บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความสำคัญ และที่มาของปัญหา

เซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำเช่นเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ใช้ไฮโดรเจนหรือแอลกอฮอล์เป็นเชื้อเพลิงเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับการใช้เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้าในอนาคต แต่ในระดับของเทคโนโลยีในปัจจุบันยังมีหลายปัจจัยที่ลดทอนประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลง เช่น อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนหรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลที่ต่ำ นอกจากนี้แพลตตินัมซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยายังเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วเมื่อสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ แม้จะด้วยความเข้มข้นเพียง 20 ส่วนในล้านส่วนก็ตาม

ในทางทฤษฎีมีหลายวิธีที่จะสามารถปรับใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงได้ เช่น การเพิ่มอุณหภูมิ การเพิ่มความดัน การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามทุกวิธีที่อาจนำมาปรับใช้ได้ต่างก็มีข้อจำกัดของตัวเอง เช่นการเพิ่มอุณหภูมิจะทำได้เพียงจุดหนึ่งเนื่องจากการนำโปรตอนของเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนจะต้องอาศัยความชื้น อุณหภูมิที่สูงเกินไปจะทำให้ความชื้นนี้หายไปและลดความสามารถในการนำโปรตอนลง

วิธีอื่นๆ ที่เป็นไปได้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำคือการปรับปรุงสภาวะปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโดยทั่วไปจะทำโดยการนำโลหะแพลตตินัมไปผสมกับโลหะชนิดอื่นเป็นโลหะอัลลอย หาวิธีที่จะทำให้โลหะแพลตตินัมเกิดการกระจายตัวที่ดีที่สุดบนคาร์บอน หรือการใช้ตัวรองรับชนิดอื่นเช่นโลหะออกไซด์มาช่วยปรับปรุงสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

มีผลการทดลองที่แน่ชัดที่บ่งชี้ว่าการใช้ตัวรองรับชนิดโลหะออกไซด์สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยพบว่าการมีอยู่ของโลหะออกไซด์สามารถเพิ่มความทนต่อความเป็นพิษของคาร์บอนมอนนอกไซด์และเมทานอล และยังเพิ่มพื้นที่ผิวสำหรับการทำปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีอีกด้วย แม้จะสามารถสังเกตการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพได้อย่างชัดเจน แต่กลับไม่มีคำอธิบายที่ชัดเจนสำหรับที่มาของประสิทธิภาพที่ดีขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

ด้วยประสิทธิภาพของคอมพิวเตอร์ และระดับของทฤษฎีทางกลศาสตร์ควอนตัมที่พัฒนาขึ้นอย่างมากในปัจจุบัน ทำให้วิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมเป็นเครื่องมือหนึ่งที่เราสามารถนำมาใช้เพื่อศึกษาคุณสมบัติต่างๆ ทางด้านเคมีและกายภาพได้อย่างถูกต้องและเป็นที่ยอมรับ แม้ว่าจะไม่ได้ทำการทดลองจริง ผลที่ได้รับจากการใช้เทคนิคนี้ในการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมีและตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทำให้เกิด

ความก้าวหน้าขึ้นในการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นมากมาย การทดลองนี้เป็นการพยายามหาที่มาของการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีทางกลศาสตร์ควอนตัม เพื่อที่จะได้นำความรู้พื้นฐานที่ได้นี้ไปพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงให้ดีขึ้นต่อไป รวมทั้งอาจนำไปสู่การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ๆ ต่อไป

1.2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 ศึกษาอิทธิพลของตัวรองรับแบบออกไซด์ของโลหะต่อคุณลักษณะของโลหะไวที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน

1.2.2 ศึกษาอันตรกิริยาของโลหะไวและสารที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ใช้โปรแกรม Gaussian03 เป็นหลักในการคำนวณระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ

1.3.2 ศึกษาระบบตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/TiO_2 เริ่มที่การเติบโตของโลหะแพลตตินัมบนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ และผลที่มีต่อคุณสมบัติต่างๆ ของโลหะแพลตทินัม

1.3.3 ศึกษาผลที่ติตาเนียมไดออกไซด์มีต่อโลหะแพลตตินัมในการทำอันตรกิริยากับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์

บทที่ 2
ทฤษฎีและการทบทวนวรรณกรรม

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดกัลวานิคเซลล์ซึ่งเปลี่ยนพลังงานศักย์เคมีให้เป็นพลังงานศักย์ไฟฟ้า รูปแบบพื้นฐานคือเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง โดยผลิตพลังงานไฟฟ้าจากปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจนดังสมการ

$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O \qquad (2.1)$$

สมการนี้คือการเผาไหม้ของไฮโดรเจนแต่ใช้เพื่อการผลิตไฟฟ้าแทนความร้อนเนื่องจากปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้า 2ขั้ว โดยที่แอโนดจะเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนได้โปรตอนและอิเล็คตรอน ดังนี้

$$H_{2(g)} \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad (2.2)$$

ส่วนที่แคโทด ก๊าซออกซิเจนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับโปรตอนและอิเล็คตรอนเกิดเป็นน้ำ ดังสมการ

$$\tfrac{1}{2}O_{2(g)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_2O \qquad (2.3)$$

จากสมการทั้งสอง อิเล็คตรอนและโปรตอนจะต้องถูกส่งจากแอโนดไปยังขั้วแคโทดเพื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ดังนั้นเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ อิเล็คตรอนจะต้องเดินทางผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอกเซลล์ ในขณะที่อิเล็คตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านเยื่ออิเลคโตรไลต์ภายในเซลล์

2.1.1.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นเซลล์เชื้อเพลิงแบบที่ใช้เยื่อนำโปรตอนเป็นอิเลคโตรไลต์ เนื่องจากเชื้อเพลิงที่ใช้เป็นก๊าซไฮโดรเจน ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจึงเหมือนกับในเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน

ปฏิกิริยาที่ฝั่งแอโนด

PEMFC ทำงานในสภาวะกรด ปฏิกิริยาที่ฝั่งแอโนด คือปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน ปฏิกิริยานี้มีวิธีทางที่เป็นไปได้ 2รูปแบบ คือแบบออกซิไดซ์โดยตรง (direct) และโดยอ้อม (indirect) บนพื้นผิวแพลตตินัมปฏิกิริยานี้จะดำเนินผ่านกลไกแบบโดยตรง ยกเว้นส่วนน้อยที่อาจเกิดแบบโดยอ้อมที่บริเวณจุดบกพร่อง (defect) บนพื้นผิวแพลตตินัม

ปฏิกิริยาที่ฝั่งแคโทด

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือการรีดักชันของออกซิเจน (Oxygen Reduction Reaction, ORR) โดยโปรตอนจากฝั่งแอโนดเพื่อเกิดเป็นน้ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยานี้ช้ากว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนจึงเป็นปฏิกิริยาที่จำกัดประสิทธิภาพโดยรวมของเซลล์เชื้อเพลิง

2.1.1.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนเมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงนี้ใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงแทนไฮโดรเจน โดยที่ฝั่งแคโทดยังคงใช้ออกซิเจนเช่นเดิม ปฏิกิริยารวมของเซลล์เชื้อเพลิงเขียนได้ดังนี้

$$CH_3OH + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2H_2O + CO_2 \qquad (2.4)$$

การใช้เมทานอลเพิ่มข้อได้เปรียบให้แก่เซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากสามารถจัดเก็บได้ง่ายกว่าก๊าซไฮโดรเจน แต่การใช้เมทานอลก็มีข้อจำกัดบางอย่าง เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลเกิดได้ช้ากว่าการออกซิเดชันของก๊าซไฮโดรเจนและเพิ่มข้อจำกัดประสิทธิภาพโดยรวมของเซลล์ ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้สามารถสร้างกำลังไฟฟ้าได้น้อยกว่า PEMFC ที่ขนาดเท่ากัน

ปัญหาอีกอย่างที่เกิดขึ้นได้เมื่อใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิง คือการแพร่ผ่านเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยตรงของเชื้อเพลิง (fuel cross over) เนื่องจากเมทานอลสามารถละลายน้ำได้ดี จึงง่ายที่จะแพร่ผ่านเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนไปยังฝั่งแคโทดและนำไปสู่การตกลงของศักย์ไฟฟ้า นอกจากนี้การแพร่ข้ามไปของเมทานอลยังทำให้เกิดการผลิตคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ฝั่งแคโทด ปัญหานี้อาจแก้ได้โดยการเพิ่มความเร็วในการทำปฏิกิริยาที่ด้านแอโนดเอง

ปฏิกิริยาที่ฝั่งแอโนด

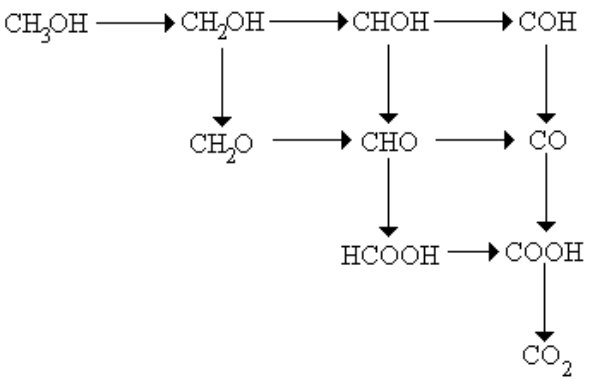
เมื่อใช้ร่วมกับเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนปฏิกิริยาที่ฝั่งแอโนดคือ

$$CH_3OH + H_2O \longrightarrow 6H^+ + 6e^- + CO_2 \qquad (2.5)$$

ปฏิกิริยานี้เกิดได้หลายวิธีทางดังแสดงในรูปที่ 2.1 ปฏิกิริยานี้เริ่มโดยเมทานอลที่ฝั่งซ้ายมือบนไปยังผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือคาร์บอนไดออกไซด์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นผ่านลูกศรทางขวามือคือปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจากอะตอมคาร์บอนเกิดเป็นโปรตอนและอิเล็คตรอน ส่วนปฏิกิริยาที่เกิดผ่านลูกศรที่เคลื่อนลงทางด้านล่าง จะเป็นการดึงไฮโดรเจนออกจากอะตอมออกซิเจนและเกิดการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล

ทุกวิถีทางที่เกิดขึ้นจากมุมซ้ายบนไปยังมุมขวาล่างสามารถเกิดขึ้นได้ แต่วิถีทางที่เป็นไปได้มากที่สุดคือผ่านขอบทางด้านซ้ายเนื่องจากความเสถียรของสารมัธยันต์ โดยวิถีทางนี้การออกซิไดซ์ของเมทานอลจะเริ่มโดยเกิดเป็นเมทานาลดังสมการ

$$CH_3OH \longrightarrow CH_2O + 2H^+ + 2e^- \qquad (2.6)$$



รูปที่ 2.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง [1]

จากนั้นเมทานาลที่เกิดขึ้นจะถูกออกซิไดซ์ต่อและเกิดเป็นกรดเมทาโนอิก

$$CH_2O + H_2O \longrightarrow HCOOH + 2H^+ + 2e^- \qquad (2.7)$$

ขั้นสุดท้ายของปฏิกิริยาคือการเกิดออกซิเดชันของกรดเมทาโนอิกเป็นคาร์บอนไดออกไซด์

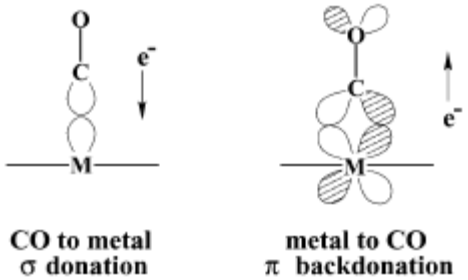
$$HCOOH \longrightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad (2.8)$$

เมื่อนำปฏิกิริยาทั้ง 3ข้างต้นมารวมกันจะได้ปฏิกิริยารวมของแอโนด อย่างไรก็ตามวิถีทางที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ก็ยังสามารถเกิดขึ้นได้และเป็นพิษต่อตัวเร่ง

2.1.2 การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนไดมอนนอกไซด์บนโลหะ

พันธะภายในของคาร์บอนมอนนอกไซด์เกิดขึ้นจาก sp_z-hybrid orbital ของอะตอมคาร์บอนกับ p_z orbital ของอะตอมออกซิเจนเพื่อสร้าง σ-bond ในขณะใช้ที่ p_x และ p_y orbitals ของคาร์บอนและออกซิเจนเพื่อสร้าง 2 π-bonds และเหลืออิเล็คตรอนคู่โดดเดี่ยวอะตอมละ 1คู่ การสร้างพันธะแบบนี้ทำให้เกิดประจุฟอร์มัลแบบลบที่ปลายด้านคาร์บอน พันธะ C-O มีลำดับพันธะเท่ากับ 3 ด้วยความยาว 1.15Å อิเล็คตรอนคู่โดดเดี่ยวที่ปลายของอะตอมคาร์บอนสามารถใช้เพื่อสร้าง complex coordinate bond กับตัวรับที่เหมาะสมเช่น d-orbital ของโลหะได้

พันธะของคาร์บอนมอนนอกไซด์กับพื้นผิวโลหะตาม Blyholder model [2] เกิดผ่าน donation and back donation mechanism ดังแสดงในรูปที่ 2 รูปแบบนี้สร้างขึ้นจากผลการสังเกตความถี่การสั่นของพันธะ C-O (ν_{C-O}) ซึ่งเมื่อคาร์บอนมอนนอกไซด์เกาะกับโลหะ ความถี่ของพันธะนี้จะลดลงแสดงว่ามีการถ่ายเทอิเล็คตรอนจากโลหะมายังโมเลกุลคาร์บอนมอนนอกไซด์ การสร้างพันธะจะเริ่มจากการถ่ายเทอิเล็คตรอนคู่โดดเดี่ยวของคาร์บอนไปยัง unoccupied d-orbital จากนั้นจะเกิดการถ่ายเทอิเล็คตรอนจาก filled metal d-orbital ไปยัง empty antibonding π-orbital of carbon monoxide ($2\pi^*$) เนื่องจากอิเล็คตรอนคู่โดดเดี่ยวของคาร์บอนไม่เกี่ยวกับพันธะ C-O ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงใดๆที่เกิดขึ้นที่พันธะนี้จึงไม่ส่งผลต่อพันธะ C-O แต่การเพิ่มขึ้นของอิเล็คตรอนที่พันธะ $2\pi^*$ จากกลไก back donation จะส่งผลให้พันธะ C-O อ่อนลงและเพิ่มความเป็นลบให้แก่ formal charge ที่อะตอมออกซิเจน ส่วนที่โลหะปริมาณอิเล็คตรอนที่ลดลงเนื่องจากการถ่ายเทให้กับโมเลกุลคาร์บอนมอนนอกไซด์ทำให้พันธะระหว่างโลหะและโลหะอ่อนลง



รูปที่ 2.2 Blyholder model ของการดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพื้นผิวโลหะทรานสิชัน [3]

พันธะทั้งสองนี้ขึ้นต่อกันเนื่องจาก π-back donation ไม่สามารถเกิดขึ้นได้หาก σ-interaction เกิดขึ้นได้ไม่ดี แม้ว่า π-back donation จะเป็นพันธะหลักที่มีผลต่อความแข็งแรงของการดูดซับ ต่อมา Glassy และคณะ [3] ได้ศึกษาการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพื้นผิว Pd(111) และพบว่า inner orbital มีผลต่อการสร้างพันธะของระหว่างคาร์บอนมอนนอกไซด์และโลหะเช่นกัน

เนื่องจากการสร้างพันธะของคาร์บอนมอนนอกไซด์และโลหะเกิดขึ้นผ่านพันธะ $2\pi^*$ orbitals ของคาร์บอนมอนนอกไซด์และโลหะเป็นหลัก การดูดซับจึงมักเป็นแบบ linear geometry ใน 2 ลักษณะคือแบบ on-top และแบบ three-fold hollow site

2.1.3 อิทธิพลของตัวรองรับต่อคุณสมบัติของการเร่งปฏิกิริยา

ตามปกติการเลือกชนิดของตัวรองรับมักเลือกจากพื้นที่ผิว ความเสถียรและความแข็งแรงทางกายภาพของมันเป็นหลัก แต่ในความเป็นจริงในหลายๆ กรณีตัวรองรับมีผลต่อคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมากทั้งในทางตรงและทางอ้อม ตัวอย่างของการช่วยปฏิกิริยาทางตรงได้แก่การทำให้เกิด bifunctional mechanism ซึ่งโลหะไวทำหน้าที่หลักในการเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับทำให้เกิดกลไกเสริม ส่วนตัวอย่างของการช่วยปฏิกิริยาโดยอ้อมเช่น การทำให้คุณสมบัติทางด้าน ขนาด, morphology, electronic structure และลักษณะของพื้นผิวเปลี่ยนไป

