



## 38 Atomlu Ni-Pt-Cu Üçlü Nanoalaşımalarının Yapısal ve Dinamik Özellikleri

### *Structural and Dynamic Properties of 38-atom Ni-Pt-Cu Ternary Nanoalloys*

Hüseyin Yıldırım<sup>1\*</sup>, Haydar Arslan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Karabük Üniversitesi, Yenice Meslek Yüksekokulu, Karabük, Türkiye

<sup>2</sup>Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Zonguldak, Türkiye

### Öz

Bu çalışmada,  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) üçlü nanoalaşımaların global optimizasyonları atomlar arası etkileşimler Gupta çok cisim potansiyeli ile modellenerek ve Basın-Hopping algoritması kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanoalaşımaların kararlılığı fazlalık enerji analizi ve bağ sayısı analizi ile incelenmiştir. Optimizasyon sonucunda elde edilen tüm kompozisyonların global minimum yapıları, Moleküler Dinamik (MD) simülasyonlarında başlangıç konfigürasyonları olarak alınmıştır.  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) üçlü nanoalaşımalarının erime sıcaklıkları Kanonik topluluk (NVT) koşullarında MD simülasyonları ile incelenmiştir. Erime geçişlerini belirlemek için kalorik eğri ve Lindemann kriteri kullanılmıştır.  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) üçlü nanoalaşımaların MD simülasyonları sonucunda erime sıcaklıklarının kompozisyona bağlı olarak dalgalanmalar gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, erime sürecinde optimizasyon sonucunda elde edilen en kararlı kompozisyonların dinamik davranışları Bağ-Açı analizi (BAA) ve kare ortalama yer değiştirmelerin karekökü (RMSD) gibi farklı analiz yöntemleri ile incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Bakır, Erime sıcaklığı, Nikel, Optimizasyon, Platin

### Abstract

In this study, global optimizations of  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) ternary nanoalloys were performed by modelling interatomic interactions with Gupta many-body potential and by Basın Hopping algorithm. Stability of nanoalloys were investigated with the excess energy analysis and bond number analysis. The global minimum structures of all compositions obtained as a result of optimization were taken as the initial configurations in Molecular Dynamics (MD) simulations. Melting temperatures of  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) ternary nanoalloys were investigated with the MD simulations in canonical ensemble conditions (NVT). Caloric curve and Lindemann index were used to determine the melting transitions. As a result of MD simulations of  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) ternary nanoalloys, it was determined that the melting temperatures fluctuate depending on the composition. Also, dynamic behaviours of the most stable composition obtained as a result of optimization in melting process investigated by different analysis method such as Bond-angle analysis (BAA) and root mean square displacement (RMSD).

**Keywords:** Copper, Melting temperature, Nickel, Optimization, Platinum

### 1. Giriş

Nanoalaşımaların kimyasal ve fiziksel özelliklerinin, nanoalaşımaların kompozisyonunun nanoalaşımaları oluşturan atomların türüne bağlı olarak değişmesi, nanoalaşımaların katalizör, optik, elektronik cihazlar, manyetik veri depolama, sensörler ve yakıt hücreleri gibi uygulamalarda kullanımını artırmaktadır (Taran vd. 2020, Wilson ve Johnston 2002). Özellikle geleneksel fosil yakıtların artan tüketiminin neden

olduğu enerji krizi ve çevre kirliliği nedeniyle yakıt hücreleri gibi çevre dostu, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi büyük ilgi görmektedir (Xia vd. 2019, Wu vd. 2020, Zheng 2017, Yousaf vd. 2018). Bir yakıt hücresinin performansı, yakıt hücresindeki temel bileşen olan elektrokatalizörün verimliliğine ve düşük maliyetine bağlıdır. (Noh vd. 2015, Cao vd. 2014). Yakıt hücreleri için en etkili elektrokatalizörler, mükemmel reaktiviteleri ve kararlılıkları nedeniyle Platin (Pt) bazlı katalizörlerdir. Birçok çalışma, Pt bazlı nanoalaşımaların, oksijen indirgeme reaksiyonu, metanol oksidasyon reaksiyonu ve etilen glikol oksidasyon reaksiyonu gibi yakıt hücrelerinin önemli reaksiyonlarında iyi performans gösterdiğini ortaya koymaktadır (Noh vd.

\*Sorumlu yazarın e-posta adresi: [huseyinyildirim@karabuk.edu.tr](mailto:huseyinyildirim@karabuk.edu.tr)

Hüseyin Yıldırım [orcid.org/0000-0002-8554-3885](https://orcid.org/0000-0002-8554-3885)

Haydar Arslan [orcid.org/0000-0002-6624-9314](https://orcid.org/0000-0002-6624-9314)

2015, Zhang vd. 2017, Lan vd. 2019, Hong vd. 2015, Tao vd. 2017).

Pt bazlı katalizörlerin yakıt hücrelerinde yüksek katalitik aktiviteye sahip olmalarına rağmen, Pt rezervlerinin sınırlı ve pahalı olması Pt bazlı katalizörlerin yaygın kullanımını engellemektedir (Zheng 2017, Tao vd. 2017). Bu nedenle, Pt bazlı katalizörlerin maliyetini düşürmek için, pahalı bir metal olan Pt'nin katalizörlerde kullanımını azaltılarak Pt bazlı ikili (Cuevas-Muniz vd. 2015, Carpenter vd. 2012, Zhang vd. 2015, Deng vd. 2010, Herauld vd. 2016, Chaves vd. 2015) ve üçlü (Hong vd. 2015, Magalhaes ve Colmati 2017, Wang vd. 2015, Fu vd. 2015, Kang vd. 2016, Mao vd. 2015, Zhang vd. 2015) nanokatalizörler yoğun bir şekilde incelenmektedir. Özellikle, Pt'nin ucuz 3d geçiş metalleriyle (Fe, Co, Cu, Ni, vb.) alaşımlanması, yüksek performanslı ve düşük maliyetli elektrokatalizörlerin sentezlenmesi için yaygın olarak benimsenen bir yaklaşımdır (Wu vd. 2020, Cao vd. 2019). Bu çerçevede yapılan bazı deneysel çalışmaların sonuçları, Ni-Pt-Cu üçlü nanoalaşım katalizörlerinin yakıt hücreleri için mükemmel elektrokatalizörler olduğunu göstermiştir (Cao vd. 2019, Park vd. 2020).

