



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

“โครงสร้างและกลไกการการเกิดปฏิกิริยาระดับนาโนเมตรของโลหะทรานสิชัน
ในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทอลออกไซด์”

“Structures, Dynamics and Reaction Mechanisms of Metal Nanoparticles
on Metal Oxide Interfaces”

โดย

นายสมเกียรติ นกบิน

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

กรกฎาคม 2554

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

“โครงสร้างและกลไกการเกิดปฏิกิริยาระดับนาโนเมตรของโลหะทรานสิชัน
ในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทาลออกไซด์”

“Structures, Dynamics and Reaction Mechanisms of Metal Nanoparticles
on Metal Oxide Interfaces”

นายสมเกียรติ นกบิน

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

Abstract (บทคัดย่อ)
(ภาษาไทย และภาษาอังกฤษ)

Project Code : MRG5080215

รหัสโครงการ

Project Title : Structures, Dynamics and Reaction Mechanisms of Metal
Nanoparticles on Metal Oxide Interfaces

ชื่อโครงการ : โครงสร้างและกลไกการเกิดปฏิกิริยาระดับนาโนเมตรของโลหะ
ทรานสิชันในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทอลออกไซด์

Investigator : Mr. Somkiat Nokbin

ชื่อนักวิจัย : นายสมเกียรติ นกบิน

E-mail Address : fscisknb@ku.ac.th

Project Period : วันที่ 2 กรกฎาคม 2550 ถึง วันที่ 1 กรกฎาคม 2552
(ระยะเวลาโครงการ)

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

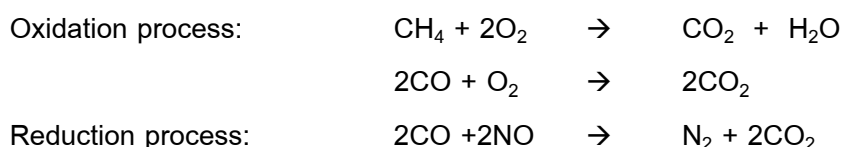
We investigated the interactions of Rh/CeO₂(110) and Rh/CeO₂(111) systems. The adsorption site dependence as well as the coverage dependence of such surfaces has been studied. Three types of interaction energies have been calculated to help characterize the metal-oxide interaction: the energy of adsorption 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.

2. Executive summary

Cerium dioxide (CeO_2) หรือ Ceria มีสมบัติที่โดดเด่นที่หลากหลาย^[1] เช่น ความสามารถในการกักเก็บธาตุออกซิเจนที่ดี (oxygen storage capability) ซึ่งสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะออกซิเดชันเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของออร์บิทัล 4f ของ Ce รวมทั้งการเคลื่อนที่หลุดออกของอะตอมออกซิเจน ซึ่งสมบัติเหล่านี้จะมีบทบาทสำคัญของกลไกการเกิดปฏิกิริยาในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาภายใน “catalytic converter” ที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงก๊าซพิษต่างๆ ในอากาศ เช่น พหุสารประกอบ hydrocarbons, CO และ NO_x ที่เกิดจากการเผาไหม้เป็น CO_2 , H_2O และ N_2 ทั้งนี้การที่จะเปลี่ยนก๊าซพิษดังกล่าวนั้นจะผ่านการเกิดปฏิกิริยาผ่านกระบวนการที่เรียกว่า “three-way-catalyst (TWC)” ซึ่งการผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชันพร้อมๆ กัน

ตามสมการ



ซึ่งในกระบวนการเหล่านี้จะเกิดขึ้นโดยมีโลหะทรานซิชัน เช่น Rhodium (Rh), Palladium (Pd) และ Platinum (Pt) ร่วมทำปฏิกิริยากับ Cerium dioxide โดยในการศึกษาครั้งนี้ได้ทำการศึกษากระบวนการขั้นพื้นฐานในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของระบบ Rh/ CeO_2 เพื่อนำไปเป็นองค์ความรู้ในการพัฒนาสมบัติทางด้านการเร่งปฏิกิริยาของ catalytic converter ให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้นต่อไป

จากอดีตถึงปัจจุบันได้มีการทดลองเพื่อศึกษาระบบ Rh/ CeO_2 กันอย่างมากมาย^[2] แต่ความเข้าใจถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาในระดับอะตอมก็ยังคงขาดแคลนอยู่อย่างมาก ซึ่งจากการทดลองที่ผ่านมาอาจกล่าวได้ว่าการที่มี Rh อยู่ใน CeO_2 นั้นสามารถช่วยส่งเสริมให้เกิดการเปลี่ยนสถานะออกซิเดชันระบบได้ดีขึ้นเนื่องจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนจาก Rh สู่ Ce ซึ่งทำให้สถานะออกซิเดชันของ Ce เปลี่ยนจาก Ce^{4+} ไปเป็น Ce^{3+} และในเวลาเดียวกันสถานะออกซิเดชันของ Rh มีค่าเพิ่มขึ้น^[3] นอกจากนี้จากการศึกษาโดยใช้ temperature program desorption (TPD) technique พบว่าอะตอมออกซิเจนของระบบสามารถเคลื่อนที่ออกและเข้าระบบได้ที่อุณหภูมิห้อง

จากการศึกษาการใส่โลหะ Rh ไปบนพื้นผิวของ CeO_2 ด้วย X-ray photoemission spectroscopy (XPS), ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) and electronic high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS)^[4] พบว่าการเพิ่มจำนวนโลหะ Rh ทำให้เกิดการเพิ่มของ Ce^{3+} มากขึ้น

จากการศึกษาของ Imamura และคณะ^[5] ด้วยเทคนิค transmission electron microscope (TEM) พบว่ามีโลหะ Rh อยู่บนพื้นผิวของ CeO_2 อยู่เล็กน้อยเมื่อทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/ CeO_2 ที่อุณหภูมิ 550°C ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากเทคนิค Electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) และ X-ray diffraction (XRD) ซึ่งทำให้เกิดข้อสรุปว่า Rh สามารถที่จะแทรกเข้าไปอยู่ใต้พื้นผิวของ CeO_2 ได้ทำให้มีโลหะ Rh อยู่บนพื้นผิวของ CeO_2 อยู่เล็กน้อย แต่จากการทดลองในปฏิกิริยา decomposition ของ methanol และ N_2O พบว่าจำนวนโลหะ Rh ที่อยู่บนพื้นผิวเพียงเล็กน้อยนั้นยังสามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยาได้ดี