2.1.3.1 ผลทางด้าน electronic ของโลหะและตัวรองรับ

ในระบบของโลหะและตัวรองรับมีอันตรกิริยาทางด้าน electronic อยู่ 2รูปแบบคือ

1. แบบที่ส่งผลต่อคุณลักษณะโดยรวมทั้งอนุภาคของโลหะ

2. แบบที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างคลัสเตอร์ของโลหะและบริเวณเฉพาะบนพื้นผิวตัวรองรับทำให้เกิดผลเฉพาะบางอย่างที่บริเวณที่เกิดการสัมผัส

หลักการที่ใช้อธิบายอันตรกิริยานี้คือทฤษฎี metal-semiconductor boundary layer theory ซึ่งมีพื้นฐานมาจากหลักของสมดุลด้านทางอุณหพลศาสตร์ซึ่งเกิดขึ้นที่รอยต่อของสารกึ่งตัวนำและโลหะไว ซึ่งที่สมดุล Fermi energy level ของอิเล็คตรอนของวัตถุทั้งสองจะต้องเท่ากัน เพื่อให้สมดุลนี้เกิดขึ้นได้จะต้องมีการถ่ายเทของอิเล็คตรอนระหว่างวัตถุหนึ่งไปยังวัตถุอีกชนิดหนึ่ง คุณสมบัติที่เป็นตัวตัดสินทิศทางการถ่ายเทของอิเล็คตรอนคือ work function ของวัตถุนั้น ซึ่ง work function คือพลังงานที่ต่ำที่สุดที่จะต้องใช้เพื่อย้ายอิเล็คตรอนออกจากวัตถุ โดยอิเล็คตรอนจะถ่ายเทจากวัตถุที่มี work function ต่ำไปยังวัตถุที่มี work function สูง

2.1.3.2 Metal-Semiconductor Contact Theory

จากสมดุลของ electrochemical potential ที่รอยต่อของวัตถุดังกล่าวมาข้างต้น ในกรณีที่วัตถุทั้งสองมีประจุรวมเป็นกลาง ค่า electrochemical potential ของวัตถุจะเท่ากับ work function ของมัน

ในสารกึ่งตัวนำชนิด n-type ค่า work function ของสารกึ่งตัวนำจะต่ำกว่าของโลหะดังนั้นอิเล็คตรอนจะถ่ายเทจากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ ในกรณีของระบบ Pt/TiO_2 TiO_2 ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n-type จึงเป็นฝ่ายที่จะต้องสูญเสียอิเล็คตรอนให้แก่โลหะแพลตตินัม

2.2 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

Shim และคณะ [4] ได้ทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Pt-TiO_2/C และ Pt-WO_3/C ซึ่งเตรียมโดยการ deposit WO_3 หรือ TiO_2 ลงบน 10%Pt บนคาร์บอน การทดสอบประสิทธิภาพในเซลล์เชื้อเพลิงให้ผลว่า Pt-3%-5%WO_3/C และPt-10%-20%TiO_2/C มีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีแต่โลหะพลาตินัมบนคาร์บอน และผลจาก cyclic voltammogram แสดงให้เห็นการเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะออกไซด์ผสมอยู่ ด้วยผลที่ได้นี้พวกเขาเสนอว่าโลหะออกไซด์ทำให้ความแรงของการดูดซับของไฮโดรเจนและออกซิเจนบนพื้นผิวแพลตตินัมอ่อนลง และสรุปว่าการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่บริเวณรอยต่อของโลหะออกไซด์และแพลตตินัม

Xiong และ Mantiram [5] ได้ทดลองใช้ TiO_x เป็นตัวรองรับสำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/TiO_x/C โดยเตรียมขึ้นจากวิธีที่แตกต่างกัน 3วิธี เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยารีดักชั่นของออกซิเจนในสภาวะที่มีเมทานอลละลายอยู่ด้วย พบว่าตัวเร่งที่เตรียมมีคุณลักษณะต่างกันตามวิธีที่ใช้เตรียมและตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนให้ประสิทธิภาพดีกว่า Pt/C ซึ่งพวกเขาพบว่าการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพมีที่มาจากพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้น และการเปลี่ยนแปลงของ electronic structure ของแพลตตินัมและความสามารถในการทนต่อพิษของเมทานอลที่เพิ่มขึ้น

ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาอีกรูปแบบที่มีการนำมาศึกษาคือระบบของโลหะอัลลอยด์บนโลหะออกไซด์ Jusys และคณะ [6] ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด PtRuMO_x (เมื่อ M คือ W Mo และ V) ซึ่งเตรียมโดยวิธีของ Adam (Adam's method) เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด PtRu (E-TEK) ต่อปฏิกิริยาเมทานอลออกซิเดชัน พวกเขาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะออกไซด์ทุกชนิดให้ปริมาณความหนาแน่นกระแสต่อพื้นที่ผิวของโลหะมีตระกูลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า แต่ให้ปริมาณของปฏิกิริยาต่อหน่วยน้ำหนักน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าจากผลการทดลองนี้ทำให้พวกเขาสรุปว่า โลหะออกไซด์สามารถเพิ่มความสามารถในการปฏิกิริยาของ PtRu แต่โลหะออกไซด์บางส่วนอาจไปบดบังพื้นที่ผิวของโลหะอัลลอย พวกเขายังได้เสนอว่าพื้นผิวที่มีออกไซด์จะไม่ถูกปกคลุมด้วยคาร์บอนมอนนอกไซด์ และยังสามารถสร้างสารประกอบออกไซด์จากน้ำซึ่งโลหะมีตระกูลสามารถนำไปใช้เพื่อออกซิไดซ์คาร์บอนมอนนอกไซด์ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์

การเพิ่มความทนต่อพิษของคาร์บอนไดออกไซด์ของแพลตตินัมอาจมาจากการเปลี่ยนแปลงของ electronic structure ซึ่งเกิดจากการสัมผัสกับโลหะออกไซด์ ดังที่สามารถพบได้ในงานวิจัยใน

หลายกรณีที่พบว่าโลหะไวมีคุณสมบัติในการเร่งเปลี่ยนไปเมื่อรองรับด้วยโลหะออกไซด์ เช่นในงานวิจัยของ Abbet และคณะ [7-9] ซึ่งพวกเขาศึกษาปฏิกิริยา cyclotrimerization ของอะเซทิลีน บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd_n/MgO ซึ่งพวกเขาพบว่าแม้แต่อะตอมเดียวของโลหะพาเลเดียมบน Mg(001) ก็สามารถเร่งปฏิกิริยานี้ได้และได้ผลิตภัณฑ์เป็นเบนซีน ในขณะที่พาเลเดียมอะตอมในสภาวะก๊าซไม่สามารถเร่งปฏิกิริยานี้ได้ เพื่ออธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว พวกเขาได้ใช้ทฤษฎี Density Functional Theory (DFT) เพื่อศึกษาการเกิดการเกิดปฏิกิริยา cyclotrimerization และพบว่ามีเพียงพาเลเดียมอะตอมซึ่งได้รับผลจากอิเล็คตรอนบนพื้นผิวของแมกนีเซียมออกไซด์เท่านั้นที่จะสามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยานี้ขึ้นได้ และนำไปสู่ข้อสรุปที่ว่าการถ่ายเทอิเล็คตรอนจากพื้นผิวของตัวรองรับเป็นปัจจัยสำคัญที่ปรับปรุงคุณลักษณะการเร่งปฏิกิริยาของคลัสเตอร์ของโลหะขนาดเล็ก

อีกตัวอย่างหนึ่งคือปฏิกิริยาการออกซิไดซ์คาร์บอนมอนนอกไซด์บนโลหะทอง ซึ่งโดยทั่วไปโลหะทองจะไม่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยานี้บนตัวรองรับทั่วๆไป ยกเว้นในกรณีที่โลหะทองมีขนาดเล็กกว่า 4nm Sanchez และคณะ [10] ได้ศึกษาปฏิกิริยานี้บนคลัสเตอร์ทองที่ถูกเลือกขนาดบนตัวรองรับ MgO(001) พวกเขาพบว่าคุณสมบัติการเร่งของปฏิกิริยานี้ขึ้นกับขนาดของคลัสเตอร์โลหะและขนาดของคลัสเตอร์ที่เล็กที่สุดที่สามารถเร่งปฏิกิริยานี้ได้คือ Au_8 ผลจากการคำนวณด้วยทฤษฎีทางกลศาสตร์ควอนตัมแสดงว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นเนื่องจากผลของการถ่ายเทอิเล็คตรอนจากโลหะออกไซด์ไปยังโลหะทอง

แม้จะไม่มีคำอธิบายและการศึกษาที่ชัดเจนสำหรับการอธิบายความสามารถในการทนต่อความเป็นพิษของคาร์บอนมอนนอกไซด์ของโลหะแพลตตินัม แต่คำอธิบายที่เป็นไปได้อาจเป็นในทำนองเดียวกับที่เกิดขึ้นในกรณีของโลหะอัลลอย ซึ่งโลหะอัลลอยที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดในระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงคือ PtRu ซึ่งเป็นระบบที่ได้รับการศึกษาในรายละเอียดอย่างกว้างขวาง Rolison และคณะ [11] ได้ศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu ด้วยเทคนิค x-ray ผลการทดสอบแสดงว่าส่วนของโลหะรูทีเนียมส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของออกไซด์ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จึงไม่ใช่ระบบอัลลอยของโลหะสองชนิด (bimetallic alloy) จากการค้นพบนี้พวกเขาจึงสรุปว่าหน้าที่หลักของ Ru ในปฏิกิริยาออกซิเดชั่นของเมทานอลคือการผลิตสารประกอบออกไซด์ (Ru-OH) ขึ้น ในอีกการศึกษาของ Lin [12] และคณะ ซึ่งศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Ru/C ซึ่งเตรียมขึ้นจากสภาวะสารละลาย โดยเทคนิค Extended X-ray Adsorption Fine Structural spectroscopy (EXAFS) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เป็นแบบโลหะอัลลอย โดยมีออกไซด์ของรูทีเนียมปนอยู่เพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตามในการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง พวกเขายังคงพบว่าตัวเร่งที่เตรียมขึ้นให้ผลเช่นเดียวกับตัวเร่งในทางการค้า และสรุปว่าลักษณะอัลลอยของ Pt-Ru เป็นตัวเพิ่มความต้านทานต่อคาร์บอนมอนนอกไซด์เนื่องจากทำให้แรงดูดซับกับคาร์บอนมอนนอกไซด์อ่อนลง

คำอธิบายต่อการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพของระบบ Pt-Ru อัลลอยถูกเสนอขึ้นครั้งแรกโดย Wanatabe และ Motoo [13] ซึ่งพวกเขาเสนอสมมุติฐานที่เรียกว่า Bifunctional mechanism โดยคำอธิบายนี้อัลลอยจะประกอบด้วยโลหะ 2ชนิด คือ A และ B ซึ่งมีคุณสมบัติในการดูดซับและการทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน โลหะชนิด A คือโลหะดูดซับและเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารตั้งต้นได้ดี เช่น Pt Pd Ir และ Rh ส่วนโลหะ B คือโลหะซึ่งเฉื่อยต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันแต่ดูดซับสารประกอบที่มีออกซิเจนได้ดี เช่น Ru Os Re Au และ Ag ในปฏิกิริยาออกซิเดชันขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาอาจเป็นขั้นของการสร้างสารประกอบออกไซด์ขึ้นที่โลหะ B หรืออาจเป็นขั้นที่เกิดปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบออกไซด์ที่โลหะ B และสารมัธยันต์ที่โลหะ A ซึ่งขั้นกำหนดปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้นอาจถูกกระตุ้นได้โดยปฏิกิริยาร่วมกันระหว่างโลหะ A และ B ที่อยู่ติดกัน

ผลการทดลองของ Kabbabi และคณะ [14] ให้ผลซึ่งยืนยันสมมุติฐาน Bifunctional mechanism ในการทดลองของพวกเขา เขาได้สังเกตปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์และเมทานอลบน Pt-Ru โดยเทคนิค Fourier-Transform Infrared (FTIR) และพบว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ขึ้นกับความเข้มข้นของ Ru เนื่องจาก Ru ลดศักย์ของปฏิกิริยานี้ลงเหลือ 0.2V ที่ 50%Ru เมื่อเทียบกับศักย์ที่ 0.7V ในกรณี Pt บริสุทธ์ การวิเคราะห์พื้นผิวตัวเร่งพบว่าคาร์บอนมอนนอกไซด์จะเกาะบนโลหะ Pt ดังนั้นจึงได้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสำหรับกลไกแบบ bifunctional ดังนี้

$$Pt + CO \longrightarrow Pt\text{-}CO_{ads} \qquad (2.9)$$

$$Ru + H_2O \longrightarrow Ru\text{-}OH_{ads} + H^+ + e^- \qquad (2.10)$$

$$Pt\text{-}CO_{ads} + Ru\text{-}OH_{ads} \longrightarrow CO_2 + Pt + Ru + H^+ + e^- \qquad (2.11)$$

และพบว่าปฏิกิริยา (2.10) เป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าอาจได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟอร์มาลดีไฮด์และกรดฟอร์มิกด้วยขึ้นกับความเข้มข้นของ Ru และเมื่อมี Ru ในปริมาณมากความถี่การสั่นของพันธะ C-O จะสั้นลงด้วย

อีกคำอธิบายที่เป็นไปได้สำหรับการทนต่อคาร์บอนมอนนอกไซด์ของ PtRu คือปัจจัยจากการเปลี่ยนแปลงของ electronic structure ของโลหะ โดย Lin และคณะ [15] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเตรียมโดยการ electrodeposite Ru ลงบน Pt(111) ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ โดยใช้เทคนิค x-ray FTIR และ cyclic voltammetry พวกเขาพบว่า โครงสร้างของ Ru เปลี่ยนไปตามปริมาณที่มันปกคลุมอยู่ (Coverage) เช่นเมื่อมี Ru ในปริมาณน้อยจะพบ Ru ในลักษณะของชั้นเดี่ยว (monolayer) ในขณะที่เมื่อมีปริมาณเพิ่มขึ้นจะมีโครงสร้างเป็นแบบเกาะเล็กๆ (island) การทดสอบด้วย FTIR ให้ผลว่าความถี่ในการสั่นของพันธะ C-O จะเลื่อนไปทางด้านสีน้ำเงิน (blue shift) เมื่อ CO เกาะอยู่บน Ru-Pt(111) เมื่อเทียบกับ Pt บริสุทธิ์ และในทางกลับกันพบว่าความถี่ของพันธะ

เลื่อนไปทางด้านสีแดงเมื่อ CO เกาะบนชั้นของ Ru เมื่อเทียบกับ Ru บริสุทธิ์ จากผลการทดลองทำให้พวกเขาตีความว่า บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu ความแข็งแรงของพันธะ Ru-CO จะอ่อนลงในขณะที่ความแข็งแรงของพันธะ Pt-CO จะเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับโลหะบริสุทธิ์ ในที่สุดพวกเขาสรุปว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu น่าจะเกิดจากการที่ CO พบพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความสามารถในการเคลื่อนที่ (mobility) ดีกว่าบนโลหะบริสุทธิ์และทำให้การเกิดออกซิเดชั่นของ CO ผ่าน bifunctional mechanism เกิดได้เร็วขึ้น

Koper และคณะ [16] ได้ศึกษาผลของ electronic effect เช่นที่พบในการทดลองข้างต้นด้วยโปรแกรมทางด้านกลศาสตร์ควอนตัม โดยใช้ทฤษฎี DFT-GGA (Vosko-Wilk-Nusair ร่วมกับ PW91 functional) เพื่อศึกษาการดูดซับของ CO และ OH บนพื้นผิว PtRu อัลลอย โดยจำลองพื้นผิวออกมา 6 ลักษณะ ได้แก่ $Ru_{ML}/Pt(111)$, $Ru_{ML}/Pt_2Ru(111)$, $Ru_{ML}/PtRu_2(0001)$, $Pt_{ML}/Pt_2Ru(111)$, $Pt_{ML}/PtRu_2(0001)$ และ $Pt_{ML}/Ru(0001)$. ผลการคำนวณชี้ว่าพันธะระหว่าง Pt-CO อ่อนลงเมื่อพื้นผิวมี Ru อยู่ในปริมาณมาก ในขณะที่พันธะระหว่าง Ru-CO จะแข็งแรงขึ้นเมื่อมี Pt อยู่ที่พื้นผิวในปริมาณมาก และการทดลองนี้ในโมเลกุล OH ให้ผลซึ่งไปในทิศทางเดียวกัน สำหรับผลที่ได้ พวกเขาอธิบายว่าในระบบ Pt-Ru อัลลอย อิเล็คตรอนในชั้น d (d-electron) ของ Pt บางส่วนจะถูกถ่ายโอนไปยัง Ru ดังนั้นเพื่อให้ระดับของ d-band electron ใน Pt อยู่ในสมดุล ระดับพลังงานงานที่ center of Pt-d-band จะต้องเลื่อนต่ำลง ทำให้การสร้างพันธะกับ CO เกิดได้ไม่ดีและทำให้พันธะอ่อนลง ซึ่งสิ่งนี้ทำให้การเคลื่อนที่ของทั้ง CO และ OH บนพื้นผิวเกิดขึ้นได้ดีขึ้น และส่งผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยรวม

ผลของ mobility ของ CO และ OH ได้รับการยืนยันโดยเทคนิค Dynamic Monte Carlo (DMC) โดยกลุ่มของ Koper [17] ในการทดลองนี้พวกเขาจำลองพื้นผิวของ Pt-Ru เป็นแลคทิสสี่เหลี่ยมซึ่งถูกปกคลุมด้วย CO หรือ OH หรือว่างเปล่า ซึ่งวัตถุประสงค์หลักของการทดลองนี้คือการทดสอบสมมุติฐานของ bifunctional mechanism ซึ่งก็คือทำให้ CO ที่เกิดขึ้นบน Pt เคลื่อนที่ไปทำปฏิกิริยากับ OH ซึ่งเกิดขึ้นบนพื้นผิวของ Ru โดยปัจจัยหลักซึ่งคำนึงถึงคือ mobility ของ CO ผลการทดลองที่ได้ได้แสดงให้เห็นถึงความสำคัญของอัตราของการแพร่ของสารทั้งสองอย่างชัดเจน คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมจะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการแพร่เพิ่มขึ้น

เมื่อนำสิ่งที่เกิดขึ้นในกรณีของ Pt-Ru มาเทียบเคียงกับกรณีของ Pt-TiO_2 ก็พบว่าสามารถเกิดขึ้นได้ในทำนองเดียวกันเนื่องจากมีหลักฐานซึ่งแสดงให้เห็นได้ว่า TiO_2 สามารถแตกโมเลกุลของน้ำเพื่อสร้าง oxygen adatom ได้ ดังที่พบในการทดลองของ Epling และคณะ [18] ซึ่งใช้เทคนิค TPD (Temperature Program Desorption) เพื่อศึกษาการ desorption ของน้ำบนพื้นผิว $TiO_2(110)$ โดยเมื่อนำ TiO_2 ไปให้ความร้อนที่ 850K จะทำให้เกิดช่องว่างที่เกิดจากการหายไปของออกซิเจน (oxygen vacancy) เมื่อนำ TiO_2 ที่เกิดจากการอบนี้ไปดูดซับ $^{18}O_2$ และ $H_2{}^{16}O$ จะพบว่า TPD spectra ของ $H_2{}^{16}O$ (AMU=18) หายไปบางส่วนเมื่อเทียบกับปริมาณของ $H_2{}^{18}O$ (AMU=20) พวกเขาจึงได้เสนอว่าน้ำใน

ระบบสูญเสียไปเนื่องจากการแตกตัวของออกซิเจนที่ตำแหน่ง oxygen vacancy ซึ่งการแตกตัวของออกซิเจนสามารถสร้าง oxygen adatom ได้โดยการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

$$vac + O_2 \longrightarrow O_{br} + O_a \quad (2.12)$$

$$vac + O_2 \longrightarrow 2O_a \quad (2.13)$$

$$OH_{br} + O_2 \longrightarrow O_{br} + X \quad (2.14)$$

เมื่อ vac แทน oxygen vacancy, O_{br} แทน filled vacancy site, O_a แทน ออกซิเจนซึ่งถูกดูดซับบน Ti^{4+} (oxygen adatom) และ X แทน oxygen adatom หรือ โมเลกุลอื่นๆ ที่มีองค์ประกอบของออกซิเจน ซึ่ง oxygen adatom ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็น OH ดังสมการ

$$O_a + H_2O \longrightarrow 2OH \quad (2.15)$$

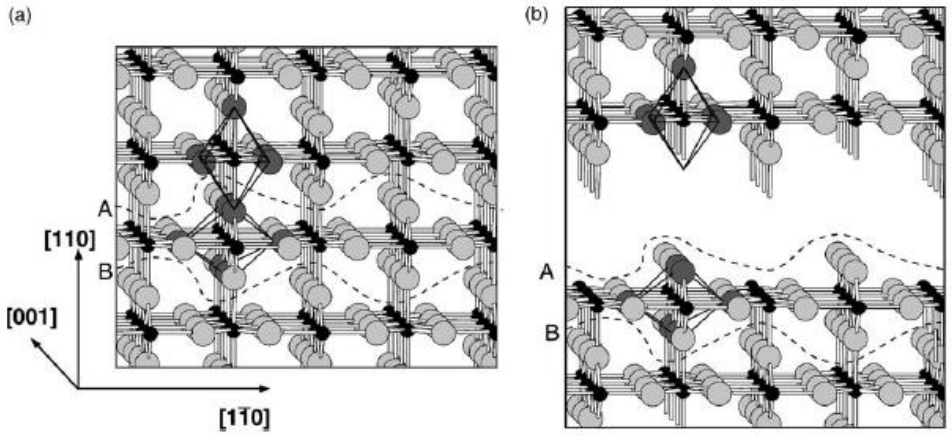
จากผลการทดลองที่ได้กล่าวมาข้างต้นมีหลักฐานที่เห็นได้ชัดว่าตัวรองรับชนิดออกไซด์ของโลหะเช่น TiO_2, WO_3 และ IrO_2 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์และทนต่อความเป็นพิษของ เมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีขึ้น ซึ่งผู้ทดลองได้เสนอว่าการพัฒนาขึ้นของคุณลักษณะนี้เกิดขึ้นเนื่องจาก adlineation mechanism, spillover mechanism และ electronic structure effect นอกจากนี้ ยังอาจเกิดขึ้นจาก bifunctional mechnism เหมือนที่เกิดขึ้นในกรณีของ PtRu แต่อย่างไรก็ตามยังไม่มีพื้นฐานการทดลองทางทฤษฎีที่จะช่วยให้เราสามารถอธิบายและให้ข้อสรุปถึงกลไกที่ได้รับการเสนอขึ้นมา ซึ่งการใช้การคำนวณทางด้านกลศาสตร์ควอนตัมอาจทำให้เราได้คำอธิบายที่ชัดเจนทางทฤษฎีถึงกลไกที่เกิดขึ้น

บทที่ 3
การดำเนินการวิจัย

3.1 การคำนวณและสร้างแบบจำลอง

การคำนวณทั้งหมดในการทดลองนี้ทำโดยใช้โปรแกรม Gaussian03 โดยมีรายละเอียดดังนี้

1. โครงสร้างของ TiO_2 ที่ใช้เป็นแบบจำลองคือโครงสร้าง stoichiometric ของสัณฐานแบบรูไทล์ด้วยพื้นผิวแบบ (1x1) ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ระยะห่างและมุมระหว่างอะตอมที่ใช้ในการจำลองมาจากผลที่คำนวณได้จากเทคนิค x-ray ดังปรากฏในตารางที่ 3.1 การดุลประจุรวมของแบบจำลองให้เป็นกลางทำโดยการเติมอะตอมไฮโดรเจนเข้าไปในโครงสร้างเพื่อให้ได้สูตรเคมีของแบบจำลองเป็น $Ti_nO_mH_{(m-2n)}$ โครงสร้างของ TiO_2 ที่ได้นี้จะถูกกำหนดให้อยู่ที่ตำแหน่งคงที่ในทุกกรณี



รูปที่ 3.1 (a) แบบจำลองโครงสร้างสัณฐานรูไทล์ของ TiO_2 ลูกบอลขนาดเล็กสีดำและขนาดใหญ่สีขาวแทน Ti และ O อะตอมตามลำดับ (b) โครงสร้างของพื้นผิวแบบ (1x1) ตามแนวเส้น A [19].

1. วิธีหลักที่ใช้ในการคำนวณคือวิธี Dendity Functional Theory (DFT) โดยให้ basis set แบบ LANL2DZ [21-24]
2. นิยามของค่าพลังงานดูดซับ (Adsorption energy) คือ

$$E_{ads} = E_{model} - (E_{sub} + E_{adb}) \qquad (3.1)$$

เมื่อ E_{sub} คือ ค่าพลังงาน (Single point energy) ของโครงสร้างฐานที่ใช้ในการดูดซับ (Substrate) E_{adb} คือ ค่าพลังงานของสารที่ถูกดูดซับ (Adsorbate) และ E_{model} คือค่าพลังงานของแบบจำลองทั้งหมด

ตารางที่ 3.1 ระยะห่างระหว่างอะตอม (Å) และมุมพันธะ (deg) ของโครงสร้าง rutile TiO_2 [20]

ชนิดของพันธะ	จำนวนพันธะต่อ Ti 1 อะตอม	ระยะห่างหรือมุมพันธะ
Ti-O	4	1.9486
Ti-O'	2	1.9796
O-Ti-O	2	98.79
O-Ti-O	2	81.21
O-Ti-O	2	180.00
O-Ti-O'	4	90.00
O-Ti-O'	4	90.00
O'-Ti-O'	1	180.00
Ti-O-Ti	2	130.60
Ti-O-Ti	1	98.79

การแบ่งโครงสร้างฐานและสารที่ถูกดูดซับทำโดยการตัดแบบจำลองที่ระนาบที่ตั้งฉากกับพันธะที่สนใจ ซึ่งจากความสัมพันธ์ข้างต้น ค่าพลังงานการดูดซับก็คือพลังงานที่ระบบดูดเข้าไปเพื่อใช้ในการสร้างปฏิสัมพันธ์ต่อกันนั่นเอง

การสร้างแบบจำลองทำโดยการใช้โปรแกรม Excel โดยมีกระบวนการดังต่อไปนี้

1. ร่างแบบจำลองบนกระดาษพร้อมด้วยทำเครื่องหมายบนทุกอะตอม
2. เขียนไฟล์ input บนโปรแกรม excel ในรูปแบบของ Z-matric
3. ตรวจสอบและแก้ไขความถูกต้องของแบบจำลองโดยการเปลี่ยนไฟล์ input ให้อยู่ในรูปแบบ Cartesian coordinate

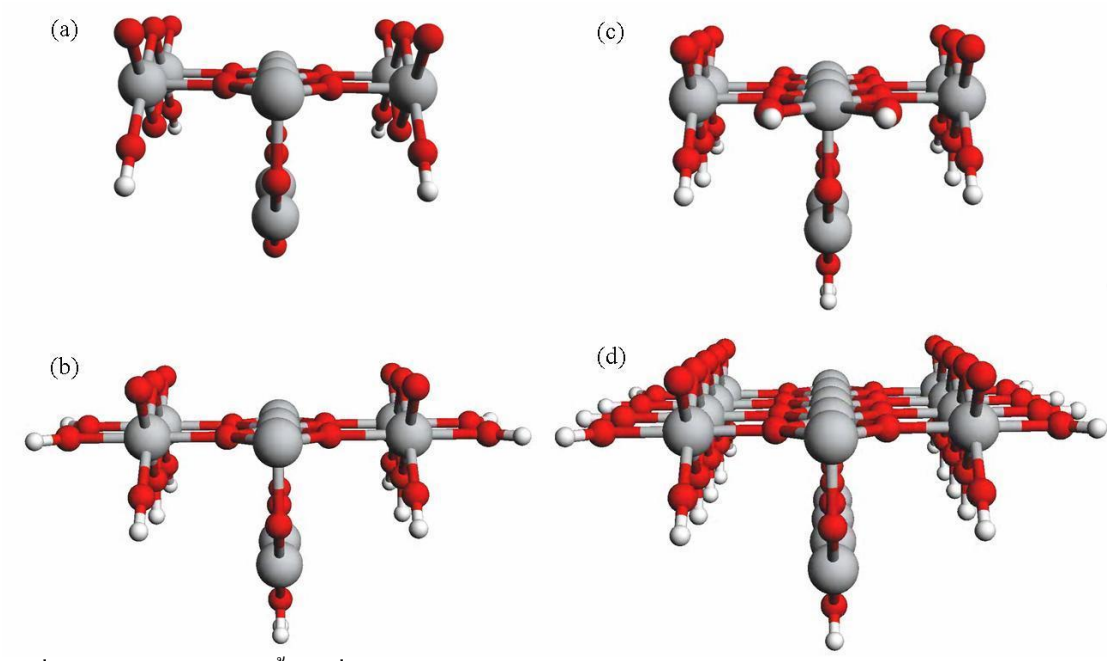
การแสดงผลการทดลองทั้งหมดให้เป็นรูปภาพทำโดยโปรแกรม Argus Lab [25]

3.2 แบบจำลอง

3.2.1 การทดสอบโครงสร้างของ TiO_2

โครงสร้างของ TiO_2 ที่ใช้การทดลองนี้ทั้งหมดจำลองขึ้นโดยใช้การจำลองโครงสร้างแบบ Cluster approach ร่วมกับการใช้อะตอมของไฮโดรเจนเพื่อสมดุลประจุ การออกแบบแบบจำลองตั้งอยู่บนพื้นฐานที่ได้รับการเสนอแนะไว้ในเอกสารอ้างอิง [26] ซึ่งข้อสรุปโดยย่อก็คือ อะตอมของไทเทเนียมที่อยู่ตรงกลาง (Ti_c) จะต้องมีจำนวน coordinate ครบและต้องมีอะตอมของออกซิเจนที่ตำแหน่ง bridging row ด้วย อย่างไรก็ตามในขั้นต้นของการทดลองจะต้องทดสอบผลของขนาดของแบบจำลองก่อน เพื่อหาขนาดของแบบจำลองที่เหมาะสมกับเวลาและทรัพยากร โดยในขั้นต้นนี้มีโครงสร้างของ TiO_2 ที่นำมาทดสอบ 4 ลักษณะ ดังนี้

1. โครงสร้างแบบ $Ti_9O_{20}H_4$ (surface 1) ดังแสดงในรูปที่ 3.2(a) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เล็กที่สุดที่นำมาทดสอบ
2. โครงสร้างแบบ $Ti_9O_{24}H_{12}$ (Surface 2) ดังแสดงในรูปที่ 3.2(b) ซึ่งมีการเพิ่มออกซิเจนอะตอมจำนวน 4 อะตอมในตำแหน่ง Basel plane เข้าไปเพื่อทำให้จำนวน coordinate ของไทเทเนียมอะตอมทั้ง 3 อะตอมที่พื้นผิวทุกอะตอมครบ 5
3. โครงสร้างแบบ $Ti_9O_{24}H_{12}$ (Surface 3) ดังแสดงในรูปที่ 3.2(c) แบบจำลองนี้มีสูตรโครงสร้างเหมือนกับ surface 2 แต่มีการเพิ่มออกซิเจนอะตอมที่ไทเทเนียมอะตอมนอกสุดเพื่อให้ครบ 6 coordinate
4. โครงสร้างแบบ $Ti_{17}O_{44}H_{20}$ (Surface 4) ดังแสดงในรูปที่ 3.2(d) แบบจำลองนี้เป็นแบบจำลองที่ใหญ่ที่สุด โดยการขยายจำนวนไทเทเนียมอะตอมที่แนวกลางจาก 3 เป็น 5 อะตอม



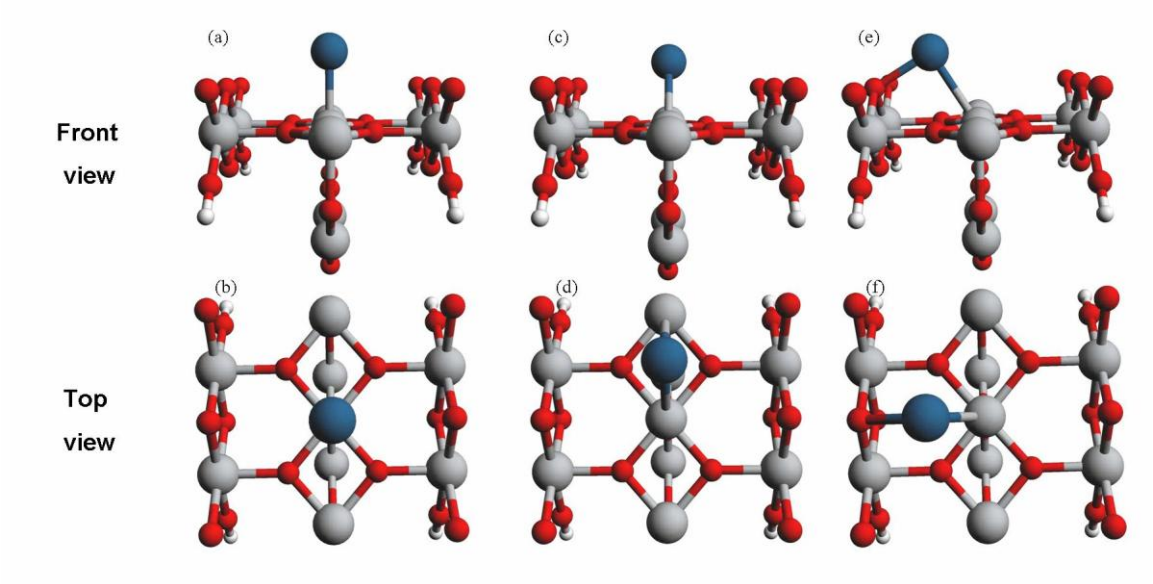
รูปที่ 3.2 แบบจำลองของพื้นผิวที่ใช้ในการคำนวณ (a) surface 1 (b) surface 2 (c) surface 3 และ (d) surface 4; ทรงกลมขนาดใหญ่สีขาว ทรงกลมขนาดเล็กสีเทาและสีขาวขนาดเล็กแทนอะตอมของ ไทเทเนียม ออกซิเจน และ ไฮโดรเจน ตามลำดับ