Bu çalışmada, Ni-Pt-Cu nanoalaşımının yapısal ve dinamik özellikleri hakkında yeterli literatür bilgisi olmadığı için,  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) üçlü nanoalaşımının yapısal ve dinamik özellikleri incelenmiştir. 38 atomlu bir nanoalaşımı seçmemizin nedeni, 38'in çoklu ikosahedron geometriye sahip olmasıdır (Yıldırım ve Arslan 2020). Çoklu ikosahedron yapılar, 13 atomu iç içe geçmiş temel ikosahedronlardan oluşmaktadır ve bazı atomlarını birbirleriyle paylaşmaktadırlar. Çoklu ikosahedron yapılar, temel ikosahedronun merkezindeki atom ikosahedron atomu olarak tanımlanarak, kaç adet ikosahedron atomu içerdiğine göre sınıflandırılmaktadır. Örneğin 38 atomlu çoklu ikosahedron yapı, 6 adet iç içe geçmiş temel ikosahedron içermektedir ve altı katlı simetrik (sixfold) çoklu ikosahedron yapı olarak adlandırılmaktadır. 13, 23, 26, 38, 55... gibi sihirli sayıda atomdan oluşan ikosahedron (Ih) geometriye sahip nanoalaşımın sıkı istiflenmiş bir yüzeye sahiptirler ve önemli yapısal ve elektronik kararlılık sergilerler (Yıldırım ve Arslan 2019, Taran 2019). Ayrıca, 100'den az atom içeren nanoalaşımın büyüklük ve kompozisyona bağlı olarak daha karmaşık erime davranışları sergilerler (Yıldırım ve Arslan 2020).

Özetle, bu çalışmada  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımında kompozisyon ve erime sıcaklığı arasındaki ilişki ve global optimizasyon sonucu elde edilen en kararlı kompozisyonun erime sürecindeki yapısal değişimleri incelenmiştir.

Global optimizasyon, bir nanoalaşımın en düşük enerjiye ve en kararlı kimyasal düzene sahip global minimum geometrisini tahmin edebilmektedir ve Gupta potansiyeli gibi yarı deneysel modellerle çok uyumludur (Ferrando vd. 2008). Ni-Pt-Cu nanoalaşımının yapısal ve dinamik özelliklerini anlamak, mevcut ve gelecekteki teknolojik uygulamalar için yeni fırsatlar sağlamaya katkıda bulunması beklenmektedir.

## 2. Gereç ve Yöntem

$Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) üçlü nanoalaşımının en kararlı kimyasal düzene sahip olan global minimum yapıları Basin-Hopping algoritması (Wales ve Doye 1997, Goh vd. 2017) kullanılarak GMIN programı (Gould vd. 2014, Fundora-Galano ve Orgaz 2018) ile elde edilmiştir.  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımında Ni, Pt ve Cu atomları arasındaki etkileşimler Gupta çok-cisim potansiyeli (Cleri ve Rosato 1993, Gupta 1981) ile modellenmiştir ve Gupta parametreleri Tablo 1'de verilmiştir (Taran vd. 2020, Yang vd. 2020, Wu vd. 2017). Ni-Cu etkileşim parametreleri daha önce Gupta potansiyeli için türetilmediği için Ni-Ni ve Cu-Cu saf metal Gupta potansiyel parametrelerinin ortalaması alınarak elde edilmiştir. (Bruma vd. 2013, Arslan vd. 2015).  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımının optimizasyonu sonucunda elde edilen global minimum yapıları MD simülasyonları için başlangıç konfigürasyonları olarak alınmıştır ve nanoalaşımın erime sıcaklıkları kompozisyona bağlı olarak elde edilmiştir.  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımının erime davranışları herhangi bir periyodik sınır koşulu olmaksızın, Kanonik Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi ile DL-POLY MD simülasyon paketi (Todorov vd. 2006, Bush vd. 2006) kullanılarak incelenmiştir. Sistem sıcaklığı, küçük sayıda atomdan oluşan nanoalaşım için uygun olan 1.0 ps'lik gevşeme süresi ile Andersen termostatı ile kontrol edilmiştir. Newton hareket denklemleri, 5 fs zaman adımı Velocity Verlet algoritması kullanılarak 400000 adımda entegre edilmiştir. Her bir nanoalaşım, global minimum yapısından (0 K) başlanarak 1300 K'e kadar 5K sıcaklık artışıyla ısıtılmıştır. Bu simülasyon kurgusu 2.6 K/ns ısıtma oranına karşılık gelmektedir. 2.6 K/ns'lik ısıtma oranı için dengeleme simülasyonları 100 ps, zaman ortalama özelliklerinin üretim süresi için 1900 ps uygulanmıştır.  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımının erime sıcaklıkları kalorik eğri ve Lindemann kriteri ile analiz edilmiştir. Optimizasyon sonucunda, fazlalık enerji (excess energy) analizi ve bağ sayısı analizi ile bulunan en kararlı kompozisyonun erime sürecindeki yapısal değişimleri incelenmiştir.