สำหรับการศึกษาในเชิงทฤษฎี พบว่าข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่ได้จากการศึกษาระบบ Rh/ CeO_2 ในระดับอะตอมมีอยู่ไม่มากนัก โดยในปี 2006 Chen และคณะ^[6] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยา dehydrogenation ของเอทานอล (ethanol) บนตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/ $\text{CeO}_2(111)$ ด้วยระเบียบวิธี DFT planewave เมื่อพิจารณาถึงพลังงานการดูดซับของ Rh บน พื้นผิว $\text{CeO}_2(111)$ พบว่า โลหะ Rh จะมีความเสถียรมากที่สุดเมื่อ Rh อยู่บนพื้นผิวบริเวณตำแหน่ง subsurface oxygen หรือ ตำแหน่ง O3 บนพื้นผิว $\text{CeO}_2(111)$ (รายละเอียดเกี่ยวกับตำแหน่งบนพื้นผิวจะอธิบายอยู่ในส่วน “4. วิธีทดลอง”) โดยที่ตำแหน่ง O3 จะมีความเสถียรมากกว่าตำแหน่งอื่นๆ ประมาณ 1-2 eV เมื่อพิจารณาระยะระหว่าง Rh กับ subsurface oxygen ที่ตำแหน่ง O3 พบว่า Rh-O มีค่า $2.98 \text{ \AA}$ โดยที่มีการเปลี่ยนแปลงบริเวณพื้นผิว CeO_2 อย่างมาก

เพื่อที่จะได้เข้าใจถึงองค์ความรู้พื้นฐานที่ยังขาดแคลนอยู่ จึงได้ทำการศึกษาในเชิงทฤษฎีของระบบ Rh/ $\text{CeO}_2(110)$ และ Rh/ $\text{CeO}_2(111)$ ด้วยระเบียบวิธี plane-wave DFT/GGA/projector augmented-wave (PAW) เพื่อศึกษาสมบัติทางด้านโครงสร้าง การเกิดปฏิกิริยา สมบัติทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ของระบบดังกล่าว เพื่อเป็นข้อมูลในการพัฒนาระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงต่อไป

3. วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาหาสมบัติทางด้านโครงสร้าง การเกิดปฏิกิริยา สมบัติทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ และอธิบายอันตรกิริยาของระบบที่มีโลหะทรานสิชัน (Transition metal) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา metal oxide เพื่ออธิบายสิ่งต่อไปนี้

1. บริเวณใดบนพื้นผิวของ metal oxide ที่มีความเสถียรที่สุดในการเกิดปฏิกิริยากับ โลหะทรานสิชันต่างๆ
2. อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นของโลหะทรานสิชันกับโครงสร้างของพื้นผิวที่แตกต่างกัน สำหรับ metal oxide จะมีลักษณะต่างกันอย่างไร
3. อิทธิพลของจำนวนโลหะทรานสิชัน (number of coverage) ต่อการเปลี่ยนแปลงของ อันตรกิริยาที่สนใจ
4. อิทธิพลของโลหะทรานสิชันที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างบนพื้นผิว metal oxide
5. อิทธิพลของโครงสร้างบนพื้นผิว metal oxide ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติโลหะ ทรานสิชัน

4. วิธีทดลอง

ในการศึกษาครั้งนี้ได้นำระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัมมาช่วยอธิบายคุณสมบัติทางด้านโครงสร้าง การเกิดปฏิกิริยา และสมบัติทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ในการศึกษา ระบบ metal/metal oxide จะเน้นไปที่ระบบที่มีโลหะทรานสิชัน (transition metal) เช่น Rhodium (Rh) หรือ Palladium (Pd) หรือ Platinum (Pt) โดยมีตัว metal oxide เช่น Magnesium oxide (MgO) หรือ Cerium dioxide (CeO_2) ที่ใช้เป็นตัว support โดยมีกระบวนการการศึกษาดังนี้

1. ทำการศึกษาครั้งนี้ได้ทำการเปรียบเทียบการเกิดอันตรกิริยาบนพื้นผิวในส่วนต่างๆ ของ metal oxide ที่คาดว่าจะเป็บริเวณที่โลหะทรานสิชันจะเกิดอันตรกิริยาได้ดี
2. ทำการศึกษาอิทธิพลของจำนวนอะตอม Rh ต่อการเกิดอันตรกิริยาภายใน metal/metal oxide
3. จากผลการศึกษาข้างต้นในข้อ 1 และ 2 ที่กล่าวนั้น สามารถจะทำการอธิบาย ลักษณะโครงสร้าง และลักษณะการเกิดพันธะ รวมถึงคุณสมบัติทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ของ metal/metal oxide ได้

โดยการศึกษาในระบบ metal/metal oxide นั้นจะทำการออกแบบโครงสร้างด้วยระเบียบวิธี Density Functional Theory Periodic planewave, Quantum mechanics, QM/MM และ electronic embedded QM/MM

4.1 ระเบียบวิธีการคำนวณ

ในการศึกษาครั้งนี้ได้ใช้วิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัม ได้แก่ ระเบียบ Periodic DFT ซึ่งมีอยู่ในโปรแกรมการคำนวณ Vienna Ab initio Simulations Package, VASP^[7,8] ร่วมกับ วิธี Projector Augmented-Wave method (PAW)^[9,10] โดยที่อธิบายออร์บิทัลของอะตอมต่างๆ ที่อยู่ในระบบด้วย Pseudopotential โดยที่ electronic configurations ของอะตอมแต่ละชนิดจะคิดเพียง valence electron ซึ่งแสดงได้ดังนี้ $\text{Rh}(4p^6, 5s^1, 4d^8)$, $\text{Ce}(5s^2, 5p^6, 5d^1, 4f^1, 6s^2)$ และ $\text{O}(2s^2, 2p^4)$. โดยทำการคำนวณแบบ non-spin polarized calculations และกำหนดค่า Energy cut off มีค่าเป็น 408 eV โดยในการกำหนด Brillouin zone integrations นั้นจะใช้ Monkhorst-Pack (MP) algorithm และมีค่า Gaussian smearing factor $\sigma = 0.1$ eV