การหาแบบจำลองที่เหมาะสมกระทำโดยการเปรียบเทียบค่าพลังงานดูดซับของพลาทินัมอะตอมที่ตำแหน่ง on-top บน Ti_c โดยการตั้งสมมุติฐานว่าโครงสร้างที่ 4 หรือโครงสร้างที่ใหญ่ที่สุดให้ค่าใกล้เคียงความเป็นจริงมากที่สุด เนื่องจากเป็นโครงสร้างที่จำลองสภาพแวดล้อมของพื้นผิวได้ดีที่สุดในบรรดาโครงสร้างทั้งหมด การดูดซับของพลาทินัมบนตำแหน่ง on-top ถูกเลือกมาใช้ในการทดสอบเนื่องจากเป็นตำแหน่งที่มีความสมมาตร (symmetry) สูงที่สุด

3.2.2 ตำแหน่งการดูดซับของพลาทินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO_2

การทดลองในขั้นนี้เป็นการหาตำแหน่งดูดซับที่เหมาะสมที่สุด (Preferential adsorption site) ของพลาทินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO_2 การทดสอบทำโดยการหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุด (optimization) ของตำแหล่งการดูดซับต่างๆ บนพื้นผิวของ TiO_2 ที่เหมาะสมจากขั้นแรก

ตำแหน่งการดูดซับที่เหมาะสมที่สุดของพลาทินัมบน TiO_2 ที่มีการทดสอบในการทดลองนี้มี 3 ตำแหน่งคือรูปแบบ on-top รูปแบบ Ti hollow และรูปแบบ O hollow ดังแสดงในรูปที่ 3.3(a) ซึ่งทั้ง 3 รูปแบบนี้เป็นรูปแบบที่น่าจะเป็นไปได้ตามเอกสารอ้างอิง [27 และ 28] สำหรับตำแหน่ง on-top อะตอมของ พลาทินัมดังแสดงในรูปที่ 3.3 (a) และ (b)จะถูกวางไว้เหนืออะตอม Ti_c และอยู่ตรงกลางของอะตอม bridging oxygen ทั้ง 4 ตัว การเคลื่อนที่ของอะตอมพลาทินัมจะถูกจำกัดไว้เพียงแค่ให้สามารถเคลื่อนที่ขึ้นลงเหนือ Ti_c ได้เท่านั้น



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

สำหรับการดูดซับที่ตำแหน่ง Ti hollow site อะตอมของพลาทินัมจะอยู่จุดกึ่งกลางระหว่างไทเทเนียมอะตอม 2 อะตอม ดังแสดงในรูปที่ 3.3 (c) และ (d) แบบจำลองนี้เขียนขึ้นโดยการวางอะตอมจำลอง (dummy atom) เหนือจุดกึ่งกลางของไทเทเนียมอะตอม 2 อะตอม จากนั้นวางพลาทินัมอะตอมเหนืออะตอมจำลองนั้น การหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของโครงสร้างนี้โดยหาระยะห่างที่เหมาะสมระหว่างพลาทินัมอะตอมและอะตอมจำลอง

การหาตำแหน่งดูดซับบน O hollow ทำโดยการวางอะตอมของพลาทินัมเหนือ Ti_c แต่จะเบนไปหา bridging oxygen อะตอม โดยอะตอมพลาทินัมจะสามารถเคลื่อนที่ได้ใน 2 ลักษณะคือ เคลื่อนที่ขึ้น-ลง และเคลื่อนที่เบนเข้าหาหรือออกจากอะตอม bridging oxygen

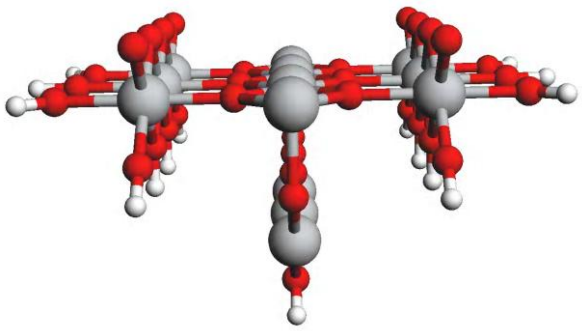
รูปแบบการดูดซับที่เสถียรที่สุดซึ่งสามารถหาได้จากขั้นตอนนี้จะถูกใช้เพื่อเป็นพื้นฐานในการจำลองโครงสร้างของขั้นตอนต่อไป การคำนวณพลังงานดูดซับในขั้นตอนนี้จะกระทำโดยใช้ 3 วิธีคือ HF (Hartee-Fock) Many-body perturbation theory order 2 (MP2) และ DFT

3.2.3 การดูดซับของพลาทินัมคลัสเตอร์ (Pt Cluster) บนพื้นผิว TiO_2

วัตถุประสงค์ของการทดลองในขั้นตอนนี้คือศึกษาปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัมคลัสเตอร์และพื้นผิว TiO_2 เนื่องจากพลาทินัมคลัสเตอร์เกิดขึ้นจากหน่วยที่ซ้ำๆ กันของชั้นพลาทินัม (Pt layer) ดังนั้นโครงสร้างของพลาทินัมคลัสเตอร์จึงถูกสร้างขึ้นโดยใช้สมมุติฐาน 2 ข้อ โดยข้อแรกคือพลาทินัมอะตอมที่อยู่บริเวณตำแหน่งที่เสถียรที่สุดจะทำหน้าที่เป็นจุดเริ่มการก่อตัว (Nucleation site) ของพ

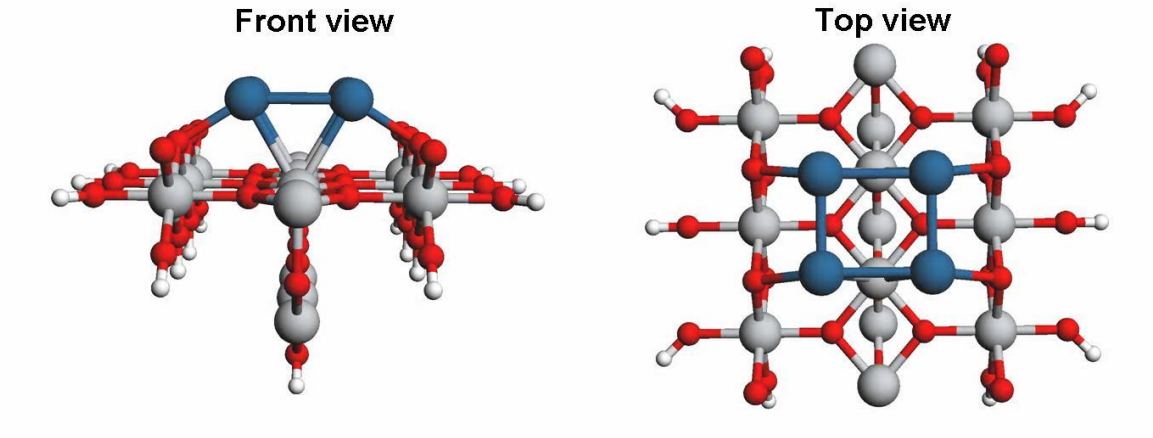
ลาทินัมคลัสเตอร์ และข้อที่ 2 คือเนื่องจากอนุภาคพลาทินัมบนพื้นผิว TiO_2 มีการจัดเรียงอะตอมในแบบ (111) ดังนั้นการเรียงตัวของพลาทินัมที่ชั้นแรกๆ ก็น่าจะมีการเรียงตัวในลักษณะนี้ด้วย

เนื่องจากขนาดที่ใหญ่ขึ้นของพลาทินัม ดังนั้นโครงสร้างของพื้นผิว TiO_2 จึงต้องถูกขยายตามไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 พื้นผิวของ TiO_2 ที่ใช้ในการดูดซับพลาทินัมคลัสเตอร์

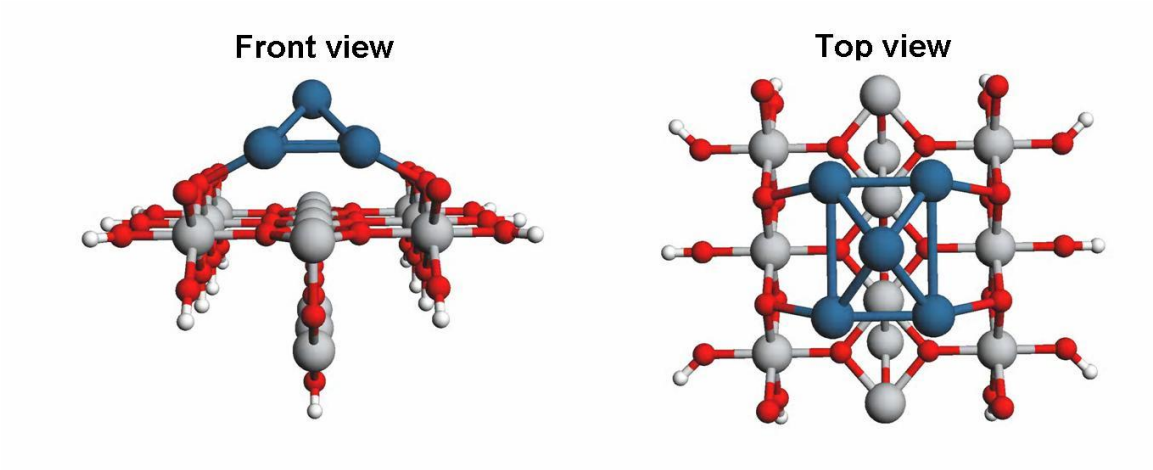
โครงสร้างแรกของพลาทินัมคลัสเตอร์ที่จำลองขึ้นคือโครงสร้างของพลาทินัมที่มี 4 อะตอม (Pt_4) ดังแสดงในรูปที่ 3.5 แบบจำลองแรกนี้ประกอบไปด้วยพลาทินัมจำนวน 4 อะตอมวางอยู่ที่ bridge site บนพื้นผิว TiO_2 สำหรับการ optimization อะตอมของพลาทินัมจะสามารถเคลื่อนที่ได้ในทุกทิศทาง แต่เพื่อลดdegree of freedom ของระบบลง ดังนั้นจึงต้องบังคับให้พลาทินัมแต่ละอะตอมเคลื่อนที่ในลักษณะเหมือนภาพสะท้อนในกระจกของกันและกัน (mirror image)



รูปที่ 3.5 แบบจำลองการดูดซับของ Pt_4 บน TiO_2

แบบจำลองที่ 2 ที่สร้างขึ้นคือโครงสร้างที่ประกอบด้วยพลาทินัมจำนวน 5 อะตอม (Pt_5) ดังสดงในรูปที่ 3.6 แบบจำลองนี้ขยายขึ้นมาจาก Pt_4 โดยการเพิ่มอะตอมของพลาทินัมขึ้น 1 อะตอมที่จุดกึ่งกลางเหนือระนาบของคลัสเตอร์เดิมกลายเป็นโครงสร้างแบบปิรามิดฐานสี่เหลี่ยม (Square pyramidal) แบบจำลองนี้ใช้เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ของการเกิดเป็นโครงสร้างแบบ (111) โดย

โครงสร้างแบบ (111) ที่สมบูรณ์จะเกิดขึ้นในกรณีที่พลาทินัมอะตอมที่ 5 ที่เพิ่มเข้าไปอยู่ในระนาบเดียวกับอีก 4 อะตอมที่เหลือสำหรับการ optimization พลาทินัมอะตอม 4 อะตอมที่อยู่ที่ฐานจะสามารถเคลื่อนที่ได้ในลักษณะเดียวกับใน Pt_4 ส่วนพลาทินัมอะตอมที่ 5 ที่เพิ่มเข้าไปนั้นจะถูกบังคับให้สามารถเคลื่อนที่ขึ้นลงได้เท่านั้นเพื่อรักษาสมมาตรของแบบจำลองให้เป็น C_{2V} ซึ่งตำแหน่งของพลาทินัมอะตอมนี้จะถูกวางในลักษณะเดียวกับบนตำแหน่ง Ti hollow แต่มีระยะห่างมากกว่า



รูปที่ 3.6 แบบจำลองการดูดซับของ Pt_5 บน TiO_2

แรงปฏิสัมพันธ์ทั้งหมดของพลาทินัมคลัสเตอร์ทั้งหมดคือค่าพลังงานที่ทำให้เกิดความเสถียร (Net stabilization energy) ซึ่งค่าพลังงานนี้คือค่าพลังงานรวมของพลังงานยึดเกาะ (Adhesion energy) ที่กระทำต่อพลาทินัมอะตอมในพลาทินัมคลัสเตอร์ ค่า net stabilization energy ของพลาทินัมคลัสเตอร์ ($E_{Pt_n}^{sta}$) เป็นค่าที่คำนวณมาจากพลังงาน 3 กลุ่มคือ ผลรวมของปฏิกิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัมอะตอมด้วยกัน ($E^{Pt\text{-}Pt}$) ค่าพลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัมและไทเทเนียมไดออกไซด์ ($E^{Ptn\text{-}TiO2}$) และค่าพลังงานการผ่อนคลาย (relaxation energy, E^{rel}) ซึ่งเกี่ยวเนื่องกันตามความสัมพันธ์

$$E_{Pt_n}^{sta} = E^{Pt-Pt} + E^{Pt_n-TiO_2} - E^{rel} \qquad (3.2)$$

เทอม $E^{Pt\text{-}Pt}$ คือค่าพลังงานดึงดูดทั้งหทดภายในพลาทินัมคลัสเตอร์

$$E^{Pt-Pt} = \sum E_{Pt_2} - 2E_{Pt} \qquad (3.3)$$

เมื่อ E_{Pt_2} คือค่าพลังงานยึดเกาะระหว่างพลาทินัมอะตอม 2 อะตอม ค่าปฏิสัมพันธ์ $E^{Ptn\text{-}TiO2}$ แสดงถึงพลังงานดึงดูดระหว่างพลาทินัมคลัสเตอร์และไทเทเนียมไดออกไซด์

$$E^{Pt-TiO_2} = E_{Pt/TiO_2} - E_{TiO_2} - E_{Pt_n} \quad (3.4)$$

เมื่อ E_{Pt/TiO_2} คือค่าพลังงานของแบบจำลองที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์และพลาทินัมคลัสเตอร์

E_{TiO_2} คือค่าพลังงานของแบบจำลองที่มีเฉพาะไทเทเนียมไดออกไซด์

และ E_{Pt_n} คือค่าพลังงานของแบบจำลองของพลาทินัมคลัสเตอร์ที่ไม่มีการผ่อนคลาย (unrelaxed)

ค่าพลังงานการผ่อนคลายคือค่าความต่างระหว่างพลังงานที่เกิดขึ้นเนื่องจากการบิดเบี้ยวไปของโครงสร้างของพลาทินัมคลัสเตอร์ซึ่งถูกเหนี่ยวนำโดยการดูดซับ

สำหรับพลาทินัมคลัสเตอร์อิสระหรือพลาทินัมคลัสเตอร์ที่ไม่ได้ดูดซับบนไทเทเนียมไดออกไซด์จะถูกสร้างขึ้นด้วยโครงสร้างที่เหมือนกับโครงสร้างของมันบนไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นการเคลื่อนที่ของ Pt_4 คลัสเตอร์อิสระก็จะสามารถเคลื่อนที่ได้ในลักษณะที่เป็นภาพสะท้อนของอะตอมที่เหลือ และเนื่องจากโครงสร้างของ Pt_4 บน TiO_2 เป็นโครงสร้างที่ถูกทำให้บิดเบี้ยวไปดังนั้นโครงสร้างของ Pt_4 อิสระจึงมี 2 โครงสร้างที่ต้องนำมาเปรียบเทียบกันซึ่งก็คือโครงสร้างแบบ square plana และโครงสร้างแบบที่ถูกทำให้บิดเบี้ยวไป สำหรับ Pt_5 คลัสเตอร์ก็จะกระทำเช่นเดียวกันโดยใช้คลัสเตอร์แบบปิรามิดฐานสี่เหลี่ยม

3.3.4 การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทิมัมและพลาทินัมบนไทเทเนียมไดออกไซด์

การทดลองในขั้นนี้แบ่งวัตถุประสงค์ออกเป็น 2 ข้อย่อย ได้แก่การศึกษาผลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมและผลของคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่อการดูดซับของพลาทินัมบนไทเท้นียมไดออกไซด์