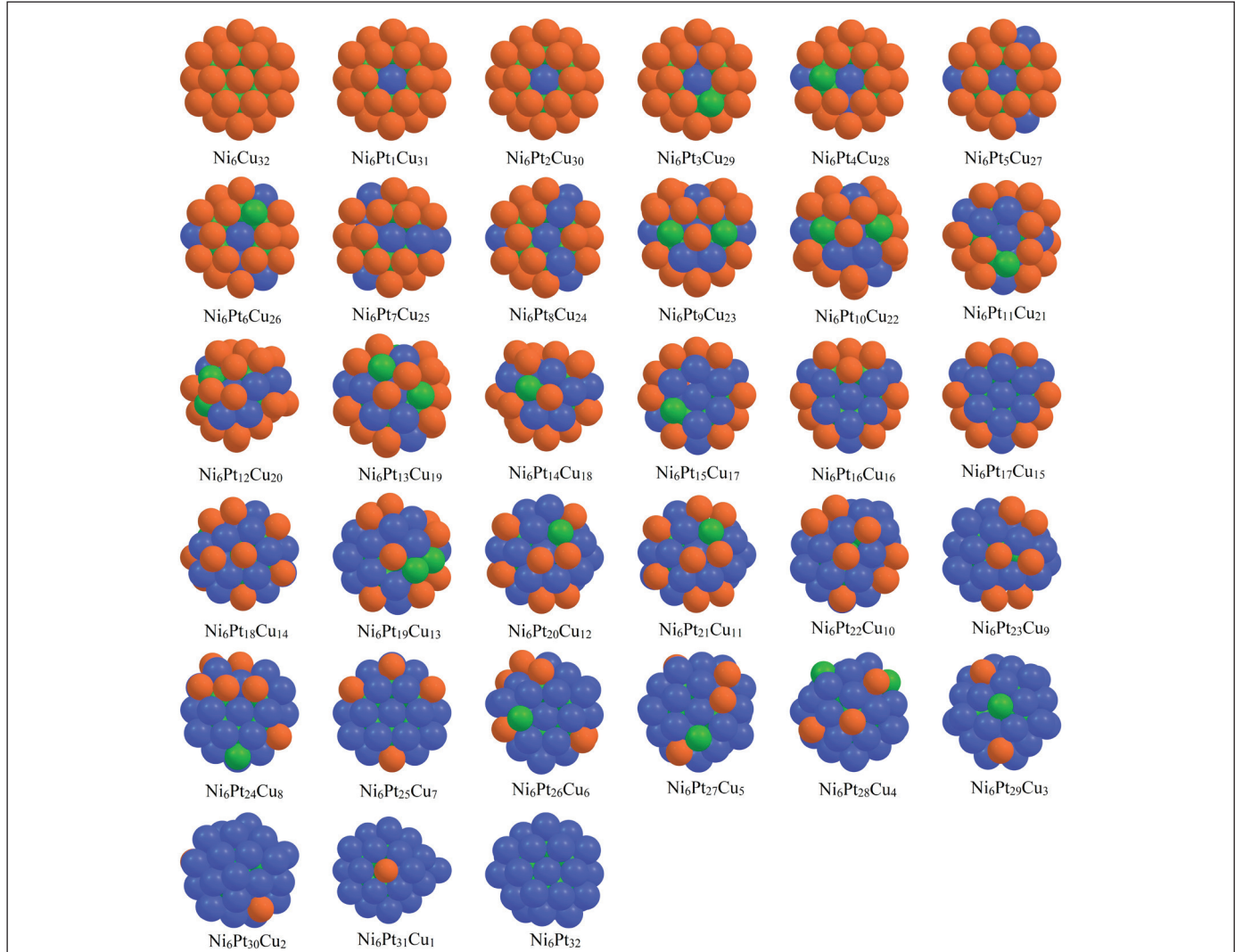
### 3. Bulgular

$\text{Ni}_6\text{Pt}_n\text{Cu}_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) üçlü nanoalaşımının optimizasyonları, nikel atomlarının sayısı 6'da sabitlenerek, platin ve bakır atomlarının toplam sayısı 32 olacak şekilde atom sayıları değiştirilerek Basın-Hopping algoritması kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sonucunda  $\text{Ni}_6\text{Pt}_n\text{Cu}_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) üçlü nanoalaşımının her kompozisyonu için en düşük enerjiye sahip global minimum yapıları çoğunlukla 1h geometride elde edilmiştir ve Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekil 1'de Ni, Pt ve Cu atomları sırasıyla yeşil, mavi ve kırmızı küreler ile gösterilmiştir.

**Çizelge 1.** Ni-Pt-Cu üçlü nanoalaşımının Gupta potansiyel parametreleri

	A (eV)	p	q	$\xi$ (eV)	$r_0$ (Å)
Ni-Ni	0.0958	11.340	2.2700	1.5624	2.4910
Ni-Pt	0.1688	10.976	3.1352	2.0520	2.6325
Ni-Cu	0.0906	11.150	2.2740	1.3932	2.5236
Pt-Pt	0.2975	10.612	4.0040	2.6950	2.7747
Pt-Cu	0.1600	10.786	3.1410	1.8200	2.6660
Cu-Cu	0.0855	10.960	2.2780	1.2240	2.5562



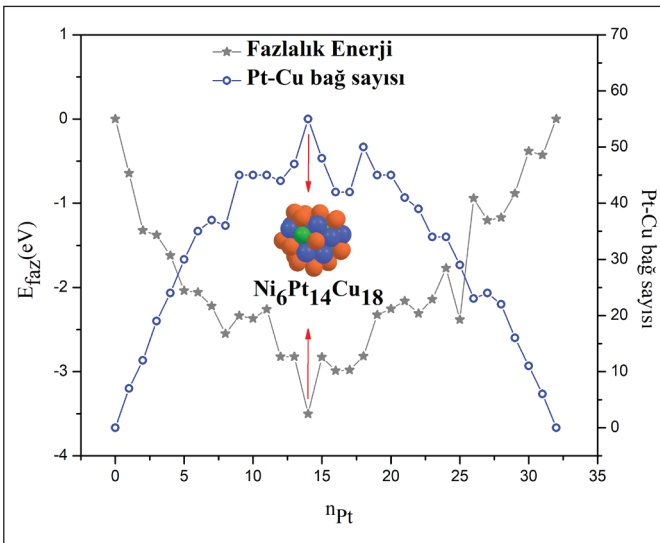
**Şekil 1.**  $\text{Ni}_6\text{Pt}_n\text{Cu}_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımının optimizasyon sonucunda elde edilen global minimum geometrileri.

Fazlalık enerji analizi, nanoalaşımların kompozisyona göre kararlılığını araştırmak için global minimum enerjileri kullanan faydalı bir analiz yöntemidir. Geometri optimizasyonları sonucunda elde edilen 38 atomlu  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) üçlü metal nanoalaşımlar için fazlalık enerji hesabı ( $E_{faz}$ ) Eşitlik (1) ile tanımlanmaktadır (Yıldırım ve Arslan 2020, Wu vd. 2015).

$$E_{faz} = E(Ni_6Pt_nCu_{32-n}) - n \frac{E(Ni_6Pt_{32})}{32} - (32 - n) \frac{E(Ni_6Cu_{32})}{32} \quad (1)$$

Burada,  $E(Ni_6Pt_nCu_{32-n})$  üçlü nanoalaşımlarının toplam enerjisini,  $E(Ni_6Pt_{32})$  ve  $E(Ni_6Cu_{32})$  ise ikili Ni-Pt ve Ni-Cu nanoalaşımlarının toplam enerjilerini temsil etmektedir. Fazlalık enerji analizinde, fazlalık enerjinin en düşük değeri en kararlı kompozisyonu vermektedir. Pt atomlarının sayısının ( $n$ ) bir fonksiyonu olarak Şekil 2 ile verilen  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımların fazlalık enerji eğrisine göre en kararlı yapı  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  olarak elde edilmiştir.

$Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımlarının global optimizasyonları sonucunda elde edilen en düşük enerjiye ve en kararlı kimyasal düzene sahip global minimum geometrileri Şekil 1'de gösterilmektedir. Şekil 1'de gösterildiği gibi Cu atomları sadece  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımlarının yüzeyine yerleşmektedirler. Ni, Pt ve Cu atomlarının çekirdeğe veya yüzeye yerleşme eğilimleri atomların yüzey enerjilerine ve bağlanma enerjilerine bağlı olarak açıklanabilmektedir. Nanoalaşımlarda diğer atomlardan daha küçük



Şekil 2.  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımlarının fazlalık enerjilerinin ve Pt-Cu bağ sayılarının Pt sayısına göre değişimi.

