ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
248993

รายงานฉบับสมบูรณ์

การศึกษาอันตรกิริยาของสารเคมีที่พื้นผิวขั้วไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้วิธีการคำนวณด้วยกลศาสตร์ควอนตัมและการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา

Study on interaction of chemicals at fuel cell electrode surface by using computational method and catalyst design

โดย

รศ.ดร.สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์

รศ.ดร.อภิชัย เทอดเทียนวงษ์

นายศรายุทธ ยงประพัฒน์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

เสนอ

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

60025421

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
248993

รายงานฉบับสมบูรณ์

การศึกษาอันตรกิริยาของสารเคมีที่พื้นผิวขั้วไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้วิธีการคำนวณด้วยกลศาสตร์ควอนตัมและการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา

Study on interaction of chemicals at fuel cell electrode surface by using computational method and catalyst design

โดย

รศ.ดร.สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์

รศ.ดร.อภิชัย เทอดเทียนวงษ์

นายศรายุทธ ยงประพัฒน์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย

เสนอ

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

Abstract

248993

The growth of Pt on rutile $TiO_2(110)$ 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-dimention cluster. By analyzing the interaction of square plana 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

248993

การทดลองนี้เป็นการศึกษาการก่อตัวของพลาทินัมบนไททาเนียมไดออกไซด์หรือไททาเนียระนาบ [110] และปฏิสัมพันธ์กับคาร์บอนมอนนอกไซด์โดยวิธี ab initio calculation โดยการการจำลองโครงสร้างของ TiO_2 ด้วยวิธีคลัสเตอร์ซึ่งใช้ไฮโดรเจนอะตอมทำให้ประจุเป็นกลาง การศึกษาการดูดซับของพลาทินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO_2 กระทำบน 3 ตำแหน่งบนพื้นผิว TiO_2 คือ ตำแหน่ง on-top ตำแหน่ง Ti hollow และ ที่ตำแหน่ง O hollow การทดลองโดยวิธี DFT และ HF ทำนายว่าตำแหน่งที่เสถียรที่สุดของพลาทินัมอะตอมคือที่ O hollow ในขณะที่วิธี MP2 ทำนายว่าเป็นตำแหน่ง Ti hollow การศึกษาการก่อตัวของพลาทินัมกระทำโดยเปรียบเทียบการก่อตัวในลักษณะ 2 มิติ และ 3 มิติ โดยใช้พลาทินัมคลัสเตอร์ในลักษณะสี่เหลี่ยมแบนราบและปิรามิดฐานสี่เหลี่ยม การก่อตัวในลักษณะ 2 มิติซึ่งพบภายใต้บรรยากาศคาร์บอนมอนนอกไซด์และอุณหภูมิต่ำเกิดขึ้นเนื่องจากความสามารถในการเคลื่อนที่ที่สูงขึ้นของพลาทินัมและการลดลงของความเค้นในพลาทินัมคลัสเตอร์ ค่าพลังงานการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมบนไททาเนียมไดออกไซด์ลดลงเนื่องจากการถ่ายเทของอิเล็คตรอนจากไทเทเนียมไดออกไซด์ไปยังพลาทินัมและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพลาทินัม ซึ่งเป็นปัจจัยหลักที่ช่วยเพิ่มความทนต่อคาร์บอนมอนนอกไซด์ของพลาทินัมบนไททาเนียมไดออกไซด์

คำสำคัญ : เคมีการคำนวณ การคำนวณด้วยกลศาสตร์ควอนตัม ความเป็นพิษของคาร์บอนมอนนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแพลตทินัมบนไทเทเนีย การดูดซับทางเคมี เซลล์เชื้อเพลิง

กิตติกรรมประกาศ

ทางคณะผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) สำหรับเงินทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปีงบประมาณ 2552 และขอขอบคุณรศ.ดร.ดร.ชินพงศ์ กฤตยากรนุพงศ์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ร่วมเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาสำหรับงานวิจัยในครั้งนี้

สารบัญ

	หน้า
Abstract	i
บทคัดย่อ	ii
กิตติกรรมประกาศ	iii
สารบัญ	iv
สารบัญตาราง	vi
สารบัญรูปภาพ	vii
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัยและที่มาของปัญหา	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 ตำแหน่งการดูดซับของพลาทินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO_2	16
3.2.3 การดูดซับของพลาทินัมคลัสเตอร์ (Pt Cluster) บนพื้นผิว TiO_2	17
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	
4.1 การทดสอบโครงสร้างของ TiO_2	23

สารบัญ

	หน้า
4.2 การดูดซับของพลาทินัมอะตอมบนไทเทเนียมไดออกไซด์	24
4.3 การดูดซับของพลาทินัมคลัสเตอร์ (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 $CO\text{-}Pt_5/TiO_2$	33

สารบัญรูปภาพ

		หน้า
รูปที่ 2.1	ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง [1]	5
รูปที่ 2.2	Blyholder model ของการดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพื้นผิวโลหะทรานสิชัน [3]	6
รูปที่ 3.1	(a) แบบจำลองโครงสร้างสัณฐานรูไทล์ของ 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 ทรงกลมขนาดเล็กสีเทาและสีขาวขนาดเล็กแทนอะตอมของ ไทเทเนียม ออกซิเจน และ ไฮโดรเจน ตามลำดับ	15
รูปที่ 3.3	ตำแหน่งการดูดซับของพลาทินัมอะตอมบน TiO_2 ที่เป็นไปได้ทั้ง 3 รูปแบบ (a) และ (b) on-top (c) และ (d) Ti hollow site (e) และ (f) O hollow site ทรงกลมสีเทาขนาดใหญ่แทนอะตอมพลาทินัม	16
รูปที่ 3.4	พื้นผิวของ TiO_2 ที่ใช้ในการดูดซับพลาทินัมคลัสเตอร์	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 ของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมอะตอมบน 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