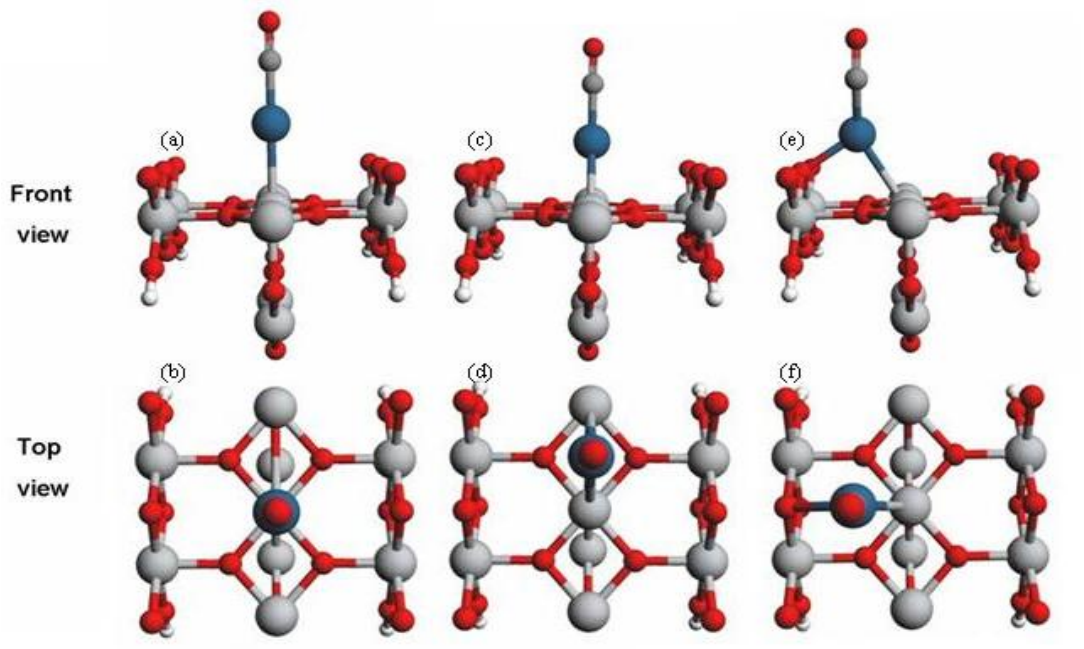
วัตถุประสงค์แรกเป็นการพิจารณาถึงผลของการต้านทานความเป็นพิษต่อคาร์บอนมอนนอกไซด์ของพลาทินัมเนื่องจากผลของ electronic และ geometric effect ไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเกิดขึ้นจาก ดังแสดงในเอกสารอ้างอิง [1 และ 2] ข้อพิจารณาหลักในขั้นนี้คือค่าพลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างคาร์บอนมอนนอกไซด์กับพลาทินัมบนไทเทเนียม (CO-Pt/TiO_2) ส่วนวัตถุประสงค์ข้อสองจะมุ่งไปที่การอธิบายผลของ surface wetting effect ของการดูดซับของพลาทินัมบนไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธี chemical vapour deposition (CVD) ดังปรากฏในเอกสารอ้างอิง [29] ซึ่งการวิเคราะห์ในประเด็นนี้จะมุ่งไปที่การเปรียบเทียบระหว่างปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ในกรณีที่มีและไม่มีคาร์บอนมอนนอกไซด์ นอกจากนี้ เพื่อหาตำแหน่งการดูดซับหลักของคาร์บอนมอนนอกไซด์ในระบบดังกล่าว จึงต้องมีการเปรียบเทียบกับการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียม

ไดออกไซด์ด้วย แต่เนื่องจากผลการวิจัยบางชิ้น [30 และ 31] ระบุว่าการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้นบน Ti_c เป็นหลัก ดังนั้นจึงได้ทำการคำนวณเปรียบเทียบแต่ฉพาะการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนตำแหน่งนี้เท่านั้น

ในทั้ง 2 วัตถุประสงค์ การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์จะกระทำใน 3 กรณีคือการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมหนือพลาทินัมคลัสเตอร์อิสระ การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมที่ถูกบังคับโครงสร้างมาจากพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ และการดูดซับบนโครงสร้างพลาทินัมบนไทเทเนียมไดออกไซด์ ผลที่ได้จากการศึกษาทั้งหมดนี้จะถูกนำมาเปรียบเทียบกัน เพื่อหาผลที่เกิดขึ้นจากความเค้น (Strain) หรือ electronic effect ที่เกิดขึ้นเนื่องจาก TiO_2

การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมหรือพลาทินัมคลัสเตอร์จะใช้เป็นกรณีฐาน (base case) เพื่อหาผลจาก TiO_2 การคำนวณในกรณีนี้จะกระทำโดยไม่มีการบังคับการเคลื่อนไหวของอะตอม (unconstraint) ผลที่ได้จากการคำนวณนี้จะปราศจากผลของ strain และ electronic effect ส่วนในกรณีของโครงสร้างของพลาทินัมคลัสเตอร์ที่ถูกบังคับโครงสร้างให้เหมือนกับบน TiO_2 จะมีผลของความเค้นเข้ามาเกี่ยวข้องแต่ไม่มีผลของอิเล็คตรอนจากโลหะออกไซด์ และผลที่ได้จากแบบจำลองที่มี TiO_2 ด้วยก็จะค่าพลังงานที่ได้รับผลจากทั้งความเค้นและการถ่ายเทอิเล็คตรอน

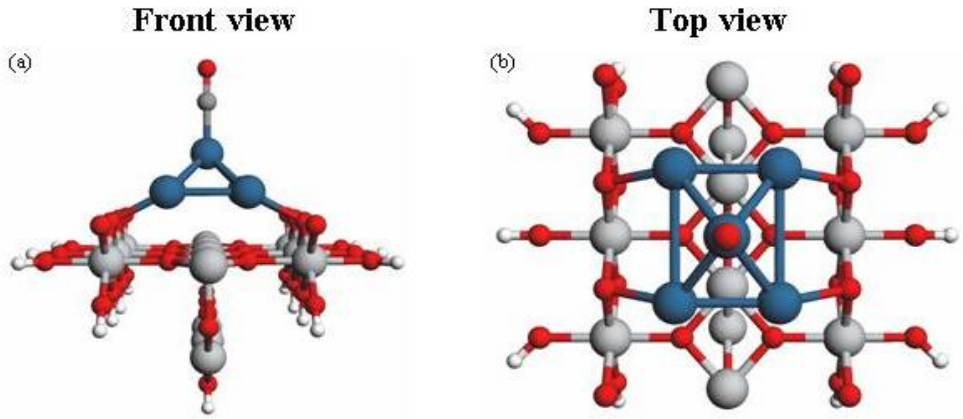
ในการทดลองการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมอะตอมบนไทเทเนียมไดออกไซด์ อะตอมของคาร์บอนมอนนอกไซด์และพลาทินัมจะสามารถเคลื่อนที่ได้ตามทิศทางที่กำหนดไว้แต่โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์จะถูกบังคับให้อยู่นิ่ง ตำแหน่งเริ่มต้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์จะอยู่ที่ตำแหน่ง on-top ของพลาทินัมอะตอม โดยให้ออกซิเจนอะตอมหันออกไปจากพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งคาร์บอนมอนนอกไซด์ก็จะลอยอยู่เหนือพลาทินัมและตั้งฉากกับพื้นผิว TiO_2 แบบจำลองการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมบน TiO_2 เป็นดังแสดงในรูปที่ 3.7



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

ในการศึกษาการดูดซับของคาร์บอนบนพลาทินัมคลัสเตอร์บน TiO_2 จะมีเพียงคาร์บอนมอนนอกไซด์โมเลกุลเท่านั้นที่สามารถเคลื่อนที่ได้เพื่อให้ระดับ degree of freedom ของระบบอยู่ในระดับที่ยอมรับได้ ดังนั้นผลของคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่อค่า relaxation ของพลาทินัมคลัสเตอร์จึงทำได้เพียงคร่าวๆ จากการวิเคราะห์การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมคลัสเตอร์อิสระ

ตำแหน่งของ CO บนแบบจำลองการดูดซับบน Pt_5/TiO_2 จะอยู่บนตำแหน่ง on-top ของพลาทินัมอะตอมที่ 5 ซึ่งลอยอยู่ด้านบน ซึ่งทำให้แบบจำลองมีสมมาตรแบบ C_{2V} ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ตำแหน่งของ Pt/TiO_2 จะถูกบังคับให้คงที่ตามตำแหน่งที่ได้มาจากการทดลองในหัวข้อ 3.2.3 ในขณะที่คาร์บอนมอนนอกไซด์จะสามารถเคลื่อนที่ในลักษณะขึ้น-ลงเท่านั้น



รูปที่ 3.8 แบบจำลองการดูดซับของ CO บน Pt/TiO_2

บทที่4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.1 การทดสอบโครงสร้างของ TiO_2

การทดลองในขั้นตอนนี้คือการทดสอบความเหมาะสมของแบบจำลอง TiO_2 ซึ่งแบบจำลองที่ถูกทดสอบมี 4 แบบดังแสดงในรูปที่ 3.2 การทดสอบคุณสมบัติทั้งหมดกระทำโดยการดูดซับของแพลทินัมในตำแหน่ง on-top บน Ti_c

ผลการทดลองที่ได้ทั้งหมดในขั้นตอนนี้แสดงอยู่ในตารางที่ 4.1 ค่าพลังงานการดูดซับของพลาทินัมอะตอมบนแบบจำลองทั้ง 4 อยู่ในช่วง 2.2 ถึง 2.4eV ค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้จากโครงสร้างที่เล็กที่สุด (surface 1) ไปยังโครงสร้างที่ใหญ่ที่สุด (surface 4) มีความแตกต่างกัน 4.85% ในขณะที่ค่าที่ได้จากแบบจำลองที่ 2 และ 3 ต่างกันเกินกว่า 10% โดยที่ค่าพลังงานที่ได้จากแบบจำลองที่ 3 มีค่ามากกว่าแบบจำลองอื่นๆ ค่อนข้างมาก ทั้งนี้อาจเนื่องจากผลของออกซิเจนอะตอมในตำแหน่ง basel 4 อะตอมที่เพิ่มเข้ามา ซึ่งออกซิเจนที่เพิ่มเข้ามานี้อาจทำหน้าที่จ่ายอิเล็คตรอนให้กับ Ti_c ตำแหน่งของพลาทินัมอะตอมก็ได้รับผลเล็กน้อยจากโครงสร้างของ TiO_2 เช่นกันแต่ทั้งหมดก็อยู่ในช่วง 2.4Å

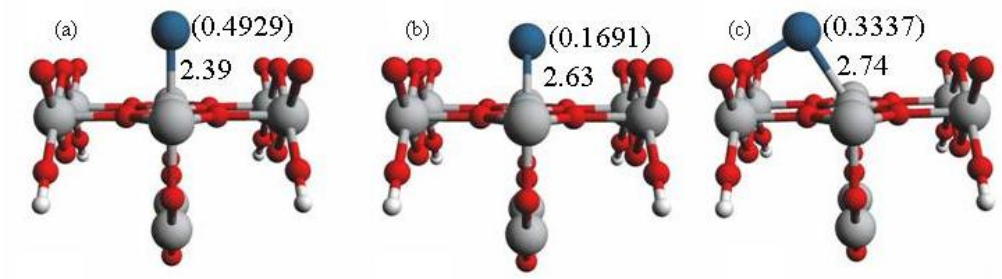
ตารางที่ 4.1 ค่าพลังงานการดูดซับของพลาทินัมอะตอมที่ตำแหน่ง on-top บน TiO_2 ดังแสดงในรูปที่ 3.2

Surface	ค่าพลังงานของ surface (a.u.)	ค่าพลังงานของ surface กับ on-top Pt (a.u.)	ค่าพลังงานของการดูดซับ		ระยะห่างระหว่าง Pt และ Ti_c (Å)
			(a.u.)	(eV.)	
1	-2030.6370	-2149.7766	-0.0827	-2.25	2.3922
2	-2336.2434	-2455.3809	-0.0806	-2.19	2.4196
3	-2336.0059	-2455.1522	-0.0894	-2.43	2.3533
4	-4311.7823	-4430.9260	-0.0868	-2.36	2.3843
Pt	-119.0569				

ผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าพื้นผิวที่เล็กก็สามารถใช้เพื่อแทน TiO_2 ได้ดีในระดับที่ใกล้เคียงกับพื้นผิวที่ได้รับการขยายออกไป (surface 4) ดังนั้นการทดลองในขั้นต่อไปจะใช้แบบจำลอง surface 1 เพื่อแทน TiO_2 เพื่อการประหยัดเวลาที่ใช้ในการคำนวณ

4.2 การดูดซับของพลาทินัมอะตอมบนไทเทเนียมไดออกไซด์

ผลการทดลองหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของพลาทินัมอะตอมบนตำแหน่งต่างๆ บนพื้นผิว TiO_2 แสดงอยู่ในรูปที่ 4.1 และตารางที่ 4.2 ค่าที่คำนวณได้จากวิธี DFT และ HF ระบุว่าตำแหน่งที่เสถียรที่สุดสำหรับพลาทินัมอะตอมบน TiO_2 คือตำแหน่ง O hollow ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Iddir และคณะ [31 และ 32] โดยในงานดังกล่าวตำแหล่งที่เสถียรที่สุดสำหรับพลาทินัมอะตอมคือในตำแหน่ง O hollow ตำแหน่ง Ti hollow และ ตำแหน่ง on-top ตามลำดับ โดยมีค่าแรงดึงดูดอยู่ในช่วง 1.6 ถึง 2.6eV



รูปที่ 4.1 โครงสร้างที่เสถียรของ Pt/TiO_2 ที่ตำแหน่ง (a) on-top (b) Ti hollow และ (c) O hollow ตัวเลขที่อยู่ข้างๆ พันธะคือความยาวของพันธะและตัวเลขที่อยู่ในวงเล็บคือค่าประจุบนอะตอมซึ่งได้จากวิธี DFT

ตารางที่ 4.2 ค่าพลังงานดูดซับของพลาทินัมบน TiO_2 ที่ตำแหน่งต่างๆ

วิธี	ตำแหน่งการดูดซับ	ค่าพลังงาน (a.u.)	ค่าพลังงานการดูดซับ (a.u.)	ค่าพลังงานการดูดซับ (eV)	ระยะห่างจาก Ti_c	ประจุบน Pt
DFT	Free TiO_2	-2030.6419				
	Pt on-top	-2149.7815	-0.0828	-2.25	2.3866	0.4929
	Pt Ti hollow	-2149.7906	-0.0919	-2.50	2.6260	0.1691
	Pt O hollow	-2149.8161	-0.1173	-3.19	2.7423	0.3337
HF	Free TiO_2	-2017.2010				
	Pt on-top	-2135.5012	-0.1752	-4.77	2.5932	0.5288
	Pt Ti hollow	-2135.5680	-0.2420	-6.59	2.8340	0.1910
	Pt O hollow	-2135.5900	-0.2640	-7.18	2.8173	0.5873
MP2	Free TiO_2	-2022.7333				
	Pt on-top	-2141.1899	-0.2636	-7.17	2.3956	0.4916
	Pt Ti hollow	-2141.2195	-0.2932	-7.98	2.5725	0.2676
	Pt O hollow	-2141.1856	-0.2593	-7.06	2.8734	0.5543
Pt	DFT	-119.0569				
	HF	-118.1250				
	MP2	-118.1930				

ค่าที่ได้จากวิธี MP2 กลับให้อันดับความเสถียรแตกต่างจาก 2 วิธีข้างต้น โดยทำนายว่าตำแหน่งที่เสถียรที่สุดคือตำแหน่ง Ti hollow ซึ่งมีค่าพลังงานการดูดซับสูงถึง 7.98eV ตามมาด้วยตำแหน่ง on-top และ O hollow ตามลำดับ แต่ความแตกต่างระหว่างค่าพลังงานที่ได้ในแต่ละตำแหน่งก็ไม่ต่างกันมากนัก อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคการจำลองภาพในแบบต่างๆ ซึ่งตีความว่าตำแหน่งที่เสถียรที่สุดน่าจะเป็นตำแหน่ง on-top ซึ่งไม่ตรงกับผลที่ทำนายได้โดยทั้ง 3 วิธีนี้

วิธีที่จะใช้ในการทดลองส่วนคือวิธี DFT เนื่องจากให้ค่าความแตกต่างของพลังงานในระดับเดียวกับ MP2 และค่าที่ได้ก็ให้ผลใกล้เคียงกับที่ทำนายได้โดย Iddir และคณะ [31]

4.3 การดูดซับของพลาทินัมคลัสเตอร์ (Pt_4-Pt_5) บนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์

การทดลองในขั้นตอนนี้เกี่ยวข้องกับการดูดซับของพลาทินัมคลัสเตอร์ 2 ลักษณะคือ Pt_4 และ Pt_5 บน TiO_2 ในรูปที่ 3.4 และ 3.5 ผลการทดลองที่ได้จากการคำนวณในขั้นตอนนี้วิเคราะห์และรวบรวมไว้ในตารางที่ 4.3