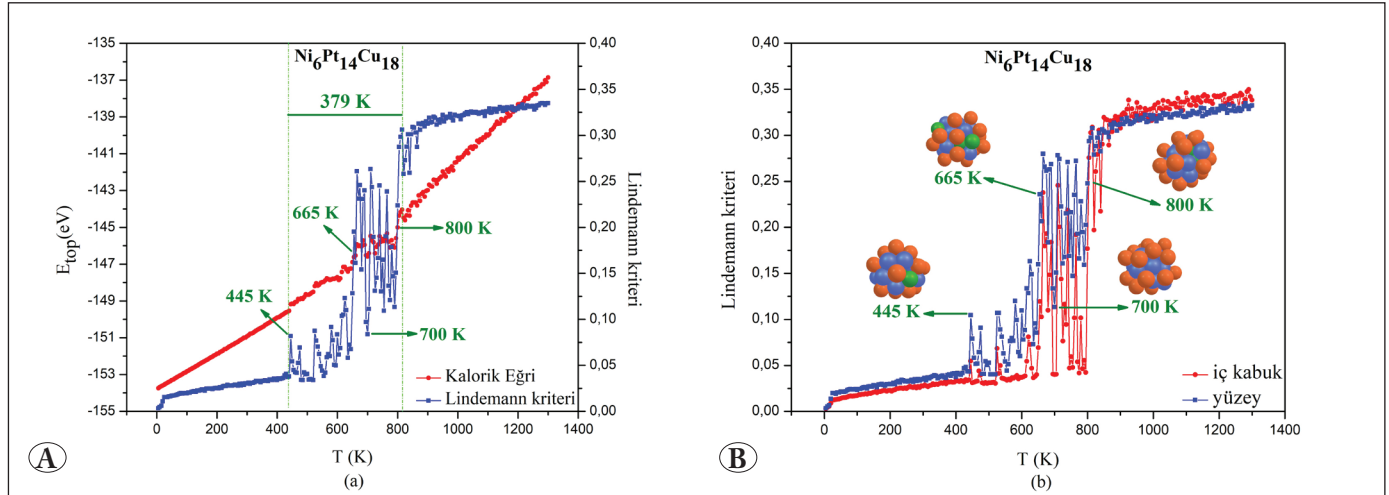
yüzey ve bağlanma enerjisine sahip atomlar nanoalaşımların yüzeyine yerleşmektedirler. Cu atomları ( $113.9 \text{ meV}\text{\AA}^{-2}$ ), Ni ( $149 \text{ meV}\text{\AA}^{-2}$ ) ve Pt ( $159 \text{ meV}\text{\AA}^{-2}$ ) atomlarından daha küçük yüzey enerjisine sahip olduğu için bütün  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımlarında yüzeye yerleşmeyi tercih etmişlerdir. Ayrıca, Cu atomu ( $3.49 \text{ eV/atom}$ ) Ni ( $4.44 \text{ eV/atom}$ ) ve Pt ( $5.84 \text{ eV/atom}$ ) atomundan daha küçük bağlanma enerjisine sahiptir (Ferrando vd. 2008).

Şekil 2 ile gösterilen  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımlarının fazlalık enerji eğrisine göre  $Ni_6Cu_{32}$  ve  $Ni_6Pt_{32}$  ikili nanoalaşımlarının fazlalık enerji değeri  $E_{faz}=0$  olduğu görülmektedir.  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımlarının en kararlı kompozisyonu olarak bulunan  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  nanoalaşımlarının fazlalık enerji değeri ise,  $E_{faz}=-3.5 \text{ eV}$ 'dir. Bu sonuç, en kararlı nanoalaşımın ikili nanoalaşımlara göre karışmaya daha elverişli olduğunu göstermektedir.

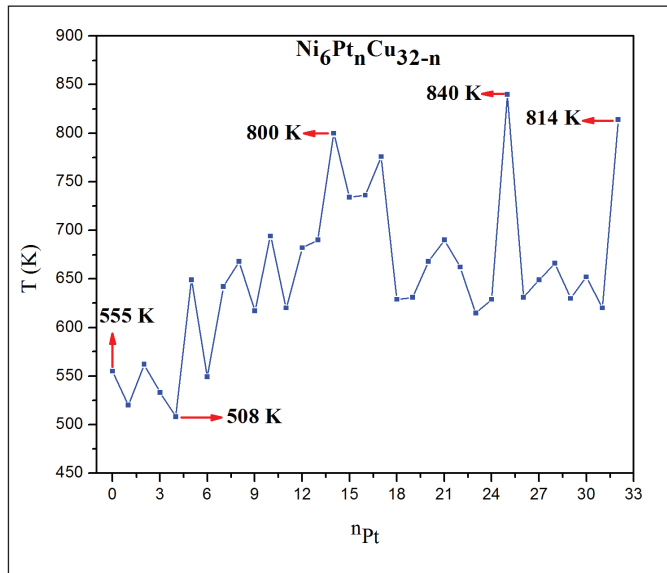
$Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımlarının kararlılığını etkileyen faktörlerden biri de Pt-Cu bağ sayısıdır ve  $E_{faz}$  değerleri ile arasında bir ilişki vardır (Wang vd. 2016). Pt-Cu bağ sayısı, Pt atomlarının sayısının ( $n$ ) bir fonksiyonu olarak Şekil 2 ile verilmiştir. Şekil 2'ye göre,  $E_{faz}$  değeri en düşük olan kompozisyonun Pt-Cu bağ sayısı en fazladır. Bu sonuç, daha fazla Pt-Cu bağına sahip kompozisyonların daha kararlı olduğunu göstermektedir.

Bir nanoalaşımın erime sıcaklığı, nanoalaşım ısıtıldığında katı halden sıvı hale geçiş yaptığı sıcaklıktır. MD simülasyon yönteminde nanoalaşımların erime sıcaklığını belirlemek için kullanılan en yaygın yöntemler, kalorik eğri ve Lindemann kriteridir. Kalorik eğri, nanoalaşımın erime sürecinde toplam enerjinin ( $E_{top}$ ) sıcaklıkla değişimini vermektedir ve nanoalaşım katı halden, sıvı hale geçtiğinde kalorik eğride bir sıçrama gözlenmektedir. Kalorik eğrideki bu sıçrama erime sıcaklığına karşılık gelmektedir. Kalorik eğrilerden elde edilen  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımlarının erime sıcaklıklarını desteklemek için Lindemann kriteri de kullanılmıştır. Lindemann kriterine göre atomlar arası mesafe %10-%15 arasında değişim gösterdiğinde sistemde erime başlamış demektir. Lindemann kriterinin kritik değeri genellikle 0.1 olarak alınır, ancak kritik değer, atomlar arasındaki etkileşimlerin doğası, kuantum etkilerinin büyüklüğü ve kristal yapı gibi faktörlere bağlı olarak 0.05 ile 0.20 arasında değişebilmektedir. Lindemann kriteri Eşitlik (2) ile tanımlanmaktadır (Yıldırım ve Arslan 2020, Garip 2018, Garip 2019).

$$\delta_i = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i \neq j} \sqrt{\frac{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}{r_{ij}}} \quad (2)$$



**Şekil 3. (A)**  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim eğrisi. **(B)**  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  nanoalaşımının her katmanının Lindemann kriterinin sıcaklığa göre değişim eğrisi.