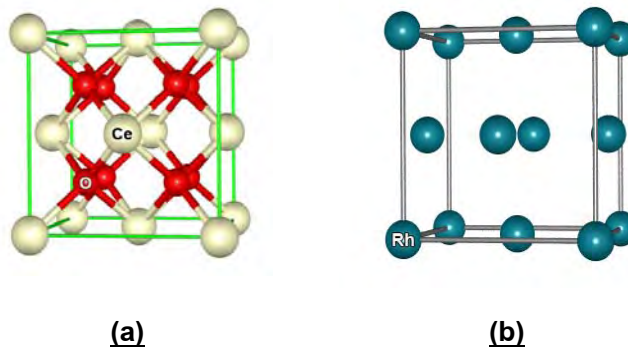
ในการศึกษาได้ทำการศึกษาดัวยระเบียบวิธี DFT และ DFT+U เมื่อ U คือ Hubbard parameter ที่ใช้ในการอธิบายออร์บิทัล 4f ของอะตอม Ce เนื่องจากวิธี DFT นั้นมีข้อจำกัดในการอธิบายลักษณะของออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนอยู่ในสถานะ localize ซึ่งในการศึกษานี้ได้เลือกค่า Hubbard parameter, $U = 5$ eV^[11-13]

4.2 แบบจำลองของระบบ

แบบจำลองของระบบที่ทำการศึกษาแบ่งเป็นดังต่อไปนี้

4.2.1 Bulk system

ในระบบ Bulk system นั้นได้กำหนดจำนวน MP k-mesh points ของระบบ CeO_2 และ Rhodium เป็น $(8 \times 8 \times 8)$ และ $(6 \times 6 \times 6)$ ตามลำดับ เพื่อใช้ในการคำนวณ โดยมีลักษณะโครงสร้างของ unit cell ดังแสดงในรูปที่ 1



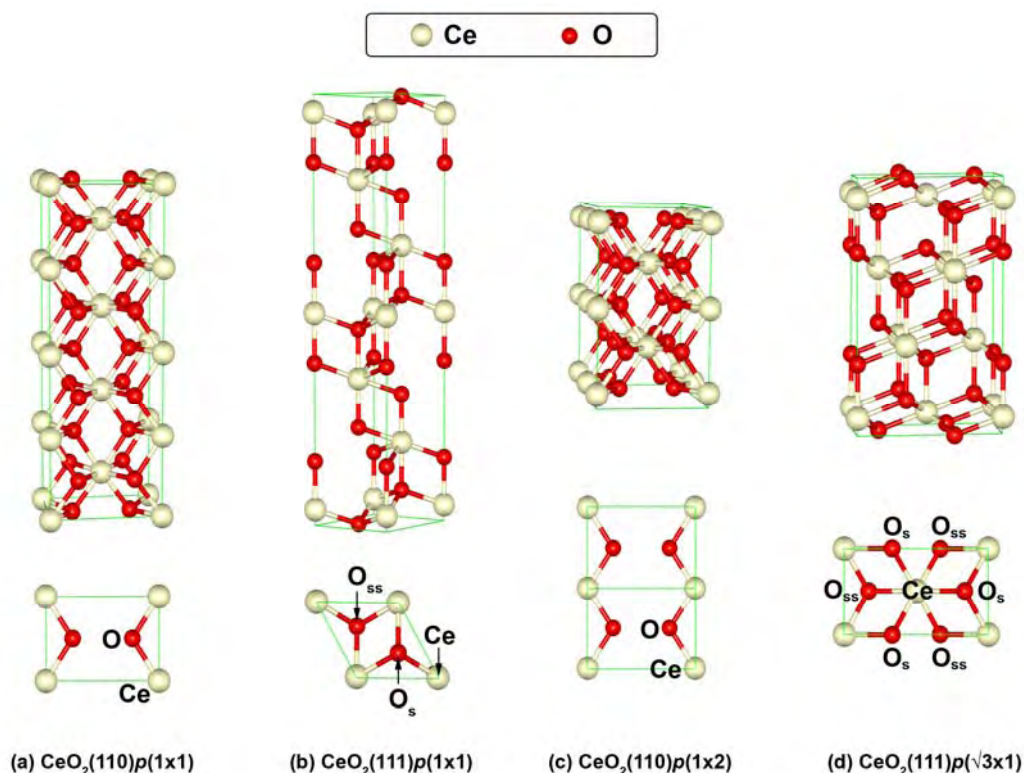
รูปที่ 1 โครงสร้าง (bulk structure) ของ (a) CeO_2 และ (b) Rhodium

เมื่อทำการศึกษาระบบ Bulk system เพื่อเป็นข้อมูลที่ใช้เป็นระบบเปรียบเทียบแล้วนั้น ขั้นตอนต่อไปจะพิจารณาถึงโครงสร้างแบบจำลองพื้นผิวของ $\text{CeO}_2(110)$ และ $\text{CeO}_2(111)$

4.2.2 Surface system

สำหรับระบบที่เป็นแบบจำลองพื้นผิวของ $\text{CeO}_2(110)$ และ $\text{CeO}_2(111)$ นั้นได้แสดงดังรูปที่ 2 โดยในการศึกษาครั้งนี้จะต้องทำการพิจารณาถึงแบบจำลองว่าสามารถจะใช้ในการศึกษาได้ถูกต้องมากน้อยแค่ไหน ดังนั้นแบบจำลองที่เลือกในการศึกษานี้จะถูกตรวจสอบความถูกต้องก่อนโดยทำการเปรียบเทียบผลการคำนวณที่ได้ระหว่างแบบจำลองที่กำหนดขึ้นมา ในที่นี้ได้นำแบบจำลอง $\text{CeO}_2(110)p(1 \times 2)$ และ $\text{CeO}_2(111)p(\sqrt{3} \times 1)$ มาทำการศึกษาโดยทำการเปรียบเทียบกับแบบจำลองที่มีจำนวนชั้นของพื้นผิวที่มากกว่าคือ $\text{CeO}_2(110)p(1 \times 1)$ และ $\text{CeO}_2(111)p(1 \times 1)$ ตามลำดับ โดยแบบจำลองจะปล่อยให้เกิดการเคลื่อนที่ของอะตอมในทุกทิศทางเพื่อให้ได้โครงสร้างที่เสถียรที่สุดภายใต้ข้อกำหนดว่าลักษณะของ unit cell จะต้องคงเดิมโดยมีระยะของ lattice parameter เป็น 5.47 Å และ 5.494 Å สำหรับวิธี DFT และ DFT+U ตามลำดับ ในการหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดนั้นแรงที่กระทำต่ออะตอมที่อนุญาตให้เคลื่อนที่ได้จะต้องมีค่าน้อยกว่า 0.01 eV/Å นอกจากนี้ได้กำหนดขนาดช่องว่างภายใน supercell ไว้ให้มีค่าอย่างน้อย 15 Å

