901–4934. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [28] K. Zhang und R. Zou (2021). Advanced Transition Metal-Based OER Electrocatalysts: Current Status, Opportunities, and Challenges. *Small*. **17** (37), 2100129. doi: 10.1002/smll.202100129.
- [29] N. Ramaswamy und S. Mukerjee (2019). Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cells: Challenges in Electrocatalysis and Interfacial Charge Transfer. *Chem. Rev.* **119** (23), 11945–11979. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00157.
- [30] T. Reier u. a. (2017). Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction in Acidic Environments – Reaction Mechanisms and Catalysts. *Adv. Energy Mater.* **7** (1), 1601275. doi: 10.1002/aenm.201601275.
- [31] K. S. Exner und H. Over (2017). Kinetics of Electrocatalytic Reactions from First-Principles: A Critical Comparison with the Ab Initio Thermodynamics Approach. *Acc. Chem. Res.* **50** (5), 1240–1247. doi: 10.1021/acs.accounts.7b00077.

-
- [32] E. Schrödinger (1926). Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. d. Phys.* **384** (4), 361–376. doi: 10.1002/andp.19263840404.
- [33] F. Jensen (2007). Introduction to Computational Chemistry. 2. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-01186-7. URL: <https://books.google.de/books?id=RDIG48UcZfYC>.
- [34] A. Szabo und N. S. Ostlund (1996). Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. überarb. 1. Aufl. Mineola, New York: Dover Publications, Inc. ISBN: 978-0-486-69186-2.
- [35] M. Born und R. Oppenheimer (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. d. Phys.* **389** (20), 457–484. doi: 10.1002/andp.19273892002.
- [36] L. H. Thomas (1927). The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23** (5), 542–548. doi: 10.1017/S0305004100011683.
- [37] E. Fermi (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Phys.* **48** (1), 73–79. doi: 10.1007/BF01351576.
- [38] P. Hohenberg und W. Kohn (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136** (3B), B864–B871. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [39] P. A. M. Dirac (1930). Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26** (3), 376–385. doi: 10.1017/S0305004100016108.
- [40] W. Kohn und L. J. Sham (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140** (4A), A1133–A1138. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [41] J. P. Perdew und K. Schmidt (2001). Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conf. Proc.* **577** (1), 1–20. doi: 10.1063/1.1390175.
- [42] J. P. Perdew u. a. (2005). Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *J. Chem. Phys.* **123** (6), 062201. doi: 10.1063/1.1904565.
- [43] J. P. Perdew und W. Yue (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B.* **33** (12), 8800–8802. doi: 10.1103/PhysRevB.33.8800.
- [44] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77** (18), 3865–3868. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [45] J. P. Perdew u. a. (1999). Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation. *Phys. Rev. Lett.* **82** (12), 2544–2547. doi: 10.1103/PhysRevLett.82.2544.
- [46] J. Sun, A. Ruzsinszky und J. P. Perdew (2015). Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. *Phys. Rev. Lett.* **115** (3), 036402. doi: 10.1103/PhysRevLett.115.036402.
- [47] S. Grimme (2017/2018). WP12 Part 2: Theory of Non-Covalent Interactions. Vorlesung. Bonn: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Mulliken Center for Theoretical Chemistry.
- [48] S. Grimme u. a. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104. doi: 10.1063/1.3382344.
- [49] S. Grimme, S. Ehrlich und L. Goerigk (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **32**, 1456–1465. doi: 10.1002/jcc.21759.

- [50] E. R. Johnson und A. D. Becke (2005). A post-Hartree–Fock model of intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.* **123** (2), 024101. doi: 10.1063/1.1949201.
- [51] E. R. Johnson und A. D. Becke (2006). A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions: Inclusion of higher-order corrections. *J. Chem. Phys.* **124** (17), 174104. doi: 10.1063/1.2190220.
- [52] E. Caldeweyher, C. Bannwarth und S. Grimme (2017). Extension of the D3 dispersion coefficient model. *J. Chem. Phys.* **147** (3), 034112. doi: 10.1063/1.4993215.
- [53] E. Caldeweyher u. a. (2019). A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. *J. Chem. Phys.* **150** (15), 154122. doi: 10.1063/1.5090222.
- [54] H. Peng u. a. (2016). Versatile van der Waals Density Functional Based on a Meta-Generalized Gradient Approximation. *Phys. Rev. X* **6** (4). doi: 10.1103/physrevx.6.041005.
- [55] S. Grimme u. a. (2007). Density functional theory with dispersion corrections for supramolecular structures, aggregates, and complexes of (bio)organic molecules. *Org. Biomol. Chem.* **5** (5), 741–758. doi: 10.1039/B615319B.
- [56] O. A. Vydrov und T. Van Voorhis (2010). Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better. *The Journal of Chemical Physics*. **133** (24), 244103. doi: 10.1063/1.3521275.
- [57] VASP Wiki - Category:DFT+U. Aufgerufen am 03.08.2024. URL: <https://www.vasp.at/wiki/index.php/Category:DFT%2BU>.
- [58] VASP Wiki - DFT+U: formalism. Aufgerufen am 03.08.2024. URL: https://www.vasp.at/wiki/index.php/DFT%2BU:_formalism.
- [59] S. L. Dudarev u. a. (1998). Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B* **57** (3), 1505–1509. doi: 10.1103/PhysRevB.57.1505.
- [60] C. Kittel (1996). Introduction to Solid State Physics. 7. Aufl. New York : Wiley. ISBN: 0471111813.
- [61] L. Bergmann und C. Schäfer (1992). Lehrbuch der Experimentalphysik. Band 6: Festkörper. Walter de Gruyter. ISBN: 3-11-012605-2.
- [62] F. Bloch (1929). Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Z. Phys.* **52** (7), 555–600. doi: 10.1007/BF01339455.
- [63] T. Bredow (2017/2018). WP12 Part 3: Crystalline Solids and Surfaces. Vorlesung. Bonn: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Mulliken Center for Theoretical Chemistry.
- [64] H. J. Monkhorst und J. D. Pack (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13** (12), 5188–5192. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [65] P. E. Blöchl (1994). Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50** (24), 17953–17979. doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [66] G. Kresse und D. Joubert (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59** (3), 1758–1775. doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [67] VASP Wiki - Category:Pseudopotentials. Aufgerufen am 31.07.2024. URL: <https://www.vasp.at/wiki/index.php/Category:Pseudopotentials>.
- [68] VASP Wiki - ENCUT. Aufgerufen am 03.08.2024. URL: <https://www.vasp.at/wiki/index.php/ENCUT>.
- [69] L. Kantorovich (2004). Quantum Theory of the Solid State: An Introduction. Bd. 136. Springer Dordrecht. ISBN: 978-1-4020-2153-4. doi: 10.1007/978-1-4020-2154-1.