**Şekil 4.**  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımının kompozisyona bağlı erime sıcaklıkları.

Burada,  $N$  toplam atom sayısı,  $i$  sistemdeki her bir atomu,  $j$  ise her bir atomun en yakın komşu atomlarını temsil etmektedir.  $r_{ij}$  parametresi  $i$  atomunun en yakın komşu atomları ile arasındaki mesafe ve  $\langle r_{ij} \rangle$  ifadesi de mesafelerin istatistiksel ortalaması anlamına gelmektedir.

Fazlalık enerji analizi sonucunda bulunan  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  en kararlı kompozisyonunun kalorik eğrisi ve Lindemann kriteri Şekil 3A'da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir.  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  nanoalaşımının Şekil 3A'ya göre, erime sıcaklığı 800 K'dir. Ayrıca, 437 K değerinde başlayıp 816 K sıcaklığına kadar devam eden aralıkta bir izomerleşme mevcuttur.

Yaklaşık 379 K'lik bu sıcaklık aralığında  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  nanoalaşımını sıvı faza geçmiş ardından yine katı faza dönmüştür. İzomerleşmeyi  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  nanoalaşımının katmanlarına göre daha detaylı incelemek için  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  nanoalaşımının her katmanının Lindemann kriterinin sıcaklığa göre değişimleri Şekil 3B'de verilmiştir. Şekil 3B'ye göre nanoalaşımın yüzeyindeki atomlar merkeze yakın olan atomlardan daha büyük Lindemann kriterine sahiptir. İzomerizasyon aralığındaki bazı sıcaklıklarda  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  yüzeyinde bakır atomlarının baskın olduğu Şekil 3B'de görülmektedir. Bu sonuç, nanoalaşımında meydana gelen bu izomerleşmeye yüzey atomlarının katkısı daha fazladır şeklinde yorumlanabilir. Garip, 38 atomlu  $Pd_nPt_{6-n}Au_{32}$  nanoalaşımının farklı ısıtma oranlarında erime dinamiğini incelediği çalışmasında benzer sonuçlar bulmuştur (Garip 2020).

$Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımının erime sıcaklığı üzerindeki kompozisyon etkisini incelemek için tüm kompozisyonların erime sıcaklıkları kalorik eğri ve Lindemann kriteri kullanılarak bulunmuş ve erime sıcaklıkları Pt atomlarının sayısının ( $n$ ) bir fonksiyonu olarak Şekil 4'te verilmiştir. MD simülasyon sonuçları  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımının erime sıcaklıklarının kompozisyona bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Şekil 4'te gösterildiği gibi, nanoalaşımın kompozisyonu ile erime sıcaklıkları arasında doğrusal bir ilişki yoktur.  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımını için  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  kompozisyonuna kadar erime sıcaklıkları genel olarak artmaktadır. Bu aralıkta bulunan  $Ni_6Pt_4Cu_{28}$  kompozisyonunun erime sıcaklığı Ni-Pt-Cu nanoalaşımının sahip olduğu en düşük erime sıcaklığıdır

(508 K).  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  kompozisyonu  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımlarının en kararlı kompozisyonudur ve en yüksek üçüncü erime sıcaklığına (800 K) sahiptir.  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  kompozisyonundan  $Ni_6Pt_{32}$  kompozisyonuna kadar erime sıcaklıkları genel olarak azalmaktadır.  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  kompozisyonundan  $Ni_6Pt_{25}Cu_7$  kompozisyonuna kadar erime sıcaklıkları 800 K ile 840 K arasında dalgalanmaktadır.  $Ni_6Pt_nCu_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımlarının  $Ni_6Pt_{25}Cu_7$  kompozisyonunda sahip olduğu erime sıcaklığı (840 K) Ni-Pt-Cu nanoalaşımlarının sahip olduğu en yüksek erime sıcaklığıdır. Ayrıca Şekil 4'ten  $Ni_6Cu_{32}$  ikili nanoalaşımının (555 K),  $Ni_6Pt_{32}$  ikili nanoalaşımından (814 K) daha düşük erime sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir. Genel olarak, Pt bakımından zengin olan Ni-Pt-Cu nanoalaşımlarının erime sıcaklıklarının, Cu bakımından zengin olan Ni-Pt-Cu nanoalaşımlarının erime sıcaklıklarından büyük olduğu görülmektedir. Ek olarak Ni, Pt ve Cu atomlarının bulk erime sıcaklıkları sırasıyla 1728 K, 2045 K ve 1358 K'dir (Kittel 2004). Ni-Pt-Cu üçlü nanoalaşımların erime sıcaklıkları Pawlow yasasına (Pawlow 1909) göre beklenildiği gibi bulk erime sıcaklıklarından daha düşüktür.

Bu çalışmada,  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  nanoalaşımının farklı sıcaklıklardaki yapılarını sınıflandırmak için Ortak Komşu Analizi temeline dayanan OVITO'daki (Stukowski 2010) BAA yöntemi kullanılmıştır. BAA yöntemi, Ih, BCC (Hacim Merkezli Kübik), HCP (Altıgensel Sıkı Paketli) ve FCC (Yüzey Merkezli Kübik) koordinasyon yapılarını ayırt etmek için geliştirilmiştir (Ackland ve Jones 2006, Stukowski 2012).  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  nanoalaşımının BAA değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Tabloyu incelediğimizde, Lindemann kriteri ile verilen bazı sıcaklıklarda FCC, HCP, BCC ve Ih geometrik yapısına sahip atomlar arasında yapısal geçişler gözlenmektedir. Bu nedenle Şekil 2'de bu sıcaklıklarda Lindemann kriteri hızlı bir şekilde artıp azalmaktadır. Erime sıcaklığından sonra yapı çok düzensiz bir halde olduğu için, Ih geometrik yapısına sahip atom bulunmamaktadır. Ayırı-