โดยในการคำนวณจะกำหนดจำนวน MP k-mesh points ของระบบ $\text{CeO}_2(110)p(1 \times 2)$ และ $\text{CeO}_2(111)p(\sqrt{3} \times 1)$ เป็น $(8 \times 6 \times 1)$ และ $(6 \times 10 \times 1)$ ตามลำดับ ส่วนระบบ $\text{CeO}_2(110)p(1 \times 1)$ และ $\text{CeO}_2(111)p(1 \times 1)$ จะมี MP k-mesh points เป็น $(8 \times 10 \times 1)$ และ $(10 \times 10 \times 1)$ ตามลำดับ



รูปที่ 2 แบบจำลองของ $\text{CeO}_2(110)$ และ $\text{CeO}_2(111)$

4.2.3 Rh/ CeO_2 interface systems

ในการศึกษาโครงสร้างและกลไกการเกิดปฏิกิริยาระดับนาโนเมตรของโลหะทรานสิชัน Rhodium (Rh) ในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทอลออกไซด์ $\text{CeO}_2(110)$ และ $\text{CeO}_2(111)$ นั้นจะศึกษาถึง

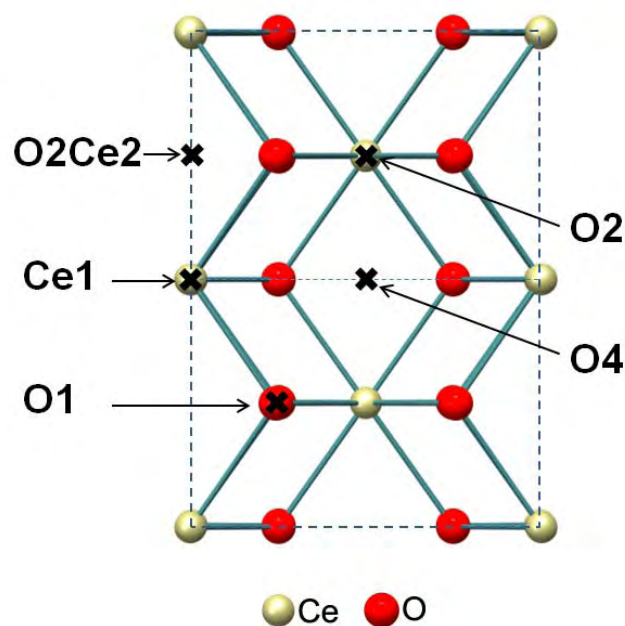
1. การเกิดอันตรกิริยาของ Rh บนพื้นผิวในส่วนต่างๆ ของ CeO_2 ที่คาดว่าจะป็นบริเวณที่โลหะทรานสิชันจะเกิดอันตรกิริยาได้ดี (adsorption site dependence)
2. ศึกษาอิทธิพลของจำนวนอะตอมและรูปแบบการจัดเรียงตัวของ Rh บนพื้นผิวในส่วนต่างๆ ของ CeO_2 ต่อการเกิดอันตรกิริยา (coverage dependence)

แบบจำลองที่ใช้ในการศึกษา คือ $\text{CeO}_2(110)p(1 \times 2)$ และ $\text{CeO}_2(111)p(\sqrt{3} \times 1)$ ดังแสดงในรูปที่ 2c และ 2d โดยตำแหน่งของโลหะ Rh ที่สามารถอยู่บนพื้นผิว CeO_2 แสดงดังรูปที่ 3 และ รูปที่ 4 ดังแสดง

ตำแหน่งต่าง ๆ บนพื้นผิว CeO_2

(i) ตำแหน่งต่าง ๆ บนพื้นผิว $\text{CeO}_2(110)$ ในการเกิดอันตรกิริยากับโลหะ Rh ได้แก่

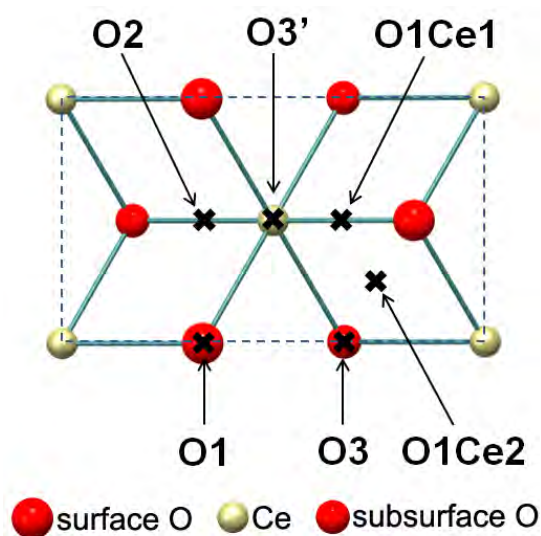
- O1 (on top of a surface O)
- Ce1 (on top of a surface Ce)
- O2 (above O..O bridge)
- O2Ce2 (the hollow surrounded by Ce-O-Ce-O framework)
- O4 (the hollow surrounded by square O-O-O-O framework)



รูปที่ 3 ตำแหน่งต่าง ๆ ในการเกิดอันตรกิริยากับโลหะ Rh ของ พื้นผิว $\text{CeO}_2(110)p(1 \times 2)$ โดยเครื่องหมาย 'x' แสดงถึงตำแหน่งเริ่มต้นที่โลหะ Rh ถูกนำไปวางไว้บนพื้นผิว CeO_2

(ii) ตำแหน่งต่างๆ บนพื้นผิว $\text{CeO}_2(111)$ ในการเกิดอันตรกิริยากับโลหะ Rh ของ ได้แก่

- O1 (on top of a surface O)
- O3' (on top of a subsurface Ce ion and surrounded by three surface O ions)
- O3 (on top of a subsurface O ion and surrounded by three surface O ions)
- O1Ce1 (above surface O - subsurface Ce ion bridge)
- O2 (above surface O and subsurface O bridge)
- O1Ce2 (above Ce-Ce bridge and surface O)



รูปที่ 4 ตำแหน่งต่างๆ ในการเกิดอันตรกิริยากับโลหะ Rh ของ พื้นผิว $\text{CeO}_2(111)p(\sqrt{3}\times 1)$ โดย เครื่องหมาย 'x' แสดงถึงตำแหน่งเริ่มต้นที่โลหะ Rh ถูกนำไปวางไว้บนพื้นผิว CeO_2