-
- [70] G. Wulff (1901). XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen. *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater.* **34** (1-6), 449–530. doi: 10.1524/zkri.1901.34.1.449.
- [71] M. v. Laue (1943). Der Wulffsche Satz für die Gleichgewichtsform von Kristallen. *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater.* **105** (1-6), 124–133. doi: 10.1524/zkri.1943.105.1.124.
- [72] J. Gibbs (1928). The Collected Works of J. Willard Gibbs, Volume I: Thermodynamics. Bd. 1. New York, London, Toronto: Longmans, Green und Co.
- [73] W. Demtröder (2016). Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper. 5. Aufl. Springer-Lehrbuch.
- [74] VASP Wiki - Phonons: Theory. Aufgerufen am 31.07.2024. URL: https://www.vasp.at/wiki/index.php/Phonons:_Theory.
- [75] R. Dovesi u. a. (2018). *CRYSTAL17 User's Manual*. URL: <https://www.crystal.unito.it/Manuals/crystal17.pdf>.
- [76] R. Dovesi u. a. (2018). Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **8** (4), e1360. doi: 10.1002/wcms.1360.
- [77] K. Mathew, V. S. C. Kolluru und R. G. Hennig (2018). VASPsol: Implicit solvation and electrolyte model for density-functional theory. <https://github.com/henniggroup/VASPsol>. doi: 10.5281/zenodo.2555053.
- [78] K. Mathew u. a. (2014). Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways. *J. Chem. Phys.* **140**, 084106. doi: 10.1063/1.4865107.
- [79] K. Mathew u. a. (2019). Implicit self-consistent electrolyte model in plane-wave density-functional theory. *J. Chem. Phys.* **151**, 234101. doi: 10.1063/1.5132354.
- [80] W. Demtröder (2017). Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik. 7. Aufl. Springer-Lehrbuch.
- [81] G. Henkelman, A. Arnaldsson und H. Jónsson (2006). A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comput. Mater. Sci.* **36** (3), 354–360. doi: 10.1016/j.commatsci.2005.04.010.
- [82] R. Bader (1990). Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Clarendon Press. ISBN: 978-0198551683.
- [83] W. Tang, E. Sanville und G. Henkelman (2009). A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys.:Condens. Matter.* **21** (8), 084204. doi: 10.1088/0953-8984/21/8/084204.
- [84] E. Sanville u. a. (2007). Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *J. Comput. Chem.* **28** (5), 899–908. doi: 10.1002/jcc.20575.
- [85] A. Ruiz u. a. (2002). Surface activation by Pt-nanoclusters on titania for gas sensing applications. *Mater. Sci. Eng.: C.* **19** (1), 105–109. doi: 10.1016/S0928-4931(01)00451-9.
- [86] G. K. Mor u. a. (2004). A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination. *J. Mater. Res.* **19** (2), 628–634. doi: 10.1557/jmr.2004.19.2.628.
- [87] A. S. Zuruzi u. a. (2007). Metal Oxide “Nanosponges” as Chemical Sensors: Highly Sensitive Detection of Hydrogen with Nanosponge Titania. *Angew. Chem., Int. Ed.* **46** (23), 4298–4301. doi: 10.1002/anie.200700006.
- [88] O. K. Varghese u. a. (2003). Hydrogen sensing using titania nanotubes. *Sens. Actuators, B.* **93** (1), 338–344. doi: 10.1016/S0925-4005(03)00222-3.

- [89] Q. Xie u. a. (2011). Nanosheet-based titania microspheres with hollow core-shell structure encapsulating horseradish peroxidase for a mediator-free biosensor. *Biomaterials*. **32** (27), 6588–6594. doi: 10.1016/j.biomaterials.2011.05.055.
- [90] W. M. Campbell u. a. (2004). Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitized TiO₂ solar cell. *Coord. Chem. Rev.* **248** (13), 1363–1379. doi: 10.1016/j.ccr.2004.01.007.
- [91] W. M. Campbell u. a. (2007). Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*. **111** (32), 11760–11762. doi: 10.1021/jp0750598.
- [92] C. O. Aduda u. a. (2004). Effect of morphology on electron drift mobility in porous TiO₂. *Int. J. Photoenergy*. **6**, 141–147. doi: 10.1155/S1110662X04000170.
- [93] B. O'Regan und M. Grätzel (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. **353**, 737–740. doi: 10.1038/353737a0.
- [94] H. Selhofer, E. Ritter und R. Linsbod (2002). Properties of titanium dioxide films prepared by reactive electron-beam evaporation from various starting materials. *Appl. Opt.* **41** (4), 756–762. doi: 10.1364/AO.41.000756.
- [95] J. Macak u. a. (2005). Self-organized nanotubular TiO₂ matrix as support for dispersed Pt/Ru nanoparticles: Enhancement of the electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochem. Commun.* **7** (12), 1417–1422. doi: 10.1016/j.elecom.2005.09.031.
- [96] T. L. Thompson und J. T. Yates (2006). Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂ – New Photochemical Processes. *Chem. Rev.* **106** (10), 4428–4453. doi: 10.1021/cr050172k.
- [97] M. Ni u. a. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **11** (3), 401–425. doi: 10.1016/j.rser.2005.01.009.
- [98] K. Lv u. a. (2011). Preparation of thermally stable anatase TiO₂ photocatalyst from TiOF₂ precursor and its photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* **509** (13), 4557–4562. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.01.103.
- [99] R. W. Matthews (1987). Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase. *Sol. Energy*. **38** (6), 405–413. doi: 10.1016/0038-092X(87)90021-1.
- [100] S.-Y. Lee und S.-J. Park (2013). TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *J. Ind. Eng. Chem.* **19** (6), 1761–1769. doi: 10.1016/j.jiec.2013.07.012.
- [101] M. A. Fox und M. T. Dulay (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.* **93** (1), 341–357. doi: 10.1021/cr00017a016.
- [102] C. V. Pham u. a. (2020). IrO₂ coated TiO₂ core-shell microparticles advance performance of low loading proton exchange membrane water electrolyzers. *Appl. Catal., B*. **269**, 118762. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118762.
- [103] L. Kong u. a. (2015). Defect-Induced Yellow Color in Nb-Doped TiO₂ and Its Impact on Visible-Light Photocatalysis. *J. Phys. Chem. C*. **119** (29), 16623–16632. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b03448.
- [104] K. C. L. Bauerfeind u. a. (2022). Metal Substitution in Rutile TiO₂: Segregation Energy and Conductivity. *J. Electron. Mater.* **51**, 609–620. doi: 10.1007/s11664-021-09318-4.
- [105] K. Momma und F. Izumi (2011). VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **44** (6), 1272–1276. doi: 10.1107/S0021889811038970.
- [106] Grace. Version 5.1.25. URL: <https://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>.