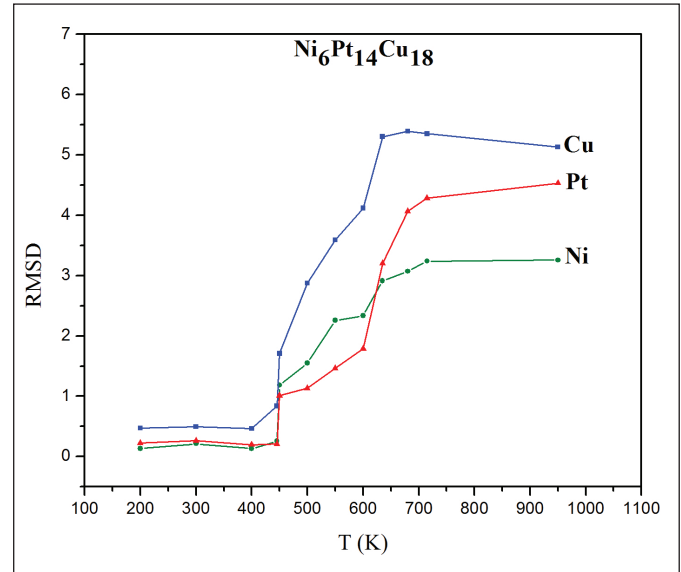
ca erime sıcaklığından sonra, düzensiz atomların sayısının biraz arttığını görülmektedir. Genel olarak, erimeden önce ve sonra düzensiz atomlar daha fazladır.

RMSD, atom kümelerinin erime sıcaklığından önce ve sonra atom hareketlerini analiz etmek için kullanılan bir bağıntıdır ve Eşitlik (3) ile verilmektedir (Jindal vd. 2017).

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i (x_i - x_i^R)^2 + (y_i - y_i^R)^2 + (z_i - z_i^R)^2} \quad (2)$$

Burada  $x_i$ ,  $y_i$  ve  $z_i$ ,  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  üçlü nanoalaşımının 0 K'daki koordinatlarını,  $x_i^R$ ,  $y_i^R$  ve  $z_i^R$  ise herhangi bir sıcaklıktaki koordinatlarını göstermektedir. N ise toplam atom sayısıdır.

$Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  üçlü nanoalaşımının RMSD değerleri, çeşitli sıcaklıklarda 1100 K'e kadar hesaplanmıştır ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 5'te gösterilmiştir. Şekil 5 incelendiğinde düşük sıcaklıklarda,  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  nanoalaşımının Ni, Pt ve Cu atomlarının hareketliliğinin hemen hemen sabit olduğu görülmektedir. Sıcaklığın



Şekil 5.  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  nanoalaşımının RMSD değişimi.

Çizelge 2.  $Ni_6Pt_{14}Cu_{18}$  nanoalaşımının farklı sıcaklıklardaki yapısal değişimleri.

T(K)	FCC	HCP	BCC	Ih	Düzensiz (Diğer)
0	0	0	3	4	31
300	0	1	1	3	33
445	0	1	2	3	32
665	0	1	2	5	30
700	1	5	2	5	25
800	0	2	0	7	29
1000	1	1	4	0	32
1300	0	1	3	0	34

artmasıyla birlikte, Ni, Pt, Cu atomlarının hareketliliği artmaya başladığı için RMSD değerleri sıcaklıkla birlikte aniden yükselmektedir. Atomların hareketliliğindeki bu artışlar  $\text{Ni}_6\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{18}$  nanoalaşımının iç kısmında bulunan Ni atomlarına göre, yüzeyinde bulunan Pt ve Cu atomlarında daha fazla olduğu görülmektedir. Bu bize erime sürecinde, yüzey atomlarındaki hareketlenmenin daha erken başladığını göstermektedir.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada Gupta çok cisim potansiyelini kullanarak Ni-Pt-Cu nanoalaşımını farklı kompozisyonlarda teorik olarak incelenmiştir. Optimizasyon sonucunda,  $\text{Ni}_6\text{Pt}_n\text{Cu}_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımının global minimum yapıları çoğunlukla Ih geometride elde edilmiştir.  $\text{Ni}_6\text{Pt}_n\text{Cu}_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımının yapısal analizi sonucunda, en düşük fazlalık enerji değerine ve en fazla Pt-Cu bağına sahip kompozisyonun en kararlı kompozisyon olduğu görülmüştür. Fazlalık enerji analizi ile bağ sayısı analizi sonucunda  $\text{Ni}_6\text{Pt}_n\text{Cu}_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımının en kararlı kompozisyonu  $\text{Ni}_6\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{18}$  kompozisyonu olarak bulunmuştur. MD simülasyonları NVT koşullarında, Ni-Pt-Cu üçlü nanoalaşımının erime davranışları üzerindeki kompozisyon etkisini araştırmak için kullanılmıştır.  $\text{Ni}_6\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{18}$  nanoalaşımının erime sıcaklığı 800 K olarak bulunmuştur. MD simülasyon sonuçları,  $\text{Ni}_6\text{Pt}_n\text{Cu}_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımının erime sıcaklıklarının kompozisyona bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.  $\text{Ni}_6\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{18}$  kompozisyonunun  $\text{Ni}_6\text{Pt}_n\text{Cu}_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımını için en kararlı kompozisyon olmasına rağmen,  $\text{Ni}_6\text{Pt}_{25}\text{Cu}_7$  kompozisyonunun en yüksek erime sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, Pt bakımında zengin olan Ni-Pt-Cu nanoalaşımının erime sıcaklıkları, Cu bakımından zengin olan Ni-Pt-Cu nanoalaşımının erime sıcaklıklarından büyük olduğu görülmüştür. Ek olarak,  $\text{Ni}_6\text{Pt}_n\text{Cu}_{32-n}$  ( $n=0-32$ ) nanoalaşımının erime sıcaklıklarının bulk erime sıcaklıklarından daha düşük olduğu elde edilmiştir. Lindemann kriteri ve BAA birlikte değerlendirildiğinde,  $\text{Ni}_6\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{18}$  nanoalaşımının erime bölgesinde artan sıcaklık ile birlikte yapısal değişiklikler olduğu görülmüştür.  $\text{Ni}_6\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{18}$  nanoalaşımının RMSD değerlerindeki değişime göre, artan sıcaklıkla Cu atomlarının Ni ve Pt atomlarından daha hareketli olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, Ni-Pt-Cu üçlü nanoalaşımının çok fonksiyonlu özellikleri için büyük önem taşımaktadır ve üçlü bir nanoalaşımında bir atom sabit tutulup diğer iki atom değiştirildiğinde yeni ve kullanışlı malzemelerin geliştirilmesine rehberlik edeceği beklenilmektedir.