จำนวนอะตอมและรูปแบบการจัดเรียงตัวของ Rh บนพื้นผิว CeO_2

จำนวนอะตอมของโลหะ Rh บนพื้นผิว (Coverage, θ) นั้นถูกกำหนดเป็นอัตราส่วนระหว่าง จำนวนอะตอมของ Rh กับ พื้นที่ผิวของ CeO_2 มีหน่วยเป็น $\text{atom}/\text{\AA}^2$ และกำหนดให้มีสัญลักษณ์เป็น $\theta(n)$ เมื่อ n เป็นจำนวนโลหะใน supercell

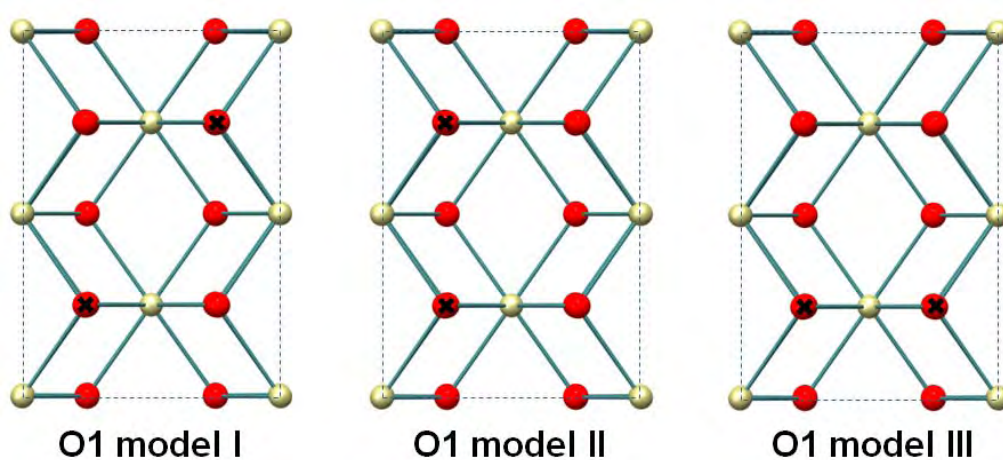
ระบบ $\text{CeO}_2(110)p(1\times 2)$

สำหรับระบบ $\text{CeO}_2(110)p(1\times 2)$ นั้น จำนวนอะตอมของโลหะ Rh บนพื้นผิวที่เป็นไปได้ มีดังนี้ คือ 1, 2 และ 4 อะตอม ซึ่งกำหนดโดย $\theta(1)$, $\theta(2)$ และ $\theta(4)$ ตามลำดับ

ตารางที่ 1

จำนวนอะตอม Rh	Coverage	DFT	DFT+U
1	$\theta(1)$	0.024	0.023
2	$\theta(2)$	0.047	0.047
4	$\theta(4)$	0.094	0.094

ในระบบ $\text{CeO}_2(110)p(1\times 2)$ นั้น ที่ $\theta(4)$ จะมีแค่ตำแหน่ง O1 (on top of a surface O) เท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากลักษณะของพื้นผิว $\text{CeO}_2(110)p(1\times 2)$ ที่มีจำนวน surface O อยู่ 4 ตำแหน่ง ซึ่งถ้าพิจารณาการเกิดอันตรกิริยาที่ $\theta(2)$ บริเวณ O1 จะสามารถพิจารณาได้ 3 กรณีดังแสดงในรูปที่ 5 ทำให้สามารถทำการเปรียบเทียบลักษณะของรูปแบบการจัดเรียงตัวของ Rh บนพื้นผิวที่มีจำนวนโลหะเท่ากันได้ด้วย



รูปที่ 5 ตำแหน่งต่างๆ ในการเกิดอันตรกิริยากับโลหะ Rh ของ พื้นผิว $\text{CeO}_2(110)p(1\times 2)$ ที่เป็นไปได้ สำหรับ $\theta(2)$ บริเวณ O1 โดยเครื่องหมาย 'x' แสดงถึงตำแหน่งเริ่มต้นที่โลหะ Rh ถูกนำไปวางไว้บนพื้นผิว CeO_2

ระบบ $\text{CeO}_2(111)p(\sqrt{3}\times 1)$

สำหรับระบบ $\text{CeO}_2(111)p(\sqrt{3}\times 1)$ นั้น จำนวนอะตอมของโลหะ Rh บนพื้นผิวที่เป็นไปได้มีดังนี้ คือ 1 และ 2 อะตอม ซึ่งกำหนดโดย $\theta(1)$ และ $\theta(2)$ ตามลำดับ

ตารางที่ 2

จำนวนอะตอม Rh	Coverage	DFT	DFT+U
1	$\theta(1)$	0.039	0.038
2	$\theta(2)$	0.077	0.076

4.3 การคำนวณสมบัติต่าง ๆ

ในการศึกษาอันตรกิริยาของระบบที่สนใจนั้นได้ทำการพิจารณาพลังงานในการเกิดอันตรกิริยาออกเป็นดังนี้

พลังงานในการดูดซับของ Rhodium (Rh) กับตัวเร่งปฏิกิริยา Metal oxide (MO) ซึ่งเป็นอันตรกิริยาหลักที่ต้องการศึกษา



โดยพลังงานในการดูดซับจะอธิบายความเสถียรของระบบที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างโลหะ Rh กับ MO ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$E_{\text{ads}}(\text{Rh/MO}) = E_{\text{tot}}(\text{Rh}) + E_{\text{tot}}(\text{MO}) - E_{\text{tot}}(\text{Rh/MO})$$

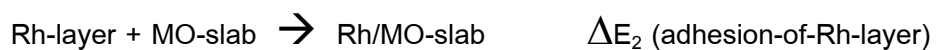
นอกจากนี้ค่าพลังงานในการดูดซับสามารถจะพิจารณาแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่

(I) พลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer ซึ่งสามารถพิจารณาได้ตาม