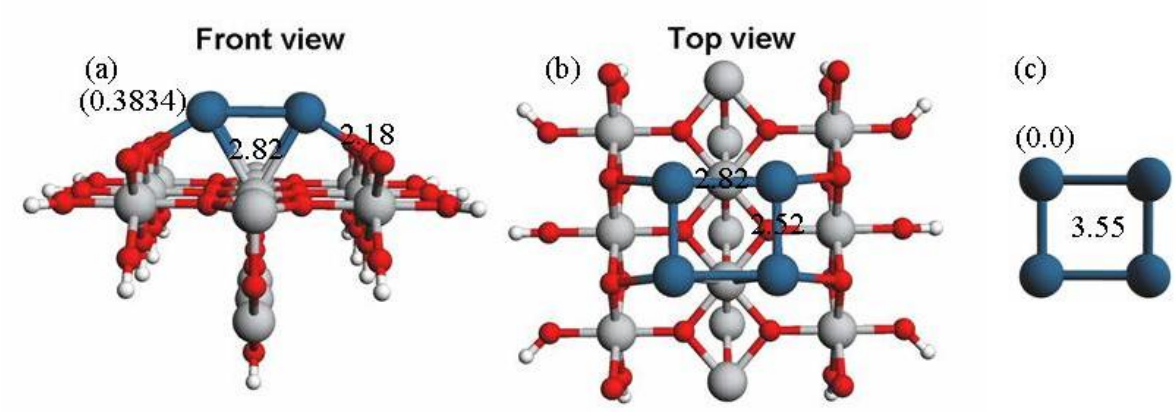
ตารางที่ 4.3 ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ผลจากการคำนวณการดูดซับของพลาทินัมคลัสเตอร์บนพื้นผิว TiO_2

ค่าพลังงาน	Pt_4 (plana)		Pt_5 (pyramidal)	
	ต่อคลัสเตอร์	ต่ออะตอม	ต่อคลัสเตอร์	ต่ออะตอม
แบบจำลองทั้งหมด (a.u.)	-3800.8460		-3920.0511	
พลาทินัมคลัสเตอร์ (a.u.)	-476.5664		-595.7203	
พลาทินัมคลัสเตอร์อิสระ (a.u.)	-476.5941		-595.7549	
ค่าปฏิสัมพันธ์ระหว่าง Pt และ TiO_2 (eV)	-7.8251	-1.9563	-9.2166	-1.8433
ค่าปฏิสัมพันธ์ระหว่าง Pt และ Pt (eV)	-9.2212	-2.3053	-11.8617	-2.3723
Relaxation energy (eV)	0.7526	0.1882	0.9415	0.1883
Net stabilization energy (eV)	-16.2936	-4.0734	-20.1369	-4.0274
ค่าพลังงานดูดซับของพลาทินัมจำนวน n อะตอม ณ ตำแหน่ง O hollow (eV)	-12.7706	-3.1926	-15.9632	-3.1926
ประจุบนพลาทินัมคลัสเตอร์	1.5336	0.3834	1.7960	0.3592

ค่าปฏิสัมพันธ์ระหว่าง Pt และ TiO_2 คือค่าการดึงดูดระหว่างพลาทินัมคลัสเตอร์และไทเทเนียมไดออกไซด์ ค่าปฏิสัมพันธ์ระหว่าง Pt และ Pt คือค่าแรงดึงดูดที่กระทำภายในคลัสเตอร์เอง ค่า relaxation energy คือค่าพลังงานที่จะได้รับเมื่อปล่อยพลาทินัมคลัสเตอร์จากสภาพที่มีความเค้นไปยังสภาวะสุญญากาศ ส่วน Net stabilization energy คือค่าความต่างของพลังงานของทั้งระบบก่อนและหลังจากเกิดการดูดซับของคลัสเตอร์บนพื้นผิว TiO_2 ซึ่งเมื่อนำค่านี้ไปเปรียบเทียบกับค่าพลังงานดูดซับซึ่งพลาทินัมอะตอมจำนวนเท่ากับที่มีอยู่ในคลัสเตอร์ดูดซับลงบนพื้นผิว TiO_2 อย่างเป็นอิสระต่อกัน ก็จะสามารถบอกได้ว่าพลาทินัมชอบที่จะรวมตัวกันเป็นคลัสเตอร์หรือแยกอยู่เป็นอะตอมเดี่ยวๆ บน

พื้นผิว TiO_2 ซึ่งหากค่า net stabilization energy มีค่ามากกว่าก็เท่ากับว่าพลาทินัมอะตอมชอบที่จะเกาะรวมกันเป็นคลัสเตอร์มากกว่าที่จะเกาะอยู่อย่างโดดเดี่ยว

โครงสร้างที่เสถียรของ Pt_4/TiO_2 ดังแสดงในรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าพลาทินัมอะตอมในคลัสเตอร์สามารถจัดเรียงตัวกันได้เป็นอย่างดีบนที่ตำแหน่ง O hollow เมื่อเปรียบเทียบกับการดูดซับของพลาทินัมอะตอมที่ตำแหน่งนี้พบว่าระยะห่างระหว่างพลาทินัมอะตอมและ Ti_c ยาวขึ้นเล็กน้อยจาก 2.74Å เป็น 2.82Å ค่าพลังงานดูดซับระหว่างพลาทินัมคลัสเตอร์และ TiO_2 มีค่าเท่ากับ 1.96eV ซึ่งน้อยกว่าค่าพลังงานดูดซับของพลาทินัมอะตอมเดี่ยวๆ บนพื้นผิว ซึ่งมีค่าสูงถึง 3.19eV แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาจากลักษณะของ พลาทินัมอะตอมในคลัสเตอร์เทียบกับในอะตอมเดี่ยวจะพบว่ามีเลื่อนตำแหน่งเข้าหากัน ซึ่งแสดงถึงแรงดึงดูดระหว่างกันเองของพลาทินัมอะตอม โดยค่าพลังงานปฏิสัมพันธ์ในหมวดนี้นับได้ว่าสูงที่สุดในบรรดาพลังงานดึงดูดทั้งหมด



รูปที่ 4.2 (a) และ (b) โครงสร้างเสถียรของ Pt_4 คลัสเตอร์บนพื้นผิว TiO_2 (c) โครงสร้างของ plana Pt_4 ในสุญญากาศ

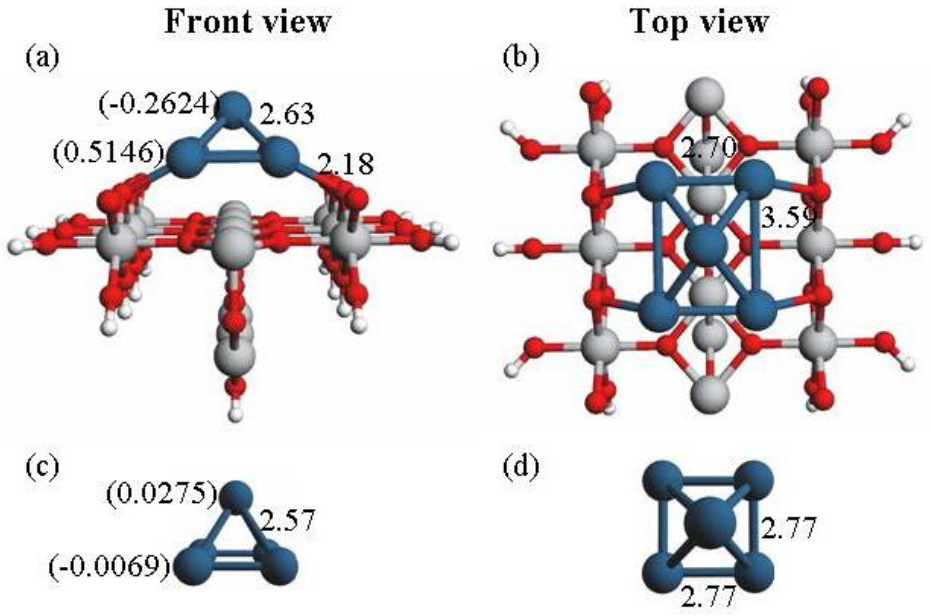
จากรูปที่ 4.2 (c) Pt_4 คลัสเตอร์ในโครงสร้าง plana มีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่ากับ 3.55Å แต่บน TiO_2 โครงสร้างของคลัสเตอร์เกิดการบิดเบี้ยวไปโดยเหลือระยะห่างระหว่างกันเพียง 2.82Å และ 2.52Å ถึงแม้โครงสร้างจะต่างกันค่อนข้างมากแต่กลับพบว่าค่า relaxation energy มีค่าเพียงแค่ 0.75eV เมื่อรวมค่าพลังงานทั้งหมดเข้าด้วยกันแล้วพบว่าค่า net stabilization energy สูงกว่าค่าพลังงานที่ได้รับจากการดูดซับของพลาทินัมอะตอม 4 อะตอมแยกกัน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าพลาทินัมชอบที่จะรวมกันเป็นคลัสเตอร์มากกว่ากระจายอยู่เป็นอะตอม

อีกประเด็นหนึ่งที่น่าสนใจก็คือการที่พลาทินัมทุกอะตอมมีประจุบวก ซึ่งหมายความมีเกิดการถ่ายเทของอิเล็คตรอนจากพลาทินัมอะตอมไปยัง TiO_2 หรือพลาทินัมมี work function ต่ำกว่า TiO_2 การค้นพบนี้สอดคล้องกับผลการทดลองของ Sasahara และคณะ [34] ปรากฏการณ์นี้อาจเกิดขึ้นได้เนื่องจากสาเหตุ 2 ประการ ประการแรกคือเกิดการเหนี่ยวนำเนื่องจาก electronic interaction ในระยะสั้น ซึ่งการเหนี่ยวนำจะเกิดขึ้นจากสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่พื้นผิว TiO_2 ซึ่งดึงดูดอิเล็คตรอนเข้าหาพื้นผิว

ของมัน อีกสาเหตุที่เป็นไปได้คือการที่พลาทินัมคลัสเตอร์มีความเป็นอโลหะซึ่งอาจเกิดได้ในคลัสเตอร์ของโลหะที่มีขนาดเล็ก ในโลหะคลัสเตอร์ขนาดเล็กจะมีปริมาณของออร์บิทัลไม่มากพอที่จะสร้างเป็นแถบอิเล็คตรอนได้ ดังนั้นระดับพลังงานของอิเล็คตรอนในคลัสเตอร์จึงต่างจากในโลหะ

ข้อมูลหนึ่งที่จะช่วยในการวิเคราะห์ทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็คตรอนได้ก็คือค่า Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) และ ค่า Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) ค่า HOMO และ LUMO ของพลาทินัมคลัสเตอร์ที่ได้จากการคำนวณคือ -0.2147 a.u. และ -0.1583 a.u. ตามลำดับ ส่วน HOMO และ LUMO ของ TiO_2 คือ -0.2206 a.u. และ -0.2038 a.u. ตามลำดับ จากข้อมูลดังกล่าว ค่า HOMO ของพลาทินัมมีค่าสูงกว่า LUMO ของ TiO_2 ในขณะที่ LUMO ของพลาทินัมมีค่าสูงกว่าค่าอื่นๆ ค่อนข้างมาก จึงเกิดการถ่ายเทของอิเล็คตรอนจากพลาทินัมไปยัง TiO_2 จากค่าที่ได้นี้คำอธิบายที่น่าจะเป็นไปได้สำหรับกรณีนี้คือการมีคุณสมบัติเป็นอโลหะของพลาทินัมคลัสเตอร์

สำหรับ Pt_5 คลัสเตอร์ คลัสเตอร์อิสระในสุญญากาศมีโครงสร้างแบบปิรามิดฐานสี่เหลี่ยมแบบสมบูรณ์ ในขณะที่คลัสเตอร์บนไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างซึ่งฐานของปิรามิดถูกทำให้ยืดออกไป (Elongated pyramidal) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 โดยที่ระยะห่างระหว่างพลาทินัมสองอะตอมที่อยู่ในแนวเดียวกับ bridging oxygen ยาวมากกว่าออกซิเจนทั้ง 2 อะตอมนั้น ดังนั้นหากพิจารณาว่าคลัสเตอร์นี้เป็นหน่วยพื้นฐาน (building block) จะพบว่าจะเกิดความไม่เข้ากันของโครงสร้างเป็นอย่างมาก แต่อย่างไรก็ตามค่า relaxation energy ก็ยังนับว่ามีค่าน้อย เมื่อเทียบกับค่าปฏิสัมพันธ์อื่นๆ และค่านี้ก็ใกล้เคียงกับค่าใน Pt_4 คลัสเตอร์



รูปที่ 4.3 (a) และ (b) โครงสร้างที่เสถียรของ Pt_5 คลัสเตอร์บนพื้นผิว TiO_2 (c) โครงสร้างของ Pt_5 คลัสเตอร์ในสุญญากาศ

จากข้อมูลในตารางที่ 4.3 จะพบว่าค่าแรงดึงดูดระหว่างพลาทินัมคลัสเตอร์และ TiO_2 มีค่ามากขึ้นเมื่อคลัสเตอร์มีขนาดใหญ่ขึ้นถึงแม้ว่าแรงดึงดูดต่ออะตอมของพลาทินัมจะมีค่าลดลง ค่าแรงดึงดูดที่ลดลงนี้น่าจะเกิดจากการมีปฏิสัมพันธ์กันโดยตรงของพลาทินัมที่อยู่ห่างจากพื้นผิวออกไปมีค่าน้อยลง ค่าปฏิสัมพันธ์ที่เป็นหลักต่อ net stabilization energy ยังคงเป็นค่าแรงดึงดูดระหว่างพลาทินัมอะตอมด้วยกันเอง

เมื่อเปรียบเทียบกับ net stabilization energy ต่ออะตอมระหว่างคลัสเตอร์ทั้งสองพบว่าค่านี้ใน Pt_5 มีค่าน้อยกว่า Pt_4 แต่ก็ยังคงมากกว่าค่าความเสถียรที่จะได้จากการแยกกันเกาะของพลาทินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO_2 ซึ่งทำให้สามารถสรุปได้ว่าพลาทินัมชอบที่เกาะกันเป็นคลัสเตอร์มากกว่ากระจายตัวเป็นอะตอม แต่ข้อมูลที่ได้ไม่สามารถนำไปสรุปรูปแบบความน่าจะเป็นของการเติบโตว่าจะปึนแบบชั้นเดี่ยว (monolayer) หรือแบบเกาะ (island) ได้

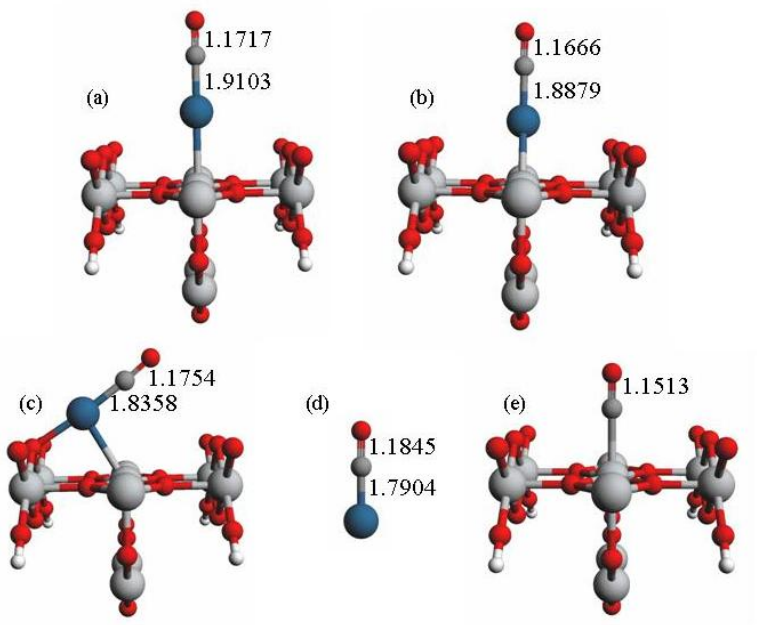
การคำนวณยังคงให้ค่าประจุรวมบน Pt_5 เป็นบวกอยู่ดังเช่นบน Pt_4 แต่การกระจายของประจุของคลัสเตอร์ Pt_5 ในทั้งสองลักษณะกลับต่างกัน สำหรับคลัสเตอร์ในสุญญากาศพบว่าพลาทินัมอะตอมถ่ายเทอิเล็คตรอนให้แก่อะตอมที่ด้านฐานและทำให้มีความเป็นบวกอยู่เล็กน้อย แต่บน TiO_2 พลาทินัมที่อยู่ด้านบนกลับมีประจุเป็นลบค่อนข้างมาก ค่า HOMO และ LUMO ของ Pt_5 เท่ากับ -0.2071 a.u. -0.1639 a.u. ตามลำดับ เมื่อเทียบกับค่านี้ของ Pt_4 จะพบว่าช่องว่างระหว่างค่าทั้งสองมีค่าน้อยลง หรือช่องว่างระหว่างทั้งสองออร์บิทอลนี้มีค่าลดลง แต่เมื่อเทียบกับค่าของ TiO_2 ก็ยังพบว่ายังมีค่าสูงกว่าอยู่ค่อนข้างมาก จึงเกิดการถ่ายเทของอิเล็คตรอนไปยังพื้นผิว TiO_2 แต่การที่มีการกระจายของอิเล็คตรอนไปยังพลาทินัมอะตอมด้านบนแสดงให้เห็นว่าสภาวะแวดล้อมใกล้เคียง (Local environment) ก็มีผลต่อการกระจายตัวของอิเล็คตรอนเช่นกัน