#### 5. Kaynaklar

- Ackland, G. J., Jones, A. P., 2006.** Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation. *Phys. Rev. B*, 73, 054104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.054104>
- Arslan, H., Garip, A. K., Johnston, R. L., 2015.** Theoretical study of the structures and chemical ordering of Cobalt-Palladium nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 28311-28321. <https://doi.org/10.1039/C5CP01029B>
- Bruma, A., Ismail, R., Paz-Borbon, L. O., Arslan, H., Barcaro, G., Fortunelli, A., Li, Z. Y., Johnston, R. L., 2013.** DFT study of the structures and energetics of 98-atom AuPd clusters. *Nanoscale*, 5, 646-652. <https://doi.org/10.1039/C2NR32517A>
- Bush, I. J., Todorov, I. T., Smith, W., 2006.** DAFT DL\_POLY distributed memory adaptation of the smoothed particle mesh ewald method. *Comput. Phys. Commun.*, 175(5), 323-329. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.05.001>
- Cao, X., Han, Y., Gao, C., Xu, Y., Huang, X., Willander, M., Wang, N., 2014.** Highly catalytic active PtNiCu nanochains for hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 9, 301-308. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.08.008>
- Cao, L., Zhao, Z., Liu, Z., Gao, W., Dai, S., Gha, J., Xue, W., Sun, H., Duan, X., Pan, X., Mueller, T., Huang, Y., 2019.** Differential surface elemental distribution leads to significantly enhanced stability of PtNi-based ORR catalysts. *Matter*, 1(6), 1567-1580. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.07.015>
- Carpenter, M. K., Moylan, T. E., Kukreja, R. S., Atwan, M. H., Tessema, M. M., 2012.** Solvothermal synthesis of Platinum alloy nanoparticles for Oxygen Reduction Electrocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (20), 8535-8542. <https://doi.org/10.1021/ja300756y>
- Chaves, A. S., Rondina, G. G., Piotrowski, M. J., Da Silva J. L. F., 2015.** Structural formation of binary PtCu clusters: A density functional theory investigation. *Comput. Mater. Sci.*, 98, 278-286. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.11.022>
- Cleri, F., Rosato, V., 1993.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48(1), 22-33. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22>
- Cuevas-Muniz, F. M., Gurrola, M. P., Tellez-Vazquez, O., Esparza, R., Guerra-Balcazar, M., Arriaga, L. G., Ledesma-Garcia, J., 2015.** Correlation between theoretical data and experimental selective properties of PtAg core-shell nanoparticles for oxygen reduction reactions. *Int. J. Hydrog. Energy*, 40(48):17284-17290. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.096>
- Deng, L., Hu, W., Deng, H., Xiao, S., 2010.** Surface segregation and structural features of bimetallic Au-Pt nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 114(25), 11026-11032. <https://doi.org/10.1021/jp100194p>

- Ferrando, R., Jellinek, J., Johnston, R. L., 2008.** Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles, *Chemical Reviews*, 108(3): 845–910.
- Fu, G., Xia, B., Ma, R., Chen, Y., Tang, Y., Lee, J., 2015.** Trimetallic PtAgCu@PtCu core@shell concave nanooctahedrons with enhanced activity for formic acid oxidation reaction. *Nano Energy*, 12, 824–832. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.01.041>
- Fundora-Galano, G., Orgaz, E., 2018.** Structural stability of binary Pd<sub>34-n</sub>M<sub>n</sub> (M=Cu, Ag, Au) clusters. *Theor. Chem. Acc.*, 137(6). <https://doi.org/10.1007/s00214-018-2268-2>
- Garip, A. K., 2018.** A Molecular Dynamics study: Structures and thermal stability of Pd<sub>m</sub>Pt<sub>(13-m)</sub>Ag<sub>42</sub> ternary nanoalloys. *Int. J. Mod. Phys. C*, 29 (09), 1850084. <https://doi.org/10.1142/S0129183118500845>
- Garip, A. K., 2019.** The composition effect for the thermal properties of Pd<sub>n</sub>Ag<sub>(42-n)</sub>Pt<sub>13</sub> ternary nanoalloys: a molecular dynamics study. *Mol. Simul.*, 45 (13), 1004-1013. <https://doi.org/10.1080/08927022.2019.1627347>
- Garip, A. K., 2020.** Kesilmiş oktahedron yapısına sahip Pd<sub>n</sub>Pt<sub>6-n</sub>Au<sub>32</sub> nanoalaşımlarının erime dinamiği. *DÜBİTED*, 8, 1732-1745. <https://doi.org/10.29130/dubited.622000>
- Goh, J., Akola, J., Ferrando, R., 2017.** Geometric structure and chemical ordering of large AuCu clusters: A computational Study. *J. Phys. Chem. C*, 121(20), 10809-10816. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11958>
- Gould, A. L., Heard, C. J., Logsdail, A. J., Catlow, C. R. A., 2014.** Segregation effects on the properties of (AuAg)<sub>147</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(39), 21049-21061. <https://doi.org/10.1039/c4cp00753k>
- Gupta, R. P., 1981.** Lattice relaxation at a metal surface. *Phys. Rev. B*, 23, 6265. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.6265>
- Herault, N., Olivet, L., Pirault-Roy, L., Especel, C., Vicerich, M. A., Pieck, C. L., Epron, F., 2016.** Controlled preparation and characterization of Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalysts for reactions in reducing conditions. *Appl. Catal. A*, 517, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.02.024>
- Hong, W., Shang, C., Wang, J., Wang, E., 2015.** Trimetallic PtCuCo hollow nanospheres with a dendritic shell for enhanced electrocatalytic activity toward ethylene glycol electrooxidation. *Nanoscale*, 7, 9985-9989. <https://doi.org/10.1039/C5NR01679G>
- Jindal, S., Chiriki, S., Bulusu, S. S., 2017.** Spherical harmonics based descriptor for neural network potentials: Structure and dynamics of Au<sub>147</sub> nanocluster. *J. Chem. Phys.*, 146, 204301. <https://doi.org/10.1063/1.4983392>
- Kang, J., Chen, T., Zhang, D., Guo, L., 2016.** PtNiAu trimetallic nanoalloys enabled by a digestive-assisted process as highly efficient catalyst for hydrogen generation. *Nano Energy*, 23, 145-152. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.017>
- Kittel C., 2004.** Introduction to Solid State Physics. 8. Edition, Wiley, 704 s.
- Lan, J., Li, C., Liu, T., Yuan, Q., 2019.** One-step synthesis of porous PtNiCu trimetallic nanoalloy with enhanced electrocatalytic performance toward methanol oxidation. *J. S. Chem. Soc.*, 23 (1), 43-51. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.04.002>
- Magalhaes, M. M., Colmati, F., 2014.** Carbon-Supported PtSnCu, PtCu and PtSn electrocatalysts for ethanol oxidation in acid Mmedia. *J. Braz. Chem. Soc.*, 25(8). <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140111>
- Mao, J., Cao, T., Chen, Y., Wu, Y., Chen, C., Peng, Q., Wang, D., Li, Y., 2015.** Seed-mediated synthesis of hexameric octahedral PtPdCu nanocrystals with high electrocatalytic performance. *Chem Comm.*, 51(84), 15406-15409. <https://doi.org/10.1039/c5cc06740e>
- Noh, S. H., Han, B., Ohsaka, T., 2015.** First-principles computational study of highly stable and active ternary PtCuNi nanocatalyst for oxygen reduction reaction. *Nano Res.*, 8, 3394-3403. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0839-2>
- Park, H., Kim, D., Kim, H., Oh, S., Jung, W. S., Kim, S., 2020.** Binder-coated electrodeposited PtNiCu catalysts for the oxygen reduction reaction in high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Appl. Surf. Sci.*, 510, 145444. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145444>
- Pawlow, P., 1909.** Über die Abhängigkeit des schmelzpunktes von der oberflächenenergie eines festen Körpers. *Z. Phys. Chem.*, 65, 545, 1-35. <https://doi.org/10.1515/zpch-1909-6502>
- Stukowski, A., 2010.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 18(1), 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
- Stukowski, A., 2012.** Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 20(4), 045021. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/20/4/045021>
- Tao, J., Ji, Q., Shao, G., Li, Z., Liu, T., Wen, Y., 2017.** Stable structure optimization of Pt-X-Cu (X=Au, Ag, Pd and Rh) trimetallic nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, 716, 240-250. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.300>
- Taran, S., 2019.** 13 Atomlu Cu-Au-Pt üçlü metal nanoalaşımların yapısal özellikleri. *DÜBİTED*, 7, 1204-1216. <https://doi.org/10.29130/dubited.512614>