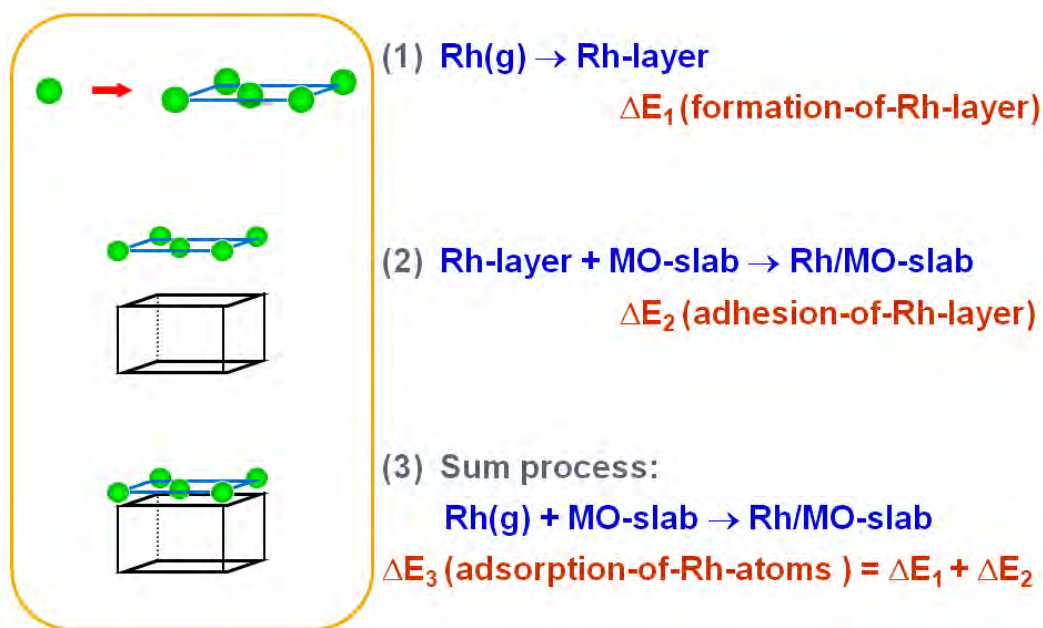
ซึ่งพบว่าพลังงานที่ใช้ในส่วนนี้จะคำนวณได้จากอันตรกิริยาระหว่างอะตอม Rh ที่มารวมตัวกันเป็นพื้นผิว ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของอันตรกิริยาขึ้นกับอิทธิพลของจำนวนโลหะทรานสิชัน (number of coverage) และระยะห่างระหว่างโลหะทรานสิชัน กล่าวคือในระบบโลหะทรานสิชันมีระยะใกล้กันมากจะทำให้มีพลังงานในส่วนนี้สูงกว่าระบบที่มีโลหะอยู่ห่างกัน

(II) พลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO₂-slab ซึ่งสามารถพิจารณาได้ตาม



ซึ่งจากค่าพลังงานที่กล่าวมานั้นจะสัมพันธ์กับอิทธิพลของโลหะทรานสิชันที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างบนพื้นผิวเมทาลออกไซด์ และอิทธิพลของโครงสร้างบนพื้นผิวเมทาลออกไซด์ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติโลหะทรานสิชัน

Energetic scheme



รูปที่ 6 แสดงขั้นตอนการเกิดอันตรกิริยากับโลหะ Rh ของ พื้นผิว CeO₂

5. ผลการทดลอง

5.1 สมบัติเชิงพลังงาน

ค่าพลังงานในการดูดซับ พลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer และ พลังงานการดึงดูระหว่าง Rh metal layer กับ CeO₂-slab ได้แสดงในตารางที่ 1 และ ตารางที่ 2

ตารางที่ 3 The optimized Rh-surface distances and the interaction energies for Rh/CeO₂(110) system. All energies are reported in eV (per Rh atom per supercell).

Adsorption site	d (Å)		E_{form}	E_{adh}	E_{ads}
	Rh-O	Rh-Ce			
$\theta_1 = 0.023$					
O1	Go to O2Ce2 site (1/2ML)				
Ce1	3.30	2.46	0.08	0.94	1.02
O2	1.87	3.72	0.08	3.41	3.49
O2Ce2	1.97	2.84	0.08	3.05	3.13
O4	2.17	2.82	0.08	4.64	4.72
$\theta_2 = 0.047$					
O1 (model I)	Go to O2Ce2 site (1 ML)				
O1 (model II)	1.96	3.21	0.77	1.85	2.62
O1 (model III)	1.94	3.21	2.08	1.75	3.83
Ce1	3.31	2.50	0.77	0.37	1.14
O2	1.97	3.68	0.77	2.46	3.23
O2Ce2	2.16	2.75	0.77	2.08	2.85
O4	2.34	2.82	0.77	2.65	3.42
$\theta_4 = 0.094$					
O1	1.98	3.16	2.44	1.40	3.84

ตารางที่ 4 The optimized Rh-surface distances and the interaction energies for Rh/CeO₂(111) system. All energies are reported in eV (per Rh atom per supercell).

Adsorption site	d (Å)			E_{form}	E_{adh}	E_{ads}
	Rh-O _s	Rh-Ce	Rh-O _{ss}			

θ1 = 0.038						
O1	Go to O1Ce1					
O3'	Go to O1Ce1					
O3	2.13/ 2.18	3.04/ 3.09	2.92	0.63	2.92	3.55
O1Ce2	Go to O2					
O1Ce1	1.95	2.66	3.66	0.63	2.02	2.65
O2	2.10	2.64	2.99	0.63	2.60	3.23
θ2 = 0.076						
O1	1.97	3.56	4.20	1.42	1.47	2.89
O3'	2.29	2.35	3.70	1.42	1.00	2.42
O3	2.16/ 2.50	2.92/ 3.15	2.81	1.42	1.41	2.83
O1Ce2	1.98	3.32	3.79	1.42	1.49	2.91
O1Ce1	1.96	3.03	3.94	1.42	1.50	2.92
O2	2.13	2.62	2.99	1.42	1.75	3.17

