

1. บทคัดย่อ

ได้ทำการศึกษาโครงสร้างและกลไกการเกิดปฏิกิริยาระดับนาโนเมตรของโลหะทรานสิชันในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทอลออกไซด์ชนิด Rh/CeO₂(110) และ Rh/CeO₂(111) เพื่ออธิบายสมบัติทางด้านโครงสร้าง ด้านอิเล็กทรอนิกส์ และอันตรกิริยาของโลหะทรานสิชัน (Transition metal) ชนิด Rhodium (Rh) ที่มีผลร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา cerium dioxide (CeO₂) โดยในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของโครงสร้างของพื้นผิวเมทอลออกไซด์ที่มีต่อการเกิดอันตรกิริยากับโลหะทรานสิชัน อิทธิพลของโลหะทรานสิชันที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างบนพื้นผิวเมทอล ออกไซด์ อิทธิพลของโครงสร้างบนพื้นผิวเมทอล ออกไซด์ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติโลหะทรานสิชัน รวมถึงบริเวณใดบนพื้นผิวของเมทอลออกไซด์ที่มีความเสถียรที่สุดในการเกิดปฏิกิริยากับโลหะทรานสิชัน นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาอิทธิพลของจำนวนโลหะทรานสิชัน (number of coverage) ต่อการเปลี่ยนแปลงของอันตรกิริยาที่สนใจ .ในการศึกษานี้ได้ใช้ระเบียบการคำนวณทางเคมีควอนตัมแบบ Periodic DFT จากการศึกษาพบว่าบริเวณพื้นผิวที่ตำแหน่ง O4 ของ CeO₂(110) บนพื้นผิวของเมทอลออกไซด์มีความเสถียรที่สุดในการเกิดปฏิกิริยากับโลหะทรานสิชัน Rhodium โดยที่โลหะทรานสิชันจะอยู่ในบริเวณที่ใกล้เคียงกับอะตอม cerium และ oxygen ขณะที่ตำแหน่ง O3 และ O2 เป็นตำแหน่งที่เสถียรที่สุดบนพื้นผิวของ CeO₂(111) ที่ Rh coverage น้อยและ Rh coverage มาก ตามลำดับ อิทธิพลของจำนวนโลหะทรานสิชันมีผลต่อความเสถียรของระบบ Rh/CeO₂(110) และ Rh/CeO₂(111) กล่าวคือในระบบที่มีจำนวนโลหะทรานสิชันน้อย (1/2 ML) จะพบว่าโลหะสามารถจะเกิดอันตรกิริยากับพื้นผิวได้ดี เนื่องจากโลหะสามารถเข้าใกล้พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากกว่าและค่าพลังงานการดึงดูระหว่าง Rh metal layer กับ CeO₂-slab (ΔE_2) มีค่ามากกว่าค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) ในทางตรงกันข้ามเมื่อมีจำนวนโลหะทรานสิชันมากขึ้น (1 ML) ความเสถียรของอันตรกิริยาระหว่าง Rhodium กับพื้นผิว CeO₂ ลดลงเนื่องจากพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) นั้นมีค่ามากทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่าง Rh-Rh ซึ่งส่งผลต่อการดึงดูระหว่าง Rh metal layer กับ CeO₂-slab นอกจากนี้ยังพบอิทธิพลของโลหะมีผลต่อลักษณะทางโครงสร้างของพื้นผิวเมทอลออกไซด์ โดยเฉพาะอะตอมออกซิเจนบริเวณพื้นผิวที่สามารถถูกกระตุ้นให้หลุดออกจากพื้นผิวได้ง่าย ส่งผลให้เกิดการถ่ายเทของอิเล็กตรอนภายในระบบโดยพบว่าจะมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากทั้งโลหะและอะตอม oxygen ไปสู่อะตอม cerium ที่พื้นผิว ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีของอะตอม cerium จาก Ce⁴⁺ เป็น Ce³⁺ ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Abstract

We investigated the interactions of Rh/CeO₂(110) and Rh/CeO₂(111) systems. The adsorption site dependence as well as the coverage dependence of such surfaces has been studied. Three types of interaction energies have been calculated to help characterize the metal-oxide interaction: the energy of adsorption of Rh atoms (E_{ads}), the energy of adhesion of a Rh overlayer (E_{adh}) and the formation-of-the-Rh-layer energy (E_{form}). We find that the O4 is predicted to be the most stable adsorption site for (110) surface, while O3 and O2 sites are predicted to be the most stable adsorption sites for (111) surfaces at low and high Rh loading, respectively. As a function of coverage, at the high coverage, the metal-metal interactions within the Rh overlayer give the largest contribution to the stabilization of the Rh overlayer, giving rise of Rh layer formation energy with the increasing surface coverage, while, the Rh...Oxide interaction trend to reduce. The distorted surface structures of Rh/CeO₂(111) indicate that Rh can penetrate into the (111) surface or Rh could make a new Rh...Oxide species due to the highly surface oxygen migration in the CeO₂(111). The Bader charge analysis reveals the electron transfer from Rh to the surface Ce atoms, resulting in the promotion of the partial reduced Ce atom from Ce⁴⁺ toward Ce³⁺ as well as the high oxidation state of Rh particles in the system. From the electron density different plots, electrons are accumulated above Ce atoms and the empty space between each Rh atom in the Rh overlayer.

Keywords : Rh/CeO₂, Ceria, Rhodium, DFT, Electron density, Density of states, ELF.