- Taran, S., Garip, A. K. ve Arslan, H., 2020.** Investigation of the chemical ordering and structural properties of the trimetallic (PtNi)<sub>n</sub>@Ag Nanoalloys. *J. Clust. Sci.*, <https://doi.org/10.1007/s10876-020-01778-8>
- Todorov, I. T., Smith, W., Trachenko, K., Dove M. T., 2006.** DL\_POLY\_3: new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism. *J. Mater. Chem.*, *16*(20), 1911-1918. <https://doi.org/10.1039/B517931A>
- Wales, D. J., Doye, J. P. K., 1997.** Global optimization by Basin-Hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 Atoms. *J. Phys. Chem. A*, *101*(28), 5111-5116. <https://doi.org/10.1021/jp970984n>
- Wang, M., He, Y., Li, R., Ma, Z., Zhang, Z., Wang, X., 2015.** Electrochemical activated PtAuCu alloy nanoparticle catalysts for formic acid, methanol and ethanol electro-oxidation. *Electrochim. Acta*, *178*, 259-269. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.157>
- Wang, L., Yang, Y., Wang, N., Huang, S., 2016.** Theoretical investigation of structural, electronic and magnetic properties for Pt<sub>n</sub>Ni<sub>55-n</sub> (n=0-55) nanoparticles. *Comput. Mater. Sci.*, *117*, 15-23. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.01.016>
- Wilson, N. T., Johnston, R. L., 2002.** A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy clusters. *J. Mater. Chem.*, *12*, 2913-2922. <https://doi.org/10.1039/B204069G>
- Wu, G., Liu, Q., Wu, X., 2015.** Geometrical and energetic properties in 38-atom trimetallic Au-Pd-Pt clusters. *Chem. Phys. Lett.*, *620*, 92-97. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.12.022>
- Wu, G., Sun, Y., Wu, X., Chen, R., Wang, Y., 2017.** Large scale structural optimization of trimetallic Cu-Au-Pt clusters up to 147 atoms. *Chem. Phys. Lett.*, *686*, 103-110. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.08.049>
- Wu, D., Zhang, W., Lin, A., Cheng, D., 2020.** Low Pt-content ternary PtNiCu nanoparticles with hollow interiors and accessible surfaces as enhanced multifunctional electrocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *12*, 8, 9600-9608. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b20076>
- Xia, Z., Li, C. M., Dai, L., 2019.** Controlled surface elemental distribution enhances catalytic activity and stability. *Matter*, *1*, 1445-1455. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.11.009>
- Yang, Y., Zhao, Z., Zhu, J., Cheng, D., 2020.** Effect of size and composition on the structural stability of Pt-Ni nanoalloys. *J. Clust. Sci.*, *31*, 609-614. <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01502-1>
- Yıldırım, H., Arslan, H., 2019.** CuAgAu üçlü nanoalaşımın optimizasyonu ve erime dinamiği. *BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi*, *21*(1), 336-351. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.547194>
- Yıldırım, H., Arslan, H., 2020.** Size and composition effect on structural properties and melting behaviors of Cu-Ag-Au ternary nanoalloys. *Int. J. Mod. Phys. C*, *31*(06), 2050078. <https://doi.org/10.1142/S0129183120500783>
- Yousaf, A. B., Alsaydeh, S. A. M., Zavahir, F. S., Kasak, P., Zaidi, J., 2018.** Ultra-low Pt-decorated NiCu bimetallic alloys nanoparticles supported on reduced graphene oxide for electro-oxidation of methanol. *MRS Communications*, *8*(03):1-8. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.140>
- Zhang, P., Dai, X., Zhang, X., Chen, Z., Yang, Y., Sun, H., Wang, X., Wang, H., Wang, M., Su, H., Li, D., Li, X., Qin, Y., 2015.** One-Pot synthesis of ternary Pt-Ni-Cu nanocrystals with high catalytic performance. *Chem. Mater.*, *27*(18), 6402-6410. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02575>
- Zhang, P., Hu, Y., Li, B., Zhang, Q., Zhou, C., Yu, H., Zhang, X., Chen, L., Eichhorn, B., Zhou, S., 2015.** Kinetically stabilized Pd@Pt core-shell octahedral nanoparticles with thin Pt layers for enhanced catalytic hydrogenation performance. *ACS Catal.*, *5* (2), 1335-1343. <https://doi.org/10.1021/cs501612g>
- Zhang, H., Wang, H., Cao, J., Ni, Y., 2017.** Hierarchical Cu-Ni-Pt dendrites: Two-step electrodeposition and highly catalytic performances. *J. Alloys Compd.*, *698*, 654-661. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.212>
- Zheng, J., 2017.** Seawater splitting for high-efficiency hydrogen evolution by alloyed PtNi<sub>x</sub> electrocatalysts. *Appl. Surf. Sci.*, *413*, 360-365. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.285>