* θN = Number of Rh coverage/Surface Area, N is number of Rh atoms

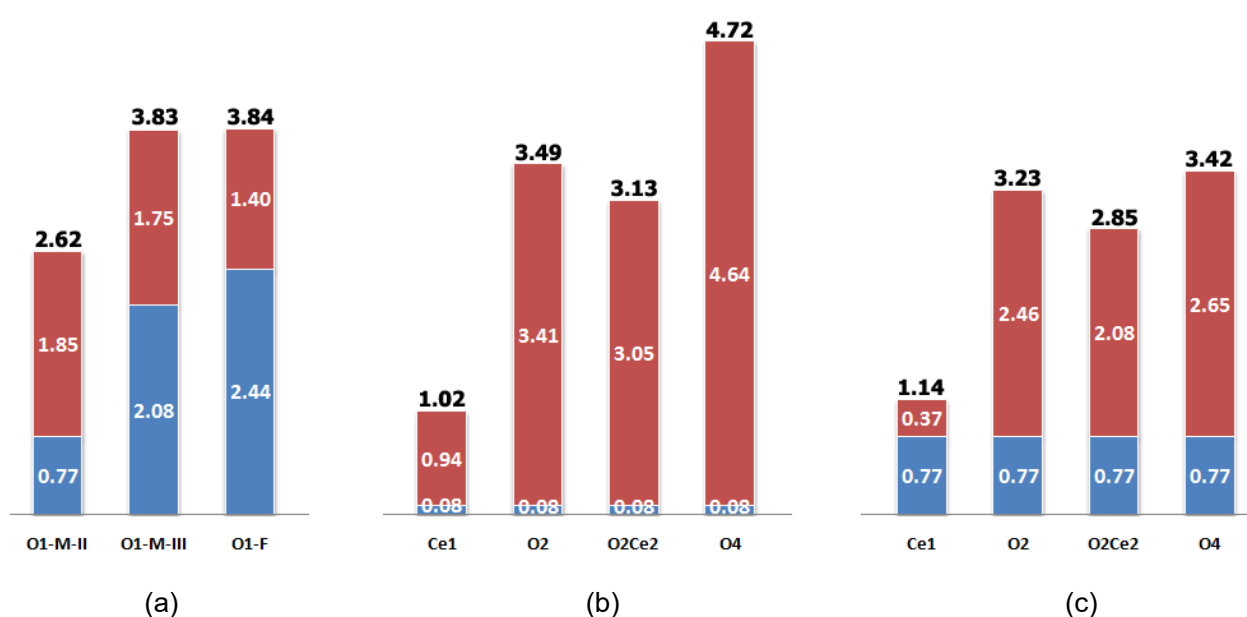
จากตารางที่ 1 และตารางที่ 2 พบว่าบริเวณพื้นผิวที่ตำแหน่ง O4 ของ CeO₂(110) บนพื้นผิวของเมทอลออกไซด์มีความเสถียรที่สุดในการเกิดปฏิกิริยากับโลหะทรานสิชัน Rhodium โดยมีค่าพลังงานในการดูดซับสำหรับ $\theta_1 = 0.023$ และ $\theta_2 = 0.047$ เป็น 4.72 และ 3.84 eV per Rh atom ตามลำดับ

ในขณะที่ตำแหน่ง O3 และ O2 ของ CeO₂(111) มีความเสถียรที่สุดในการเกิดปฏิกิริยากับโลหะทรานสิชันที่ $\theta_1 = 0.038$ และ $\theta_2 = 0.076$ ตามลำดับ โดยมีค่าพลังงานในการดูดซับเป็น 3.55 และ 3.17 eV per Rh atom

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของจำนวนโลหะทรานสิชันมีผลต่อความเสถียรของระบบ Rh/CeO₂(110) และ Rh/CeO₂(111) พบว่าโลหะสามารถเกิดอันตรกิริยากับพื้นผิวได้ดีเมื่อได้รับปัจจัยสนับสนุนสองประการคือ

- 1) ในระบบที่มีจำนวนโลหะทรานสิชันมากขึ้น กล่าวคือ จำนวน coverage มากขึ้น
- 2) โลหะทรานสิชัน สามารถเข้าใกล้พื้นผิวได้เพิ่มมากขึ้น

ทั้งนี้จากสองปัจจัยดังกล่าวจะพบว่า การเพิ่มจำนวนของโลหะทรานสิชันมากขึ้นในระบบจะส่งเสริมให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างโลหะ-โลหะมากขึ้น ส่งผลให้ค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) สูงขึ้น ซึ่งจะทำให้ค่าพลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO₂-slab มีค่าลดลง ดังแสดงในรูปที่ 7

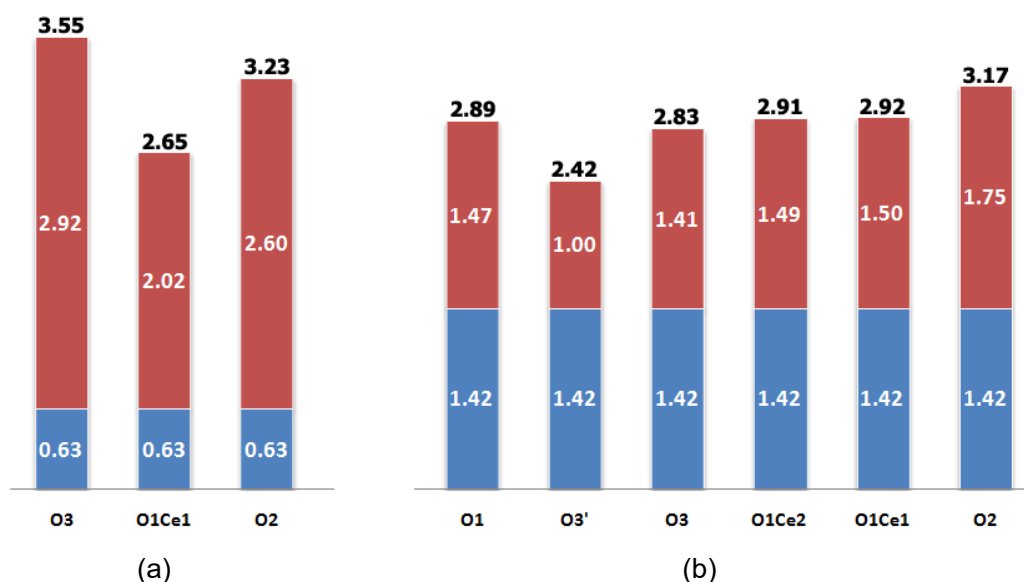


รูปที่ 7 แสดงพลังงานในการดูดซับของ Rhodium (Rh) กับตัวเร่งปฏิกิริยา CeO₂(110) โดยพิจารณาพลังงานในการเกิดอันตรกิริยาออกเป็นสองส่วนด้วยกันคือ (I) พลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (สีน้ำเงิน) และ (II) พลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO₂-slab (สีแดง): (a) แสดงการเปรียบเทียบระหว่าง $\theta_1 = 0.023$ และ $\theta_2 = 0.047$ บริเวณ O1 site; (b) $\theta_1 = 0.023$ และ (c) $\theta_2 = 0.047$

จากรูปที่ 7(a) พบว่าในกรณีที่มีจำนวนโลหะในระบบเท่ากันแต่การเกิดลักษณะการจัดเรียงของอะตอมโลหะในระบบต่างกันส่งผลต่อค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer ที่ต่างกันด้วยดังจะเห็นได้ว่า O1-M-II และ O1-M-III ซึ่งมี Rh ในระบบเท่ากัน มีค่า ΔE_1 เป็น 0.77 และ 2.08 eV ตามลำดับ