-
- [107] T. Williams u. a. gnuplot. <https://sourceforge.net/projects/gnuplot/>. Version 4.6-5.4. URL: <http://www.gnuplot.info/index.html>.
- [108] J. K. Burdett u. a. (1987). Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K. *J. Am. Chem. Soc.* **109** (12), 3639–3646. DOI: 10.1021/ja00246a021.
- [109] G. Kresse und J. Hafner (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B.* **47** (1), 558–561. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.558.
- [110] G. Kresse und J. Hafner (1994). Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B.* **49** (20), 14251–14269. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.14251.
- [111] G. Kresse und J. Furthmüller (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6** (1), 15–50. DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [112] G. Kresse und J. Furthmüller (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* **54** (16), 11169–11186. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [113] T. Gould, E. R. Johnson und S. A. Tawfik (2018). Are dispersion corrections accurate outside equilibrium? A case study on benzene. *Beilstein J. Org. Chem.* **14**, 1181–1191. DOI: 10.3762/bjoc.14.99.
- [114] A. Gomer und T. Bredow (2022). Effect of Doping on Rutile TiO₂ Surface Stability and Crystal Shapes. *ChemistryOpen*. **11** (6), e202200077. DOI: 10.1002/open.202200077.
- [115] B. Stahl und T. Bredow (2020). Critical Assessment of the DFT+U Approach for the Prediction of Vanadium Dioxide Properties. *J. Comput. Chem.* **41** (3), 258–265. DOI: 10.1002/jcc.26096.
- [116] J. Zhang u. a. (2013). Giant reduction of the phase transition temperature for beryllium doped VO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (13), 4687–4690. DOI: 10.1039/C3CP44476G.
- [117] Y. Cui u. a. (2016). Formation energies of intrinsic point defects in monoclinic VO₂ studied by first-principles calculations. *AIP Adv.* **6** (10), 105301. DOI: 10.1063/1.4964495.
- [118] M. H. Samat u. a. (2018). First-principles studies on phase stability of TiO₂ by using GGA+U calculations. *AIP Conf. Proc.* **2030** (1), 020058. DOI: 10.1063/1.5066699.
- [119] M. Frisch u. a. (2021). Bridging Experiment and Theory: Enhancing the Electrical Conductivities of Soft-Templated Niobium-doped Mesoporous Titania Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 3219–3224. DOI: 10.1039/d0cp06544g.
- [120] A. A. Bolzan u. a. (1997). Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides. *Acta Crystallogr., Sect. B.* **53** (3), 373–380. DOI: 10.1107/S0108768197001468.
- [121] D. McWhan u. a. (1974). X-ray diffraction study of metallic VO₂. *Phys. Rev. B.* **10** (2), 490. DOI: 10.1103/PhysRevB.10.490.
- [122] A. A. Bolzan u. a. (1994). A Powder Neutron Diffraction Study of Semiconducting and Metallic Niobium Dioxide. *J. Solid State Chem.* **113** (1), 9–14. DOI: 10.1006/jssc.1994.1334.
- [123] L. Vegard (1921). Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Z. Phys.* **5**, 17–26. DOI: 10.1007/BF01349680.
- [124] R. Dronskowski (2005). Computational Chemistry of Solid State Materials. 1. Aufl. Wiley-VCH, 45–86.

