

Abstract

The growth of Pt on rutile $\text{TiO}_2(110)$ and their interaction with CO were followed by means of ab initio calculations. The hydrogen saturated cluster approach has been used to model the neutral TiO_2 surface. At an atomic level, the most favorable adsorption site was considered among three convincing adsorption sites on rutile surface, namely on-top, Ti hollow, and O hollow site. DFT and HF predicted the preferential adsorption at O hollow site, while MP2 indicated Ti hollow site. In the Pt growth process, all interaction energies involved in stabilization of the cluster were determined over 2- and 3-dimension cluster. By analyzing the interaction of square planar and square pyramidal Pt cluster and TiO_2 , the island growth nature of Pt was pointed out. The monolayer characteristic found under CO exposure at low growth temperature was observed to arise from the higher mobility of Pt atom and lower in the strain process within the cluster. The adsorption of CO on Pt was weakened with the presence of Pt and TiO_2 interaction. The electronic effects led by electron transfer and geometric effect were predominant and enhancing the CO tolerance observed in Pt/ TiO_2 fuel cell catalyst.

Keywords : computational chemistry, ab initio calculation CO poisoning, Pt/ TiO_2 catalyst, Chemisorption, fuel cells

บทคัดย่อ

การทดลองนี้เป็นการศึกษาการก่อตัวของพลาตินัมบนไททาเนียมไดออกไซด์หรือไททาเนียระนาบ [110] และปฏิสัมพันธ์กับคาร์บอนมอนอกไซด์โดยวิธี ab initio calculation โดยการจำลองโครงสร้างของ TiO_2 ด้วยวิธีคลัสเตอร์ซึ่งใช้ไฮโดรเจนอะตอมทำให้ประจุเป็นกลาง การศึกษาการดูดซับของพลาตินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO_2 กระทำบน 3 ตำแหน่งบนพื้นผิว TiO_2 คือ ตำแหน่ง on-top ตำแหน่ง Ti hollow และ ที่ตำแหน่ง O hollow การทดลองโดยวิธี DFT และ HF ทำนายว่าตำแหน่งที่เสถียรที่สุดของพลาตินัมอะตอมคือที่ O hollow ในขณะที่วิธี MP2 ทำนายว่าเป็นตำแหน่ง Ti hollow การศึกษาการก่อตัวของพลาตินัมกระทำโดยเปรียบเทียบการก่อตัวในลักษณะ 2 มิติ และ 3 มิติ โดยใช้พลาตินัมคลัสเตอร์ในลักษณะสี่เหลี่ยมแบนราบและปิรามิดฐานสี่เหลี่ยม การก่อตัวในลักษณะ 2 มิติ ซึ่งพบภายใต้บรรยากาศคาร์บอนมอนอกไซด์และอุณหภูมิต่ำเกิดขึ้นเนื่องจากความสามารถในการเคลื่อนที่ที่สูงขึ้นของพลาตินัมและการลดลงของความเค้นในพลาตินัมคลัสเตอร์ ค่าพลังงานการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์บนพลาตินัมบนไททาเนียมไดออกไซด์ลดลงเนื่องจากการถ่ายเทของอิเล็กตรอนจากไททาเนียมไดออกไซด์ไปยังพลาตินัมและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพลาตินัม ซึ่งเป็นปัจจัยหลักที่ช่วยเพิ่มความทนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ของพลาตินัมบนไททาเนียมไดออกไซด์

คำสำคัญ: เหมิการคำนวณ การคำนวณด้วยกลศาสตร์ควอนตัม ความปั่นป่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแพลตตินัมบนไททาเนีย การดูดซับทางเคมี เซลล์เชื้อเพลิง

กิตติกรรมประกาศ

ทางคณะผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) สำหรับเงิน
ทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปีงบประมาณ 2552 และขอขอบคุณรศ.ดร.ดร.ชินพงศ์ กฤตยากรนุพงศ์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ร่วมเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา
สำหรับงานวิจัยในครั้งนี้

สารบัญ

	หน้า
Abstract	i
บทคัดย่อ	ii
กิตติกรรมประกาศ	iii
สารบัญ	iv
สารบัญตาราง	vi
สารบัญรูปภาพ	vii
 บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
 บทที่ 2 ทฤษฎีและการทบทวนวรรณกรรม	
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	3
2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิง	3
2.1.2 การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนไดมอนนอกไซด์บนโลหะ	6
2.1.3 อิทธิพลของตัวรองรับต่อคุณสมบัติของการเร่งปฏิกิริยา	7
2.2 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	8
 บทที่ 3 การดำเนินการวิจัย	
3.1 การคำนวณและสร้างแบบจำลอง	
3.2 แบบจำลอง	14
3.2.1 การทดสอบโครงสร้างของ TiO_2	14
3.2.2 ตำแหน่งการดูดซับของพลาตินั่มอะตอมบนพื้นผิว TiO_2	16
3.2.3 การดูดซับของพลาตินั่มคลัสเตอร์ (Pt Cluster) บนพื้นผิว TiO_2	17
 บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	
4.1 การทดสอบโครงสร้างของ TiO_2	23