4.4 การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บน Pt/TiO_2

การวิเคราะห์ผลการทดลองในหัวข้อนี้แบ่งออกเป็น 2 ประเด็นคือ ผลของ TiO_2 ต่อการดูดซับของ CO บน Pt/TiO_2 และผลต่อการดูดซับของ Pt บน TiO_2 นอกจากนี้ยังมีประเด็นเสริมอีกหนึ่งประเด็นคือผลของคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่อ relaxation ของพลาทินัมคลัสเตอร์

โครงสร้างและผลการวิเคราห์จากการ optimization โครงสร้างของการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมอะตอมบน TiO_2 แสดงอยู่ในรูปที่ 4.4 และตารางที่ 4.4 โครงสร้างที่ปรากฏในการทดลองนี้อาจไม่ใช่รูปแบบของการดูดซับที่เสถียรที่สุดของ CO บน Pt/TiO_2 เนื่องจากไม่ได้มีวัตถุประสงค์ที่จะหารูปแบบโครงสร้างแบบที่เหมาะสมที่สุด แต่เป็นเพียงการสังเกตสิ่งที่เกิดขึ้นเมื่อเกิดการดูดซับขึ้นเท่านั้น ผลการทดลองที่รวบรวมไว้ในตารางที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าสภาพแวดล้อมของพลาทินัมอะตอมมีผลต่อค่าปฏิสัมพันธ์กับคาร์บอนมอนนอกไซด์เป็นอย่างมาก โดยสภาพที่เกิดการดูดซับคาร์บอนมอนนอกไซด์ได้ดีที่สุดคือพลาทินัมอะตอมที่อยู่ในสุญญากาศ โดยที่การดูดซับบน

พลาทินัมที่อยู่ที่ตำแหน่ง on-top และ Ti hollow ให้ค่าพลังงานดูดซับเพียงประมาณครึ่งหนึ่งของค่านั้น เมื่อเทียบระหว่างการดูดซับบน Pt/TiO_2 ด้วยกันพบว่า CO ดูดซับบนพลาทินัมบนตำแหน่ง O hollow ได้ดีที่สุด ตามมาด้วยการดูดซับที่ตำแหน่ง Ti hollow และตำแหน่ง on-top ตามลำดับ ค่าพลังงานการดูดซับยังมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความยาวพันธะระหว่าง CO และพลาทินัมอะตอมอีกด้วย ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมดนี้สามารถอธิบายได้ด้วยประจุบนพลาทินัมอะตอมก่อนที่จะเกิดการดูดซับของ CO โมเลกุลซึ่งทั้งหมดมีประจุเป็นบวก ส่วนในกรณีของพลาทินัมบน O hollow นั้นการที่พื้นผิวของ TiO_2 เข้ามามีการดูดซับโดยตรงกับ CO ด้วยจึงทำให้ได้ค่าแรงดึงดูดซึ่งใกล้เคียงกับการดูดซับบนพลาทินัมอะตอมในสุญญากาศ



รูปที่ 4.4 โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับของ CO บน (a) ตำแหน่ง on-top (b) ตำแหน่ง Ti hollow (c) ตำแหน่ง O hollow (d) พลาทินัมอะตอม (e) พื้นผิว TiO_2

การดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์บนพื้นผิวโลหะเป็นตามทฤษฎีของ Blyholder [2] ซึ่งแรงดึงดูดหลักระหว่างคาร์บอนมอนนอกไซด์และโลหะเกิดขึ้นจากกลไก back donation ของอิเล็คตรอนจากโลหะไปยัง π^* ของคาร์บอนมอนนอกไซด์ ซึ่งกลไกที่เกิดนี้จะทำให้เกิดการอ่อนลงของพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนอะตอมและทำให้พันธะภายในโมเลกุลของคาร์บอนมอนนอกไซด์ยาวขึ้น

ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานดูดซับและข้อมูลอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องของการดูดซับ CO บน Pt/TiO_2 บนพลาทินัมอะตอม และบน TiO_2

		ตำแหน่งการดูดซับของ CO				
		On-top Pt	Ti hollow Pt	O hollow Pt	Pt อะตอม	TiO_2
Energy	Overall model (a.u.)	-2263.1072	-2263.1400	-2263.2212	-232.4716	-2143.9566
	CO (a.u.)	-113.2778	-113.2779	-113.2777	-113.2773	-113.2774
	Substrate (a.u.)	-2149.7731	-2149.7865	-2149.8152	-119.0569	-2030.6419
	CO adsorption (eV)	-1.5318	-2.0568	-3.4913	-3.7385	-1.0163
Distance	C-O	1.1717	1.1666	1.1754	1.1834	1.1513
	Pt-CO	1.9103	1.8879	1.8358	1.7904	
Charge	on Pt, without CO	0.4257	0.1884	0.2977	0.0000	
	on Pt, with CO	0.4213	0.3334	0.5146	0.1850	
	on CO	-0.2206	-0.1911	-0.2016	-0.1850	

ค่าพลังงานของโมเลกุล CO คือ -113.2778 a.u. และพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนคือ 1.665Å

ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับแบบจำลองข้างต้นซึ่งค่าพลังงานดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์มีค่าเปลี่ยนไปตามประจุของพลาทินัม แต่อย่างไรก็ตามก็ยังคงมีแรงปฏิสัมพันธ์อื่นๆ เข้ามาเกี่ยวข้องด้วย เช่น แรงปฏิสัมพันธ์โดยตรงจากพื้นผิว TiO_2 แม้ผลการทดลองจะแสดงถึงความแตกต่างอย่างชัดเจนระหว่างแรงดึงดูดระหว่างพลาทินัมและคาร์บอนมอนนอกไซด์ แต่ผลดังกล่าวกลับก่อให้เกิดความเปลี่ยนแปลงของความยาวพันธะภายใน CO โมเลกุลเพียงเล็กน้อย การเกิดพันธะระหว่างพลาทินัมและคาร์บอนมอนนอกไซด์ก่อให้เกิดประจุลบขึ้นประมาณ -0.2 บนโมเลกุลของคาร์บอนมอนนอกไซด์แต่กลับทำให้ความยาวพันธะยาวขึ้นเพียง 0.01Å เท่านั้น

บน TiO_2 ผลที่เกิดขึ้นกลับตรงกันข้ามกับบนพลาทินัมอะตอม ซึ่งเมื่อเกิดการดูดซับขึ้นกลับเกิดการถ่ายเทของอิเล็คตรอนจาก CO ไปยัง TiO_2 การเกิดปฏิกิริยาเช่นนี้ทำให้พันธะภายในของ CO สั้นลงเนื่องจากไม่มีการถ่ายเทของอิเล็คตรอนตามกลไก back donation เกิดขึ้น การดูดซับในกรณีจึงเป็นพียงการดูดซับทางกายภาพ (physisorption) แรงดึงดูดที่เกิดขึ้นจึงน้อยและน้อยกว่าแรงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบน Pt/TiO_2 ในทุกกรณี ดังนั้น CO จึงควรที่จะดูดซับบนพลาทินัมอะตอมในระบบที่มีพลาทินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO_2 ในทุกกรณีเช่นกัน

ค่าที่แสดงในตารางที่ 4.5 คือผลการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อพิจารณาถึงผลของการดูดซับของ CO บน Pt/TiO_2 ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมอะตอมทำให้ปฏิสัมพันธ์ของพลาทินัมกับ TiO_2 ลดลง ผลของการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์ทำให้ความห่าง

ระหว่างพลาทินัมอะตอมและ TiO_2 มากขึ้น นอกจากนี้ยังทำให้แรงดูดซับลดลงเป็นอย่างมากด้วย โดยเฉพาะกับพลาทินัมที่อยู่ที่ตำแหน่ง on-top และ Ti hollow ซึ่งค่าปฏิสัมพันธ์ที่น้อยอาจหมายถึงการหลุดออกไปจากพื้นผิวของ TiO_2 ของพลาทินัมและคาร์บอนมอนนอกไซด์ มีเพียงการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมที่ตำแหน่ง O hollow เท่านั้นที่เกิดการเปลี่ยนแปลงน้อย ซึ่งสิ่งนี้เป็นสิ่งที่สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎี transition state stabilization theory

ทฤษฎี transition state stabilization theory อธิบายไว้ว่าพันธะระหว่างลิแกนด์และอะตอมกลางซึ่งอยู่ตรงข้ามกับพันธะที่เกิด back-donation จะอ่อนกว่าปกติ และลิแกนด์ที่ตำแหน่งนั้นจะหลุดออกได้ง่ายกว่าเมื่อเทียบกับโมเลกุลอื่นที่อยู่ตรงข้ามกับพันธะแบบ σ ตามปกติ ทั้งนี้เนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็คตรอนในทิศทางที่ตรงกันข้ามกับพันธะที่เกิด back-donation จะน้อยกว่าปกติ ดังนั้นพันธะนั้นจึงอ่อน ซึ่งในระบบของ CO-Pt/TiO_2 อะตอมที่ถือว่าเป็นอะตอมกลางก็คือพลาทินัม เมื่อเกิดการดูดซับกับ CO จะเกิดการสร้างพันธะแบบ donation และ back-donation ขึ้น ดังนั้นพันธะด้านตรงข้ามกับ CO ซึ่งก็คือพันธะระหว่างไทเทเนียมและพลาทินัมอะตอมจึงอ่อนลงเป็นอย่างมากโดยเฉพาะที่ตำแหน่ง on-top ที่เกิดการสร้างพันธะอยู่ตรงข้ามกันพอดี ที่ตำแหน่ง Ti Hollow พันธะระหว่างไทเทเนียมและพลาทินัมไม่ได้อยู่ตรงข้ามกันพอดีจึงได้รับผลน้อยกว่า ส่วนการดูดซับบนพลาทินัมที่ตำแหน่ง O hollow นั้น แรงปฏิสัมพันธ์หลักของพลาทินัมเกิดขึ้นผ่านออกซิเจนอะตอมโดยการสร้างพันธะ σ-donation จากออกซิเจนจึงได้รับผลกระทบน้อยที่สุด

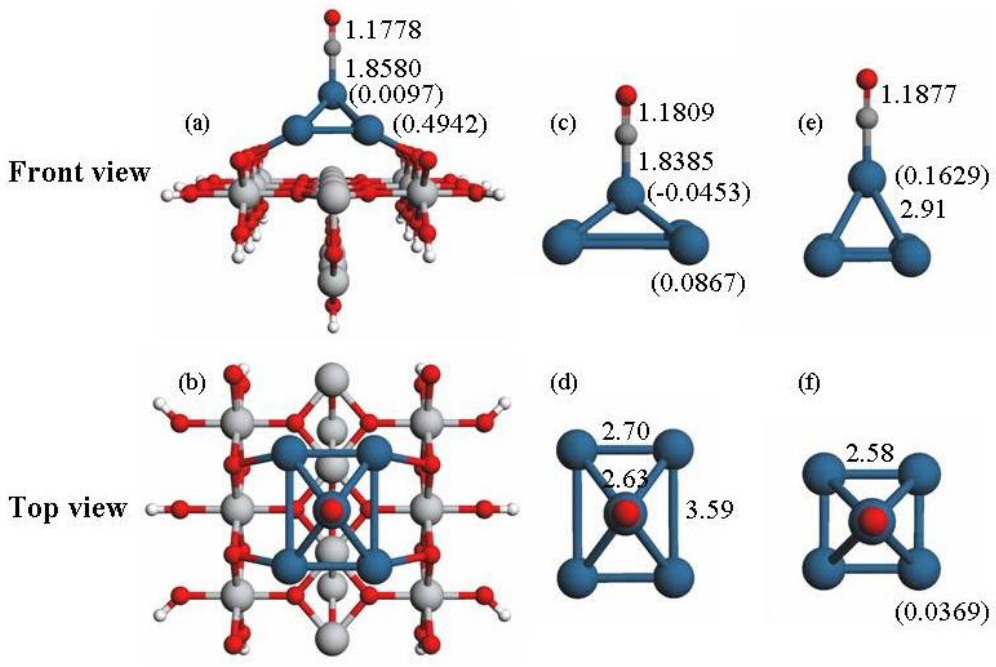
ตารางที่ 4.5 ค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้และค่าอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องของ CO บน Pt/TiO_2

		ตำแหน่งการดูดซับของพลาทินัม		
		On-top	Ti Hollow	O hollow
พลังงาน	แบบจำลองทั้งหมด (a.u.)	-2263.1072	-2263.1400	-2263.2212
	PtCO (a.u.)	-232.4643	-232.4663	-232.4702
	พื้นผิว TiO_2 (a.u.)	-2030.6419	-2030.6419	-2030.6419
	แรงปฏิสัมพันธ์ของ PtCO (eV)	-0.0270	-0.8652	-2.9706
	การดูดซับของ Pt ในกรณีไม่มี CO(eV)	-2.2521	-2.5008	-3.1927
ระยะห่างจาก Ti_c	ก่อนการดูดซับ CO	2.3866	2.5932	2.7423
	หลังการดูดซับ CO	2.6866	2.6254	2.8207

ค่าปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัมและ TiO_2 ที่ตำแหน่ง O hollow หลังจากเกิดการดูดซับกับ CO นั้นยังคงสูงอยู่และยังคงสูงกว่าแรงปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัมที่ตำแหน่ง on-top และ Ti hollow ก่อนที่จะเกิดการดูดซับกับ CO ซึ่งในกรณีการดูดซับของ CO จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ที่ดีขึ้นของพลาทินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO_2

สำหรับการศึกษาผลการดูดซับของ CO บนระบบ Pt_5 ดังแสดงในรูปที่ 4.5 และตารางที่ 4.6 แสดงให้เห็นถึงผลของ TiO_2 ได้อย่างชัดเจนเช่นกัน โดยค่าพลังงานดูดซับระหว่าง CO บน Pt_5/TiO_2 น้อยกว่าค่าพลังงานการดูดซับบนคลัสเตอร์อิสระ การเปรียบเทียบระหว่างโครงสร้างที่มีการบังคับโครงสร้าง (Strained) กับโครงสร้างที่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระต่างกันเป็นเท่าตัว ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าความเค้นของโครงสร้างซึ่งเกิดขึ้นโดย TiO_2 มีผลเป็นอย่างมากต่อการดูดซับของ CO ซึ่งผลของความเค้นนี้สามารถอธิบายได้ด้วยการเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ (reallocation) ของ atomic และ molecular orbital

เมื่อเกิดการบิดเบี้ยวจากโครงสร้างที่เสถียรที่สุดซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีระดับพลังงานต่ำที่สุด (ที่ Ground state) ไปยังโครงสร้างที่ถูกบังคับโดย TiO_2 ค่าระดับพลังงานศักย์ของอิเล็คตรอนในโครงสร้างก็จะสูงขึ้น ดังนั้นโครงสร้างทาง electronic ของสารเคมีจึงเกิดการเปลี่ยนแปลงไปด้วยเพื่อทำให้เกิดความเสถียรของโครงสร้างมากขึ้น ดังจะเห็นได้จากโครงสร้างของสารที่เสถียรต่างๆ มักมีโครงสร้างที่เกิดบิดเบี้ยวไป ในกรณีของ Pt_5 คลัสเตอร์บน TiO_2 โครงสร้างที่เปลี่ยนไปนี้ทำให้ค่า HOMO และ LUMO สูงขึ้นจาก -0.2071a.u. และ -0.1639a.u. ในโครงสร้างอิสระไปยังระดับ -0.1872 a.u. และ -0.1386a.u. ตามลำดับ



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

พลังงานการดูดซับการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนคลัสเตอร์บนพื้นผิว TiO_2 มีค่าใกล้เคียงกับในกรณีที่ปราศจาก TiO_2 ซึ่งแสดงถึงผลของปฏิกิริยาระหว่าง TiO_2 และพลาทินัมคลัสเตอร์ โดยการถ่ายเทของอิเล็คตรอนจากพลาทินัมไปยังพื้นผิว TiO_2 และเกิดเป็นคลัสเตอร์ที่มีประจุบวก สิ่งที่เกิดขึ้นดังกล่าวทำให้มีปริมาณอิเล็คตรอนน้อยลงเพื่อใช้สร้างพันธะ back-donation