- [125] M. E. Arroyo-de Dompablo, A. Morales-García und M. Taravillo (2011). DFT+*U* calculations of crystal lattice, electronic structure, and phase stability under pressure of TiO₂ polymorphs. *J. Chem. Phys.* **135** (5), 054503. DOI: 10.1063/1.3617244.
- [126] O. Y. Long, G. Sai Gautam und E. A. Carter (2020). Evaluating optimal *U* for 3*d* transition-metal oxides within the SCAN+*U* framework. *Phys. Rev. Materials*. **4** (4), 045401. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.045401.
- [127] C. E. Patrick und K. S. Thygesen (2016). Hubbard-*U* corrected Hamiltonians for non-self-consistent random-phase approximation total-energy calculations: A study of ZnS, TiO₂, and NiO. *Phys. Rev. B*. **93** (3), 035133. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.035133.
- [128] E. German, R. Faccio und A. W. Mombrú (2017). A DFT+*U* study on structural, electronic, vibrational and thermodynamic properties of TiO₂ polymorphs and hydrogen titanate: tuning the Hubbard ‘*U*-term’. *J. Phys. Commun.* **1** (5), 055006. DOI: 10.1088/2399-6528/aa8573.
- [129] A. R. Fernández u. a. (2021). Comparative study of the effect of the Hubbard coefficient *U* on the properties of TiO₂ and ZnO. *Mater. Today Commun.* **27**, 102368. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102368.
- [130] Q. Zhao und H. J. Kulik (2019). Stable Surfaces That Bind Too Tightly: Can Range-Separated Hybrids or DFT+*U* Improve Paradoxical Descriptions of Surface Chemistry? *J. Phys. Chem. Lett.* **10** (17), 5090–5098. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b01650.
- [131] M. F. Peintinger, D. V. Oliveira und T. Bredow (2012). Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *J. Comput. Chem.* **34** (6), 451–459. DOI: 10.1002/jcc.23153.
- [132] T. R. Esch, I. Gadaczek und T. Bredow (2014). Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase – A comparative DFT study. *Appl. Surf. Sci.* **288**, 275–287. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.10.021.
- [133] Tobit R. Esch (2016). „Quantenchemische Untersuchungen von Photokatalysatoren auf der Basis binärer und ternärer Übergangsmetallverbindungen“. Diss. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. URL: <https://hdl.handle.net/20.500.11811/6880>.
- [134] P. W. Tasker (1979). The stability of ionic crystal surfaces. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** (22), 4977–4984. DOI: 10.1088/0022-3719/12/22/036.
- [135] H. Perron u. a. (2007). Optimisation of accurate rutile TiO₂ (110), (100), (101) and (001) surface models from periodic DFT calculations. *Theor. Chem. Acc.* **117**, 565–574. DOI: 10.1007/s00214-006-0189-y.
- [136] G. T. K. K. Gunasooriya und J. K. Nørskov (2020). Analysis of Acid-Stable and Active Oxides for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Energy Lett.* **5** (12), 3778–3787. DOI: 10.1021/acsenenergylett.0c02030.
- [137] K. A. Stoerzinger u. a. (2014). Orientation-Dependent Oxygen Evolution Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂. *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (10), 1636–1641. DOI: 10.1021/jz500610u.
- [138] C. Roy u. a. (2018). Trends in Activity and Dissolution on RuO₂ under Oxygen Evolution Conditions: Particles versus Well-Defined Extended Surfaces. *ACS Energy Lett.* **3** (9), 2045–2051. DOI: 10.1021/acsenenergylett.8b01178.
- [139] K. A. Stoerzinger u. a. (2017). Orientation-Dependent Oxygen Evolution on RuO₂ without Lattice Exchange. *ACS Energy Lett.* **2** (4), 876–881. DOI: 10.1021/acsenenergylett.7b00135.

-
- [140] S. Saha, P. Gayen und V. K. Ramani (2020). Facet-dependent Chlorine and Oxygen Evolution Selectivity on RuO₂: An Ab initio Atomistic Thermodynamic Study. *ChemCatChem*. **12** (19), 4922–4929. DOI: 10.1002/cctc.202000617.
- [141] T. Ohno, K. Sarukawa und M. Matsumura (2002). Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their roles in photocatalytic reactions. *New J. Chem.* **26** (9), 1167–1170. DOI: 10.1039/B202140D.
- [142] A. Y. Kuznetsov u. a. (2009). Size dependence of rutile TiO₂ lattice parameters determined via simultaneous size, strain, and shape modeling. *Appl. Phys. Lett.* **94** (19), 193117. DOI: 10.1063/1.3139078.
- [143] W. Jiao u. a. (2013). Synthesis of mesoporous single crystal rutile TiO₂ with improved photocatalytic and photoelectrochemical activities. *Chem. Commun.* **49** (100), 11770–11772. DOI: 10.1039/C3CC46527F.
- [144] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt und R. D. King-Smith (1994). First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO₂ surfaces. *Phys. Rev. B*. **49** (23), 16721–16727. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.16721.
- [145] G. Novell-Leruth, G. Carchini und N. López (2013). On the properties of binary rutile MO₂ compounds, M = Ir, Ru, Sn, and Ti: A DFT study. *J. Chem. Phys.* **138** (19), 194706. DOI: 10.1063/1.4803854.
- [146] Kommunikation mit der Technischen Universität Berlin im Rahmen des Projekts ATO-KAT (2020). Projekttreffen am 02.03.2020. Technische Universität Berlin.
- [147] A. Gomer und T. Bredow (2025). Improving the OER Activity of Titania Via Doping and Adlayers. *ChemistryOpen*. **14** (4), e202400085. DOI: 10.1002/open.202400085.
- [148] Joachim Sebastian Laun (2023). „Quantenchemische Untersuchung von Katalysator-Trägermaterialien“. Diss. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. URL: <https://hdl.handle.net/20.500.11811/10950>.
- [149] X. Xu u. a. (2016). O₂ adsorption on MO₂ (M= Ru, Ir, Sn) films supported on rutile TiO₂(110) by DFT calculations: Probing the nature of metal oxide-support interaction. *J. Colloid Interface Sci.* **473**, 100–111. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.03.059.
- [150] K. S. Exner (2023). On the mechanistic complexity of oxygen evolution: potential-dependent switching of the mechanism at the volcano apex. *Mater. Horiz.* **10** (6), 2086–2095. DOI: 10.1039/D3MH00047H.
- [151] J. K. Nørskov u. a. (2004). Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *J. Phys. Chem. B*. **108** (46), 17886–17892. DOI: 10.1021/jp047349j.
- [152] N. B. Halck u. a. (2014). Beyond the volcano limitations in electrocatalysis – oxygen evolution reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (27), 13682–13688. DOI: 10.1039/c4cp00571f.
- [153] M. García-Mota u. a. (2011). Tailoring the Activity for Oxygen Evolution Electrocatalysis on Rutile TiO₂(110) by Transition-Metal Substitution. *ChemCatChem*. **3** (10), 1607–1611. DOI: 10.1002/cctc.201100160.
- [154] Á. Valdés u. a. (2008). Oxidation and Photo-Oxidation of Water on TiO₂ Surface. *J. Phys. Chem. C*. **112** (26), 9872–9879. DOI: 10.1021/jp711929d.
- [155] G. Wight und C. Brion (1974). K-shell excitations in NO and O₂ by 2.5 keV electron impact. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **4** (4), 313–325. DOI: 10.1016/0368-2048(74)80062-9.
- [156] R. E. LaVilla (1975). The O K α and C K α emission and O K absorption spectra from O₂ and CO₂. IV. *J. Chem. Phys.* **63** (6), 2733–2737. DOI: 10.1063/1.431624.