สารบัญ

	หน้า
4.2 การดูดซับของพลาตินั่มอะตอมบนไทเทเนียมไดออกไซด์	24
4.3 การดูดซับของพลาตินั่มคลัสเตอร์ ($Pt_4 - Pt_5$) บนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์	25
4.4 การดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์บน Pt/TiO_2	28
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	34
เอกสารอ้างอิง	36

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 ระยะห่างระหว่างอะตอม (Å) และมุมพันธะ (deg) ของโครงสร้าง rutile TiO ₂ [20]	14
ตารางที่ 4.1 ค่าพลังงานการดูดซับของพลาทินัมอะตอมที่ตำแหน่ง on-top บน TiO ₂ ดังแสดงในรูปที่ 3.2	23
ตารางที่ 4.2 ค่าพลังงานดูดซับของพลาทินัมบน TiO ₂ ที่ตำแหน่งต่างๆ	24
ตารางที่ 4.3 ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ผลจากการคำนวณการดูดซับของพลาทินัมคลัสเตอร์บนพื้นผิว TiO ₂	25
ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานดูดซับและข้อมูลอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องของการดูดซับ CO บน Pt/TiO ₂ บนพลาทินัมอะตอม และบน TiO ₂	30
ตารางที่ 4.5 ค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้และค่าอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องของ CO บน Pt/TiO ₂	31
ตารางที่ 4.6 ค่าพลังงานดูดซับของระบบ CO-Pt ₅ /TiO ₂	33

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง [1]	5
รูปที่ 2.2 Blyholder model ของการดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพื้นผิวโลหะทรานสิชัน [3]	6
รูปที่ 3.1 (a) แบบจำลองโครงสร้างพื้นฐานรูไทล์ของ TiO_2 ลูกบอลขนาดเล็กสีดำและขนาดใหญ่สีขาวแทน Ti และ O อะตอมตามลำดับ (b) โครงสร้างของพื้นผิวแบบ (1x1) ตามแนวเส้น A [19]	13
รูปที่ 3.2 แบบจำลองของพื้นผิวที่ใช้ในการคำนวณ (a) surface 1 (b) surface 2 (c) surface 3 และ (d) surface 4; ทรงกลมขนาดใหญ่สีขาว ทรงกลมขนาดเล็กสีดำเทาและสีขาวขนาดเล็กแทนอะตอมของไทเทเนียม ออกซิเจน และ ไฮโดรเจนตามลำดับ	15
รูปที่ 3.3 ตำแหน่งการดูดซับของพลาตินั่มอะตอมบน TiO_2 ที่เป็นไปได้ทั้ง 3 รูปแบบ (a) และ (b) on-top (c) และ (d) Ti hollow site (e) และ (f) O hollow site ทรงกลมสีดำขนาดใหญ่แทนอะตอมพลาตินั่ม	16
รูปที่ 3.4 พื้นผิวของ TiO_2 ที่ใช้ในการดูดซับพลาตินั่มคลัสเตอร์	17
รูปที่ 3.5 แบบจำลองการดูดซับของ Pt_4 บน TiO_2	18
รูปที่ 3.6 แบบจำลองการดูดซับของ Pt_5 บน TiO_2	18
รูปที่ 3.7 การดูดซับบนตำแหน่ง on-top ของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาตินั่มอะตอมบน TiO_2 (a) และ (b) ตำแหน่ง on-top (c) และ (d) ตำแหน่ง Ti hollow (e) และ (f) ตำแหน่ง O hollow	21
รูปที่ 3.8 แบบจำลองการดูดซับของ CO บน Pt/TiO_2	22
รูปที่ 4.1 โครงสร้างที่เสถียรของ Pt/TiO_2 ที่ตำแหน่ง (a) on-top (b) Ti hollow และ (c) O hollow ตัวเลขที่อยู่ข้างๆ พันธะคือความยาวของพันธะและตัวเลขที่อยู่ในวงเล็บคือค่าประจุบนอะตอมซึ่งได้จากวิธี DFT	24
รูปที่ 4.2 (a) และ (b) โครงสร้างเสถียรของ Pt_4 คลัสเตอร์บนพื้นผิว TiO_2 (c) โครงสร้างของ plana Pt_4 ในสุญญากาศ	26
รูปที่ 4.3 (a) และ (b) โครงสร้างที่เสถียรของ Pt_5 คลัสเตอร์บนพื้นผิว TiO_2 (c) โครงสร้างของ Pt_5 คลัสเตอร์ในสุญญากาศ	27

	หน้า
รูปที่ 4.4 โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับของ CO บน (a) ตำแหน่ง on-top (b) ตำแหน่ง Ti hollow (c) ตำแหน่ง O hollow (d) พลาทินัมอะตอม (e) พื้นผิว TiO_2	29
รูปที่ 4.5 โครงสร้างเสถียรของการดูดซับของ CO บนตำแหน่ง (a) และ (b) Pt_5/TiO_2 (c) และ (d) strained Pt_5 (e) และ (f) Pt_5 คลัสเตอร์อิสระ	32