ตารางที่ 4.6 ค่าพลลังานดูดซับของระบบ $CO\text{-}Pt_5/TiO_2$

		แบบจำลองการดูดซับ		
		Pt_5/TiO_2	Strained	คลัสเตอร์อิสระ
พลังงาน	ทั้งแบบจำลอง (a.u.)	-4033.3691	-709.0509	-709.1284
	Pt_5 (a.u.)	-3920.0511	-595.7203	-595.7488
	CO (a.u.)	-113.2776	-113.2775	-113.2770
	พลังงานดูดซับ (eV)	-1.0999	-1.4439	-2.7909

ผลของการดูดซับของ CO ส่งผลเล็กน้อยต่อแรงปฏิสัมพันธ์ของพลาทินัมและ TiO_2 โดยค่าพลังงานดูดซับลดลงจาก -9.22eV ไปยัง -8.88eV ในกรณีที่มีการดูดซับของ CO อย่างไรก็ตามการคำนวณนี้เป็นไปอย่างหยาบๆ เนื่องจากมีการบังคับไม่ให้เกิดการเคลื่อนที่ของพลาทินัมอะตอม แต่ผลที่ได้จากการทดลองแสดงให้เห็นว่ามีเพียงพลาทินัมที่อยู่ด้านบนของระนาบเท่านั้นที่ได้รับผลจาก CO โดยพบว่าประจุของพลาทินัมอะตอมเพิ่มขึ้นจากเดิมถึง 0.27 ในขณะที่พลาทินัมอะตอมอื่นเกิดการเปลี่ยนแปลงไปค่อนข้างน้อยเพียง 0.2 การทดลองบนคลัสเตอร์อิสระให้ผลในลักษณะเดียวกัน โดยพันธะระหว่างพลาทินัมอะตอมด้านบนและระนาบด้านล่างยาวขึ้นเป็นอย่างมาก ในขณะที่อะตอมที่ฐานเคลื่อนที่เข้าใกล้กันมากขึ้น

เมื่อนำลักษณะที่เกิดขึ้นบนคลัสเตอร์อิสระมาใช้เพื่ออนุมานปรากฏการณ์ที่น่าจะเกิดขึ้นบนแบบจำลอง Pt_5TiO_2 สิ่งที่น่าจะเกิดขึ้นคือการเคลื่อนที่สูงขึ้นของพลาทินัมอะตอมด้านบนและการเคลื่อนที่เข้าหากันของพลาทินัมอะตอมที่ฐาน ซึ่งสิ่งที่เกิดขึ้นเหล่านี้จะทำให้ความเค้นที่เกิดขึ้นบนโครงสร้างของพลาทินัมคลัสเตอร์ลดลงอีกด้วย

บทที่ 5
สรุปผลการทดลอง

การทดลองโดยใช้สามทฤษฎีคือ HF MP2 และ DFT ให้ผลการทดลองที่เหมือนกันว่าตำแหน่งที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการดูดซับของพลาทินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO_2 คือที่ตำแหน่ง O hollow ผลที่ได้นี้มีความสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากกลุ่มการทดลองที่ใช้วิธี simulation อื่นๆ แต่อย่างไรก็ตามผลที่ได้นี้ขัดแย้งกับผลที่ได้จากการทดลองด้วยวิธีการจำลองภาพต่างๆ ซึ่งให้ข้อสรุปว่าตำแหน่งที่เหมาะสมที่สุดคือตำแหน่ง on-top โดยปกติแล้วเทอม exchange-correlation function ในวิธี DFT จะเป็นสาเหตุที่มักถูกอ้างถึงเมื่อเกิดความไม่สอดคล้องกับผลการทดลองขึ้น แต่ผลจาก MP2 ในการทดลองนี้กลับให้ผลที่ไปในทิศทางเดียวกัน ความไม่สอดคล้องระหว่างผลที่ได้จากการทดลองและทฤษฎีที่เกิดขึ้นนี้จึงยังคงเป็นเรื่องที่ต้องศึกษากันต่อไป

ค่า net stabilization energy ของพลาทินัมคลัสเตอร์บน TiO_2 เป็นค่าที่ได้จากผลรวมของค่าปฏิสัมพันธ์ 3 ค่า คือ ค่าปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัทและพลาทินัมอะตอม ค่าปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัมคลัสเตอร์และ TiO_2 และค่าปฏิสัมพันธ์สุดท้ายคือค่าพลังงาน relaxation ซึ่งเกิดขึ้นจากการบิดเบี้ยวไปของโครงสร้างของคลัสเตอร์ซึ่งเกิดจากการดูดซับ ในคลัสเตอร์ที่ถูกเสนอขึ้นในการทดลองนี้คือ Pt_4 (square plana) และ Pt_5 (square pyramidal) ค่าปฏิสัมพันธ์ที่มีผลต่อความเสถียรของการดูดซับมากที่สุดคือแรงดึงดูดระหว่างพลาทินัมและพลาทินัมอะตอมด้วยกันเอง ส่วนค่าพลังงานงาน relaxation มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าปฏิสัมพันธ์อื่นๆ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าการเกิดเป็นโครงสร้างแบบ 3 มิติของพลาทินัมน่าจะเกิดจากการชอบเกาะกันเองของพลาทินัมอะตอมมากกว่าการเกาะกับพื้นผิว TiO_2

เมื่อเกิดการดูดซับของ CO บนโลหะจะเกิดการถ่ายเทอิเล็คตรอนจากโลหะไปยัง anti-bonding ของโมเลกุล CO ดังอธิบายด้วยแบบจำลองของ Blyholder กระบวนการที่เกิดขึ้นดังกล่าวลดค่าพลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัมและพื้นผิว TiO_2 ในกรณีของพลาทินัมอะตอมบน TiO_2 การดูดซับของ CO ทำให้ค่าพลังงานของพันธะ $Pt\text{-}TiO_2$ ลดลงเป็นอย่างมาก ซึ่งการเกิดการดูดซับนี้น่าจะส่งผลให้การเคลื่อนที่ของพลาทินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO_2 เกิดได้ง่ายขึ้น การดูดซับของ CO บนพลาทินัมคลัสเตอร์ก็ยังคงส่งผลต่อความแข็งแรงของพันธะ $Pt\text{-}TiO_2$ เช่นกันแต่เกิดขึ้นด้วยอัตราที่ต่ำกว่าบนพลาทินัมอะตอมเป็นอย่างมาก ซึ่งในกรณีนี้ไม่น่าจะทำให้เกิดการหลุดจากพื้นผิวของพลาทินัมอะตอมหรือ พลาทินัมคลัสเตอร์ขึ้น นอกจากนี้การดูดซับของ CO บนพลาทินัมคลัสเตอร์บน TiO_2 น่าจะมีผลทำให้ค่าความเค้นภายในพลาทินัมคลัสเตอร์ลดลง ซึ่งสิ่งนี้น่าจะช่วยเพิ่มความเสถียรของการเกิดโครงสร้างแบบ monolayer บนพื้นผิว TiO_2

การดูดซับของพลาทินัมคลัสเตอร์บน TiO_2 ส่งผลต่อค่าพลังงานการดูดซับของ CO สำหรับระบบ Pt_t/TiO_2 การดูดซับของ CO บนพลาทินัมเปลี่ยนไปตามตำแหน่งของพลาทินัมบนพื้นผิว TiO_2 โดยภาพรวม การดูดซับของ CO บนพลาทินัมในสุญญากาศจะมีความเสถียรกว่าพลาทินัมที่อยู่บน TiO_2 ปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองของ Blyholder ซึ่งแรงดึงดูดหลักระหว่าง CO และโลหะเกิดขึ้นจากการถ่ายเทอิเล็คตรอนจาก d-band ของโลหะไปยัง π^* orbital ของ CO การถ่ายเทอิเล็คตรอนที่มากก็จะทำให้พันธะนี้แข็งแรง สำหรับพลาทินัมอะตอมบน TiO_2 จะมีประจุเป็นบวกเล็กน้อยปริมาณอิเล็คตรอนที่จะใช้เพื่อสร้างพันธะกับ CO จึงน้อยกว่าพลาทินัมอิสระ สำหรับการดูดซับบนพลาทินัมคลัสเตอร์ซึ่งมีประจุรวมเป็นบวกเล็กน้อยก็ให้ผลเช่นเดียวกัน แต่ในกรณีของพลาทินัมคลัสเตอร์จะมีผลของความเค้นของโครงสร้างของพลาทินัมคลัสเตอร์ร่วมด้วย โดยผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปัจจัยหลักที่มีผลต่อค่าพลังงานการดูดซับคือผลของความเค้น โดยที่ผลของการถ่ายเทอิเล็คตรอนเนื่องจาก TiO_2 มีผลน้อย สรุปคือการที่พลังงานดูดซับของ CO ลดลงทำให้ CO หลุดออกจากพื้นผิวพลาทินัมได้ง่ายขึ้นและช่วยเพิ่มความทนต่อความเป็นพิษต่อ CO ของพลาทินัม หรืออีกทางหนึ่งที่เป็นไปได้ก็คือการที่พลังงานการดูดซับลดลงทำให้ CO เกิดการเคลื่อนที่บนพื้นผิวพลาทินัมได้ดีขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่ออัตราเร็วของการเกิด bifunctional mechanism

เอกสารอ้างอิง

[1] Larminie, J.; Dicks, A. (2003), *Fuel cell systems explained, 2nd edition*. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex.

[2] Blyholder, G. (1964), Molecular orbitals view of chemisorbed carbon monoxide, *J.Phys. Chems*, **68**, pp.2772-2778.

[3] Glassey, W. (2004), Energy partitioning studies of CO and NO chemisorption on the Pd(111) surface, *J. Phys. Chems.*, **108**, pp.5967-5979.

[4] Shim, J.; Lee, C.R.; Lee, H.K.; Lee, J.S.; Cairns, E.J. (2001), Electrochemical characteristics of Pt-WO_3/C and Pt-TiO_2/C electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell, *J. Power Sour*, **102**, pp.172-177.

[5] Xiong, L.; Manthiram, A. (2004), Synthesis and characterization of methanol tolerant Pt/TiO_x/C nanocompositions for oxygen reduction in direct methanol fuel cells, *Electrochimica Acta*, **49**, pp. 4163-4170.

[6] Jusys, Z.; Schmidt, T.J.; Dudau, L.; Lasch, K.; Jörissen, L.; Garche, J.; Behm, R.J. (2002), Activity of PtRuMeO_x (Me = W, Mo or V) catalysts towards methanol oxidation and their characterization, *J. Power Sour*, **105**, pp. 297-304.

[7] Abbet, S.; Sanchez, A.; Heiz, U.; Schneider, W.D. (2001), Tuning the selectivity of acetylene polymerization atom by atom, *J. Catal*, **198**, pp.122-127.

[8] Abbet, S.; Ferrary, A.M.; Giordano, L.; Pacchioni, G.; Häkkinen, H.; Landman, U.; Heiz, U. (2002), Pd_1/MgO(100): a model system in nanocatalysis, *Surf Sci*, **514**, pp.249-255.

[9] Abbet, S.; Heiz, U.; Ferrary, A.M.; Giordano, L.; Valentin, C.D.; Pacchioni, G., (2001), Nano-assembled Pd catalysts on MgO thin films, *Thin Solid Films*, **400**, pp. 37-42.

[10] Sanchez, A.; Abbet, S.; Heiz, U.; Schneider, W.D., Häkkinen, H.; Barnett, R.N.; Landman, U. (1999), When gold is not noble: nanoscale gold catalysts, *J. Phys. Chem. A*, **103**, pp. 9573-9578.

[11] Rolison, D.R.; Hagans, P.L.; Swider, K.E., Long, J.W. (1999), Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts: the importance of mixed electron/proton conductivity, *Langmuir*, **15**, pp. 774-779.

[12] Lin, S.D.; Hsiao, T.C.; Chang, J.R.; Lin, A.S. (1999), Morphology of carbon supported Pt-Ru electrocatalyst and the CO tolerance of anodes for PEM fuel cells, *J. Phys. Chem. B*, **103**, pp. 97-103.

[13] Watanabe, M. (2003), Design of electrocatalysts for fuel cells *In:* Wieckowski, A.; Savinova, E.R.; Vayenas, C.G. eds., *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces*. Marcel Dekker, Inc. America.

[14] Kabbabi, A.; Faure, R.; Durand, R.; Beden, B.; Hahn, F.; Leger, J.M.; Lamy, C. (1998), In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum-ruthenium bulk alloy electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **444**, pp. 41-53.

[15] Lin, W.F.; Zei, M.S.; Eirwirth, M.; Ertl, G.; Iwasita, T.; Vielstich, W. (1999), Electrocatalytic activity of Ru-modified Pt(111) electrodes toward CO oxidation, *J. Phys. Chem. B*, **103**, pp. 6968-6977.

[16] Koper, M.T.M.; Shubina, T.E.; van Santen, R.A. (2002), Periodic density functional study of CO and OH adsorption on Pt-Ru alloy surfaces: implications for CO tolerant fuel cell catalysts, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 686-692.

[17] Koper, M.T.M.; Lukkien, J.J.; Jansen, A.P.J.; van Santen, R.A. (1999), Lattice gas model for CO electrooxidation on Pt-Ru bimetallic surfaces, *J. Phys. Chem. B*, **103**, pp. 5522-5529.

[18] Epling, W.S.; Peden, C.H.F.; Henderson, M.A.; Diebold, U. (1998), Evidence for oxygen adatoms on TiO_2(110) resulting from O_2 dissociation at vacancy sites, *Surf Sci*, **412/413**, pp. 333-343.

[19] Diebold, U. (2003), The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci., Rep.*, **48**, pp. 53-229.

[20] Burdett, J.K.; Hughbanks, T.; Miller, G.J.; Richardson, J.W.,Jr.; Smith, J.V. (1987), Structural-electronic powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295K , *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, pp. 3639-3646.

[21] Dunning Jr., T.H.; Hay, P.J. (1976) *In:* Schaefer III, H.F. ed. *Modern Theoretical Chemistry. Volume 3.* Plenum, Newyork, pp. 1-28.

[22] Hay, P.J.; Wadt, W.R. (1985), *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg, *J. Chem. Phys.*, **82**, pp. 270-283.

[23] Wadt, W.R.; Hay, P.J. (1985), *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi, *J. Chem. Phys.*, **82**, pp. 284-298.

[24] Hay, P.J.; Wadt, W.R. (1985), *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *J. Chem. Phys.*, **82**, pp. 299-310.

[25] ArgusLab 4.0.1 Mark A. Thompson, Planaria Software LLC, Seattle, WA http://www.arguslab.com

[26] Rittner, F.; Fink, R.; Boddenberg, B.; Staemmler, V. (1998), Adsorption of nitrogen on rutile (110): ab initio cluster calculations, *Phys. Rev. B*, **57**, pp. 4160-4170.

[27] Schierbaum, K.D.; Fisher, S.; Torquemada, M.C.; de Segovia, J.L.; Román, E.; Martín-Gago, J.A. (1996), The interaction of Pt with TiO_2(110) surfaces: a comparative XPS, UPS, ISS, and ESD study,*Surf. Sci.*, **345**, pp. 261-273.

[28] Fisher, S.; Schierbaum, K.D.; Göpel, W. (1997), Surface defects and platinum overlayers on TiO_2(110) surfaces: STM and photoemission studies, *Vacuum*, **48**, pp. 601-605.

[29] Steinrück, H.P.; Pesty, F.; Zhang, L.; Madey, T.E. (1995), Ultrathin films of Pt on TiO_2(110): growth and chemisorption-induced surfactant effects, *Phys. Rev. B*, **51**, pp. 2427-2439.

[30] Dohnálek, Z.; Kim, J.; Bondarchuk, O.; White, J.M.; Kay, B.D. (2006), Physisorption of N_2, O_2, and CO on fully oxidized TiO2(110), *J. Phys. Chem. B.*, **110**, pp. 6229-6235.

[31] Reinhardt, P.; Causà, M.; Marian, C.M.; Heβ, B.A. (1996), Adsorption of CO on TiO_2 (110) studied by means of a cluster model surrounded by multipoles obtained from slab calculations, *Phys. Rev. B*, **54**, pp. 14812-14821.

[32] Iddir, H.; Skavysh, V.; Öğüt, S.; Browning, N.D.; Disko, M.M. (2006), Preferential of Pt on rutile TiO_2, *Phys. Rev. B*, **73**, pp. 041403(R)-1 – 041403-4.

[33] Iddir, H.; Öğüt, S.; Browning, N.D.; Disko, M.M. (2005), Adsorption and diffusion of Pt and Au on the stoichiometric and reduced TiO_2 rutile (110) surfaces, *Phys. Rev. B*, **72**, pp. 081407(R)-1 081407-4.

[34] Sasahara, A.; Pang, C.L.; Onishi, H. (2006) Local work function of Pt clusters vacuum-deposited on a TiO_2 surface, *J. Phys. Chem. B*, **110**, pp. 17584-17588.