- [157] S. Kurth, J. P. Perdew und P. Blaha (1999). Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs. *Int. J. Quantum Chem.* **75** (4-5), 889–909. DOI: 10.1002/(SICI)1097-461X(1999)75:4/5<889::AID-QUA54>3.0.CO;2-8.
- [158] C. F. Dickens, C. Kirk und J. K. Nørskov (2019). Insights into the Electrochemical Oxygen Evolution Reaction with ab Initio Calculations and Microkinetic Modeling: Beyond the Limiting Potential Volcano. *J. Phys. Chem. C*. **123** (31), 18960–18977. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03830.
- [159] Y. Song, J. Yang und X.-Q. Gong (2015). Prediction of $\text{Ir}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_2$ (M = Cr, Ru or Pb) Mixed Oxides as Active Catalysts for Oxygen Evolution Reaction from First-Principles Calculations. *Top. Catal.* **58** (10-11), 675–681. DOI: 10.1007/s11244-015-0404-y.
- [160] I. C. Man u. a. (2011). Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces. *ChemCatChem*. **3** (7), 1159–1165. DOI: 10.1002/cctc.201000397.
- [161] J. Rossmeisl u. a. (2007). Electrolysis of water on oxide surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **607** (1), 83–89. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.11.008.
- [162] R. Kötz u. a. (1984). In-situ identification of RuO_4 as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid media. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **172** (1), 211–219. DOI: 10.1016/0022-0728(84)80187-4.
- [163] M. Wohlfahrt-Mehrens und J. Heitbaum (1987). Oxygen evolution on Ru and RuO_2 electrodes studied using isotope labelling and on-line mass spectrometry. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **237** (2), 251–260. DOI: 10.1016/0022-0728(87)85237-3.
- [164] K. Macounova, M. Makarova und P. Krtil (2009). Oxygen evolution on nanocrystalline RuO_2 and $\text{Ru}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ electrodes – DEMS approach to reaction mechanism determination. *Electrochem. Commun.* **11** (10), 1865–1868. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.08.004.
- [165] C. Lin u. a. (2021). In-situ reconstructed Ru atom array on $\alpha\text{-MnO}_2$ with enhanced performance for acidic water oxidation. *Nat. Catal.* **4** (12), 1012–1023. DOI: 10.1038/s41929-021-00703-0.
- [166] R. R. Rao u. a. (2017). Towards identifying the active sites on $\text{RuO}_2(110)$ in catalyzing oxygen evolution. *Energy Environ. Sci.* **10** (12), 2626–2637. DOI: 10.1039/C7EE02307C.
- [167] *Metallpreise auf <https://pmm.umicore.com/>*. Aufgerufen am 28.01.2024. Umicore AG & Co. KG. URL: <https://pmm.umicore.com/>.
- [168] W. Hu, S. Chen und Q. Xia (2014). $\text{IrO}_2/\text{Nb-TiO}_2$ electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acidic medium. *Int. J. Hydrogen Energy*. **39** (13), 6967–6976. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.114.
- [169] S. P. Garg u. a. (1996). The O-Ta (Oxygen-Tantalum) system. *J. Phase Equilib.* **17** (1), 63–77. DOI: 10.1007/BF02648373.
- [170] R. Jinnouchi u. a. (2020). Descriptors representing two- and three-body atomic distributions and their effects on the accuracy of machine-learned inter-atomic potentials. *J. Chem. Phys.* **152** (23), 234102. DOI: 10.1063/5.0009491.
- [171] D. G. Archer und P. Wang (1990). The Dielectric Constant of Water and Debye-Hückel Limiting Law Slopes. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **19** (2), 371–411. DOI: 10.1063/1.555853.
- [172] G. Ritzoulis und A. Fidantsi (2000). Relative Permittivities, Refractive Indices, and Densities for the Binary Mixtures N,N'-Dimethylacetamide with Methanol, Ethanol, 1-Butanol, and 2-Propanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. **45** (2), 207–209. DOI: 10.1021/je990116e.
- [173] *Bader Charge Analysis*. Aufgerufen am 04.11.2024. URL: <https://theory.cm.utexas.edu/henkelman/research/bader/>.

-
- [174] *Code: Bader Charge Analysis*. Aufgerufen am 04.11.2024. URL: <https://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/>.
- [175] M. Yu und D. R. Trinkle (2011). Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration. *J. Chem. Phys.* **134** (6), 064111. DOI: 10.1063/1.3553716.
- [176] G. Pizzi u. a. (2020). Wannier90 as a community code: new features and applications. *J. Phys.:Condens. Matter.* **32** (16), 165902. DOI: 10.1088/1361-648x/ab51ff.
- [177] *SeeK-path: the k-path finder and visualizer*. Aufgerufen am 20.10.2024. URL: <https://www.materialscloud.org/work/tools/seekpath>.
- [178] Y. Tezuka u. a. (1994). Photoemission and Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy Studies of TiO₂ (Rutile) and SrTiO₃. *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1), 347–357. DOI: 10.1143/JPSJ.63.347.
- [179] S. Rangan u. a. (2010). Energy Level Alignment of a Zinc(II) Tetraphenylporphyrin Dye Adsorbed onto TiO₂(110) and ZnO(1120) Surfaces. *J. Phys. Chem. C.* **114** (2), 1139–1147. DOI: 10.1021/jp909320f.
- [180] Z. Wang u. a. (2020). Acid-Stable Oxides for Oxygen Electrocatalysis. *ACS Energy Lett.* **5** (9), 2905–2908. DOI: 10.1021/acsenerylett.0c01625.
- [181] Kommunikation mit Katharina Bauerfeind im Rahmen des Projekts ATO-KAT (2022). Projekttreffen am 02.06.2022. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- [182] A. B. Christian u. a. (2015). Local and long-range magnetic order of the spin – $\frac{3}{2}$ system CoSb₂O₆. *Phys. Rev. B.* **92** (17), 174425. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.174425.
- [183] S. Maintz u. a. (2016). LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT. *J. Comput. Chem.* **37** (11), 1030–1035. DOI: 10.1002/jcc.24300.
- [184] S. Maintz u. a. (2013). Analytic projection from plane-wave and PAW wavefunctions and application to chemical-bonding analysis in solids. *J. Comput. Chem.* **34** (29), 2557–2567. DOI: 10.1002/jcc.23424.
- [185] R. Nelson u. a. (2020). LOBSTER: Local orbital projections, atomic charges, and chemical-bonding analysis from projector-augmented-wave-based density-functional theory. *J. Comput. Chem.* **41** (21), 1931–1940. DOI: 10.1002/jcc.26353.
- [186] J. Reimers u. a. (1989). Crystal structure and magnetism in CoSb₂O₆ and CoTa₂O₆. *J. Solid State Chem.* **83** (1), 20–30. DOI: 10.1016/0022-4596(89)90049-2.
- [187] X. Gao u. a. (2023). Acid-stable antimonate based catalysts for the electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Nano Res.* **16** (4), 4691–4697. DOI: 10.1007/s12274-022-5132-6.
- [188] M. Frisch u. a. (2021). Mesoporous WC Films with NiO-Protected Surface: Highly Active Electrocatalysts for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction. *ChemSusChem.* **14** (21), 4708–4717. DOI: 10.1002/cssc.202101243.
- [189] W.-F. Chen, J. T. Muckerman und E. Fujita (2013). Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts. *Chem. Commun.* **49** (79), 8896–8909. DOI: 10.1039/C3CC44076A.
- [190] Q. Liang, G. Brocks und A. Bieberle-Hütter (2021). Oxygen evolution reaction (OER) mechanism under alkaline and acidic conditions. *J. Phys.: Energy.* **3** (2), 026001. DOI: 10.1088/2515-7655/abdc85.
- [191] J. Rossmeisl, A. Logadottir und J. Nørskov (2005). Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chem. Phys.* **319** (1), 178–184. DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.05.038.
- [192] T. Xu u. a. (2024). Theoretical study on oxygen evolution reaction mechanism of double rare earth europium-doped graphene under hydroxyl modification in alkaline environment. *Mol. Catal.* **559**, 114053. DOI: 10.1016/j.mcat.2024.114053.

- [193] X. Zhao u. a. (2019). Hydroxyl group modification improves the electrocatalytic ORR and OER activity of graphene supported single and bi-metal atomic catalysts (Ni, Co, and Fe). *J. Mater. Chem. A*. **7**, 24583–24593. DOI: 10.1039/C9TA08661G.
- [194] J. Ziołkowski und L. Dziembaj (1985). Empirical relationship between individual cation-oxygen bond length and bond energy in crystals and in molecules. *J. Solid State Chem.* **57** (3), 291–299. DOI: 10.1016/0022-4596(85)90153-7.
- [195] T. Epicier u. a. (1988). Neutron powder diffraction studies of transition metal hemicarbides M_2C_{1-x} -II. In situ high temperature study on W_2C_{1-x} and Mo_2C_{1-x} . *Acta Metall.* **36** (8), 1903–1921. DOI: 10.1016/0001-6160(88)90293-3.
- [196] B. Lönnberg (1986). Thermal expansion studies on the subcarbides of group V and VI transition metals. *J. Less-Common Met.* **120** (1), 135–146. DOI: 10.1016/0022-5088(86)90635-1.
- [197] O. Diaz-Morales u. a. (2015). Guidelines for the Rational Design of Ni-Based Double Hydroxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catal.* **5** (9), 5380–5387. DOI: 10.1021/acscatal.5b01638.
- [198] T. Sun u. a. (2019). Direct high-resolution mapping of electrocatalytic activity of semi-two-dimensional catalysts with single-edge sensitivity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **116** (24), 11618–11623. DOI: 10.1073/pnas.1821091116.
- [199] M. Görlin u. a. (2017). Tracking Catalyst Redox States and Reaction Dynamics in Ni–Fe Oxyhydroxide Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts: The Role of Catalyst Support and Electrolyte pH. *J. Am. Chem. Soc.* **139** (5), 2070–2082. DOI: 10.1021/jacs.6b12250.
- [200] M.-A. Ha u. a. (2024). Fe-Doped Ni-Based Catalysts Surpass Ir-Baselines for Oxygen Evolution Due to Optimal Charge-Transfer Characteristics. *ACS Catal.* **14** (23), 17347–17359. DOI: 10.1021/acscatal.4c04489.
- [201] D. Song u. a. (2019). Thin Nickel Layer with Embedded WC Nanoparticles for Efficient Oxygen Evolution. *ACS Appl. Energy Mater.* **2** (5), 3452–3460. DOI: 10.1021/acsaem.9b00258.
- [202] R. Tesch (2024). „Structure and properties of electrochemical interfaces from first principles simulations“. Diss. Jülich: RWTH Aachen University. ISBN: 9783958067530. URL: <https://epflicht.ulb.uni-bonn.de/urn/urn:nbn:de:hbz:5:2-1365030>.
- [203] M. H. Hansen und J. Rossmeisl (2016). pH in Grand Canonical Statistics of an Electrochemical Interface. *J. Phys. Chem. C*. **120** (51), 29135–29143. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09019.
- [204] Handbook of Materials Modeling (2020). Applications: Current and Emerging Materials. 2. Aufl. Springer Cham. ISBN: 978-3-319-44680-6. DOI: 10.1007/978-3-319-44680-6.

Anhang

A.1 Dipolkorrektur

Die Geometrien der substituierten Rutil-Oberflächen $M_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ mit $M = Nb, Ta$ wurden mit PBE-D4 und GW-Potenzialen berechnet. Die resultierenden Energien mit 12 oder 20 Å Vakuum oder einer Dipolkorrektur mit 12 Å sind in Tabelle A.1 aufgeführt. Bei der (100)- und (001)-Oberfläche zeigen die Energien von 12 Å mit Dipolkorrektur keine signifikante Änderung im Vergleich zu den berechneten ohne Anwendung dieser Korrektur. Auch die Vergrößerung des Vakuums auf 20 Å verändert die Oberflächenenergien kaum.

Im Gegensatz dazu stehen die Superelemente mit einem Inversionszentrum bzw. einer Spiegelebene für die Oberflächen (100) bzw. (001). Deren Oberflächenenergien unterscheiden sich deutlich von denen der PUC. Der Unterschied liegt bei 9 % bzw. 23 % für (100) bei Nb- und Ta-substituiertem Rutil und 8 % bzw. 14 % für (001).

Die in VASP implementierte Dipolkorrektur ist für einen nicht-symmetrischen Ansatz ohne Superelemente nicht effektiv genug.

Tabelle A.1: Oberflächenenergien der Dipol-Oberflächen berechnet mit 900 eV in J/m^2 bei verschiedenem Vakuum (12 Å und 20 Å) oder der VASP-Dipolkorrektur (Dipolkorr.) mit 12 Å Vakuum im Vergleich zur Superelemente (SZ). Alle Zustände sind diamagnetisch. PBE-D4-Ergebnisse. Werte aus Gomer und Bredow,^[114] veröffentlicht unter der CC BY-NC-ND 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

	(100)				(001)			
	12 Å	20 Å	Dipolkorr.	SZ	12 Å	20 Å	Dipolkorr.	SZ
$Nb_{0,5}Ti_{0,5}O_2$	0,96	0,95	0,96	0,86	1,16	1,15	1,16	1,24
$Ta_{0,5}Ti_{0,5}O_2$	1,11	1,11	1,12	0,86	1,21	1,20	1,21	1,37

A.2 Mathematische Formeln

Berechnung der mittleren relativen Abweichung (engl. *mean relative deviation* (MRD)) und der mittleren absoluten Abweichung (engl. *mean absolute relative deviation* (MARD)) mit den Gitterparametern a , c und der fraktionellen Sauerstoffkoordinate $x(\text{O})$:

$$MRD = \frac{1}{N} \sum_1^N \frac{n_i - \bar{n}}{\bar{n}} \cdot 100 = \frac{1}{3} \left(\frac{a_{\text{calc}} - a_{\text{exp}}}{a_{\text{exp}}} + \frac{c_{\text{calc}} - c_{\text{exp}}}{c_{\text{exp}}} + \frac{x_{\text{calc}} - x_{\text{exp}}}{x_{\text{exp}}} \right) \cdot 100 \quad (\text{A.1})$$

$$MARD = \frac{1}{N} \sum_1^N \frac{|n_i - \bar{n}|}{\bar{n}} \cdot 100 = \frac{1}{3} \left(\frac{|a_{\text{calc}} - a_{\text{exp}}|}{a_{\text{exp}}} + \frac{|c_{\text{calc}} - c_{\text{exp}}|}{c_{\text{exp}}} + \frac{|x_{\text{calc}} - x_{\text{exp}}|}{x_{\text{exp}}} \right) \cdot 100. \quad (\text{A.2})$$

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung von Para-, Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus. . . .	22
3.1	Optimierte Struktur von Rutil-TiO ₂ und die oktaedrische Umgebung der Titanatome.	26
3.2	Optimierte Struktur der 2 × 2 × 3-Superzelle von Nb _{1/3} Ti _{2/3} O ₂	32
3.3	Positionen der Sauerstoff-Leerstellen in der Bulk-PUC von M _{0,5} Ti _{0,5} O _{1,75}	35
3.4	Oberflächenmodelle von M _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ : (110), (100), (001) und (101).	36
3.5	Konvergenz der <i>cutoff</i> -Energie: Oberflächenenergien von TiO ₂ mit 10 Oberflächenlagen.	37
3.6	Konvergenz der Anzahl der Lagen: Oberflächenenergien von TiO ₂	38
3.7	Konvergenz der Anzahl der Lagen: Oberflächenenergien von Nb _{0,5} Ti _{0,5} O ₂	39
3.8	Substituierte M _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ -Oberflächenmodelle: (110)-PUC, (100)-SZ, (001)-SZ, (101)-PUC.	41
3.9	Konvergenz der Anzahl der Lagen: Oberflächenenergien von TiO ₂ , Nb _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ , Ta _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ , V _{0,5} Ti _{0,5} O ₂	42
3.10	Wulff-Konstruktionen von TiO ₂ , Nb _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ , Ta _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ , V _{0,5} Ti _{0,5} O ₂	45
3.11	Oberflächenenergien der verschiedenen Substitutionspositionen der Metalle von Nb _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ (110) und Ta _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ (110).	46
3.12	Metallkationenkonfigurationen in der PUC der substituierten M _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ (110)- und M _{1/3} Ti _{2/3} O ₂ (110)-Oberfläche.	48
3.13	Positionen in der (110)-, (101)-, (100)-, (001)-Oberfläche der vier Sauerstoff-Leerstellen.	51
3.14	Metallkationenkonfigurationen in der PUC der substituierten Nb _{1/3} Ir _{1/12} Ti _{7/12} O ₂ (110)-Oberfläche.	53
3.15	Reaktionsdiagramm eines idealen OER-Katalysators.	59
3.16	Konvergenz der Anzahl der Lagen: Adsorptionsenergien von M–O, M–OH und M–OOH auf TiO ₂ (110) und Nb _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ (110).	60
3.17	2 × 1-, 2 × 2-, und 3 × 1-Superzelle von TiO ₂	63
3.18	Adsorptionsenergie als Funktion des Bedeckungsgrades θ auf TiO ₂ (110).	63
3.19	Adsorptionsstrukturen von M–OOH auf TiO ₂ , Nb _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ , IrO ₂ :Ir _{1/3} Ti _{2/3} O ₂ , TaO ₂ :Nb _{1/3} Ti _{2/3} O ₂ , Nb _{1/3} Ir _{1/12} Ti _{7/12} O ₂ mit 5c-Ti/5c-Nb und mit 5c-Ti/5c-Ir.	64
3.20	Reaktionsdiagramm von TiO ₂ , IrO ₂ , Nb _{1/3} Ti _{2/3} O ₂ und IrO ₂ :Nb _{1/3} Ti _{2/3} O ₂	66
3.21	Reaktionsdiagramm von Nb _{1/3} Ir _{1/12} Ti _{7/12} O ₂ mit verschiedenen Adsorptionsstellen (5c-Ti, 5c-Nb, 5c-Ir) im Vergleich zu TiO ₂	68
3.22	Reaktionsdiagramm von Strukturen mit Monolagen-Beschichtung im Vergleich zu deren Trägermaterial.	69
3.23	Vulkanplot von ausgewählten Strukturen.	72

3.24	Bader-Ladungen.	73
3.25	Bandstrukturen von TiO_2 , $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$, IrO_2 , RhO_2 : $\text{Nb}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$	74
3.26	Bandstrukturen von $\text{Nb}_{1/3}\text{Ir}_{1/12}\text{Ti}_{7/12}\text{O}_2$ mit 5c-Nb/Ti und 5c-Ir.	75
4.1	$2 \times 2 \times 1$ -Superzelle von $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$ und die oktaedrische Umgebung der Metallatome.	78
4.2	Struktur von Tri-Rutil $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ und die oktaedrische Umgebung der Metallatome. .	79
4.3	$2 \times 2 \times 1$ -Superzellen der $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$ -Oberflächen: (110), (100), (001) und (101).	80
4.4	Wulff-Konstruktionen von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$, $\text{Co}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$, $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}(\text{SbO}_3)_2$, $\text{Co}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}(\text{SbO}_3)_2$	82
4.5	PDOS von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2(110)$	83
4.6	Adsorptionsstrukturen von M–OOH auf $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2(110)$	83
5.1	Strukturen von reinem NiO, M–O, M–OH, M–OOH auf NiO, reinem NiO: W_2C , M–O, M–OH, molekularem M–OOH und dissoziiertem OOH auf NiO: W_2C	88

Tabellenverzeichnis

3.1	Methodentest: Gitterparameter und fraktionelle Koordinate des Sauerstoffatoms von Rutil-TiO ₂	27
3.2	Gitterparameter a und c der reinen und substituierten Rutilstrukturen, deren Verhältnis c/a und deren Winkel γ	29
3.3	Mit verschiedenen Dispersionskorrekturen berechnete Gitterparameter a , c der reinen und substituierten Rutilstrukturen, deren Verhältnis c/a und deren Winkel γ	31
3.4	Gitterparameter a und c der reinen und der 33 bzw. 50 % substituierten Rutilstrukturen, deren Verhältnis c/a und deren Winkel γ	32
3.5	Vergleich von VASP-PBE-D4 und CRYSTAL-PBE-D3(BJ): Gitterparameter a und c von M _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ mit M = Sc, Y, deren Verhältnis c/a und deren Winkel γ	34
3.6	Durchschnittliche atomare Magnetisierung von Bulk M _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ mit M = Sc, Y.	34
3.7	Gitterparameter a , c , deren Verhältnis c/a und die Bildungsenergie der Sauerstoff-Leerstelle E_{vac} des diamagnetischen M _{0,5} Ti _{0,5} O _{1,75}	35
3.8	Oberflächenenergien der niedrig indizierten Rutil-Oberflächen von M _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ mit M = Ti, V, Nb, Ta.	43
3.9	M-O-Bindungslängen der nächstgelegenen Nachbaratome der reinen und substituierten Rutil-Strukturen der Bulks und niedrig indizierten Oberflächen.	43
3.10	Prozentualer Beitrag der niedrig indizierten Oberflächen zur Einkristallform nach dem Gibbs-Wulff-Theorem.	45
3.11	Thermodynamisch stabilste Metallkationenkonfigurationen der substituierten Rutil(110)-Oberflächen.	47
3.12	Durchschnittliche atomare Magnetisierung der M _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ -Oberflächen.	49
3.13	Oberflächenenergien der niedrig indizierten Oberflächen von Sc _{0,5} Ti _{0,5} O _{1,75} und Y _{0,5} Ti _{0,5} O _{1,75} mit Sauerstoff-Defekten in verschiedenen Oberflächenebenen.	50
3.14	Relative Stabilitäten von Nb _{1/3} Ir _{1/12} Ti _{7/12} O ₂ im Vergleich zur stabilsten Konfiguration.	52
3.15	Thermodynamisch stabilste Metallkationenkonfigurationen der substituierten Rutil(110)-Oberflächen mit Monolagen-Beschichtung.	54
3.16	Vibrations- und Entropiekorrekturen mit $T = 298$ K von H ₂ und H ₂ O.	61
3.17	Vibrations- und Entropiekorrekturen mit $T = 298$ K der Adsorptionsintermediate.	62
3.18	Für die Rutil(110)-Oberfläche berechnete Adsorptionsenergien mit und ohne Metalloxyd-Monolagen-Beschichtung.	65
3.19	Berechnete mittlere atomare Bader-Ladungen von (substituiertem) Rutil.	73
4.1	Gitterparameter von Co(SbO ₃) ₂ und dessen substituierten Verbindungen.	79

4.2	Oberflächenenergien von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ und dessen substituierten Verbindungen.	81
4.3	Prozentualer Beitrag der niedrig indizierten Oberflächen zur Einkristallform nach dem Gibbs-Wulff-Theorem von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2$ und dessen substituierten Verbindungen. .	81
4.4	Adsorptionsenergien, Überspannung von $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2(110)$ mit Adsorption auf Co oder Sb.	84
5.1	Gitterparameter von NiO und W_2C	87
5.2	Adsorptionsenergien, Überspannung von NiO(100) und $\text{NiO}:\text{W}_2\text{C}$	89
5.3	Mittlere atomare Bader-Ladungen von NiO und $\text{NiO}:\text{W}_2\text{C}$	89
A.1	Oberflächenenergien der Dipol-Oberflächen bei verschiedenem Vakuum oder der VASP-Dipolkorrektur im Vergleich zur Superzelle.	107