สำหรับพื้นผิว $\text{CeO}_2(111)$ ลักษณะของพลังงานจะแสดงดังรูปที่ 8 โดยค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer จะเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนโลหะในระบบเพิ่มขึ้นโดยส่งผลให้ความเสถียรของอันตรกิริยาระหว่าง Rhodium กับพื้นผิว CeO_2 ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการศึกษาในระบบพื้นผิว $\text{CeO}_2(110)$

จากการศึกษาพบว่าจำนวนโลหะในระบบที่ $\theta_1 = 0.038$ บนพื้นผิว $\text{CeO}_2(111)$ มีบริเวณที่เสถียรที่โลหะ Rh สามารถเกิดอันตรกิริยาได้ดีเหลือเพียงแค่บริเวณ O3, O1Ce1 และ O2 เท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากว่า Rh สามารถที่จะเคลื่อนที่บนพื้นผิวได้ดีกว่าระบบที่มีจำนวน Rh coverage ที่มากกว่า ทำให้ Rh สามารถเคลื่อนที่เข้าใกล้อะตอมบนพื้นผิวได้ดีกว่าและเกิดอันตรกิริยาที่สูงกว่าดังแสดงโดยค่าพลังงานการดูดซับ



รูปที่ 8 แสดงพลังงานในการดูดซับของ Rhodium (Rh) กับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2(111)$ โดยพิจารณาพลังงานในการเกิดอันตรกิริยาออกเป็นสองส่วนด้วยกันคือ (I) พลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (สีน้ำเงิน) และ (II) พลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO_2 -slab (สีแดง): (a) $\theta_1 = 0.038$; (b) $\theta_2 = 0.076$

5.2 สมบัติเชิงโครงสร้าง

ในส่วนนี้จะอธิบายถึงอิทธิพลของโลหะซึ่งเกี่ยวข้องกับค่าพลังงานการดูดซับในหัวข้อที่ผ่านมาจะมีผลต่อลักษณะทางโครงสร้างของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเมทอลออกไซด์ โดยอิทธิพลของโลหะต่อลักษณะพื้นผิวนั้นจะแบ่งการอธิบายเป็นดังนี้

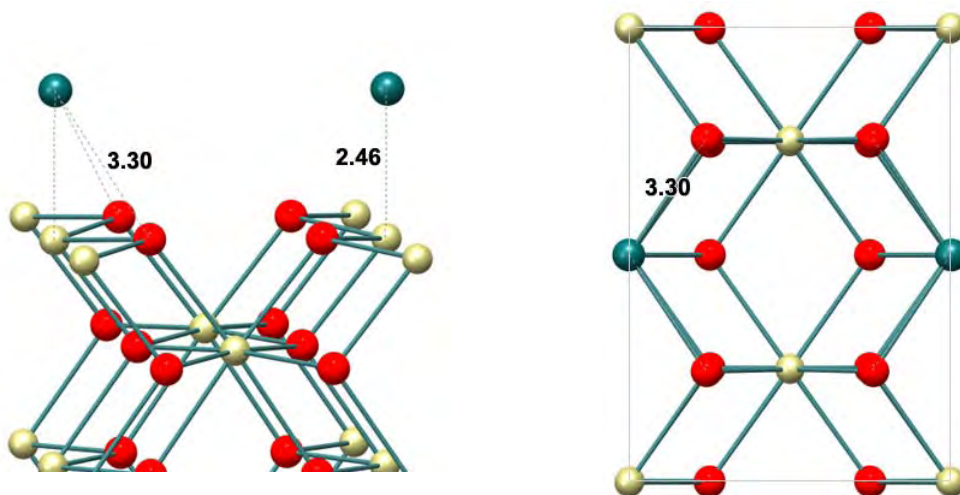
5.2.1 พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2(110)p(1\times 2)$

ค่า optimized Rh-surface distances ซึ่งได้แก่ $\text{Rh}\dots\text{O}$ และ $\text{Rh}\dots\text{Ce}$ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3 และ รูปที่ 9-10 จากลักษณะโครงสร้างของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2(110)$ บริเวณพื้นผิวจะมีจำนวนอะตอมออกซิเจนอยู่สี่ตำแหน่ง และจำนวนอะตอมซีเรียมอยู่สองตำแหน่ง โดยอะตอมทั้งสองชนิดจะวางตัวอยู่ในระดับเดียวกัน เมื่อโลหะ Rh มาทำอันตรกิริยา จะเกิดการเปลี่ยนแปลงดังแสดง

A) ระบบที่มีอะตอม Rh จำนวน 1 อะตอม ($\theta_1 = 0.023$)

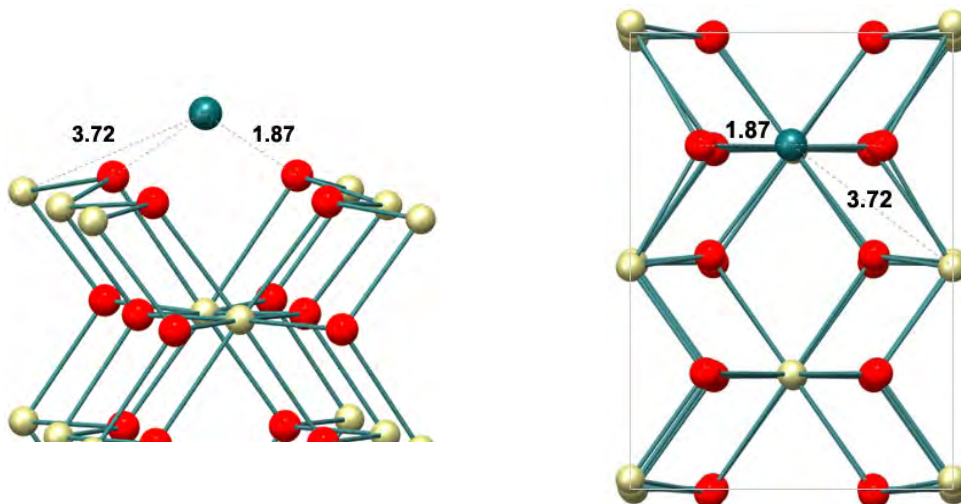
(a) Ce1

พบว่า Rh จะอยู่บนอะตอม Ce โดยมีระยะ $\text{Rh}\dots\text{Ce}$ เป็น 2.46 Å ลักษณะของพื้นผิวมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยทั้งในแนวระนาบและในแนวตั้งฉากกับพื้นผิว โดยที่ Rh จะเหนี่ยวนำอะตอมของ O ให้เข้ามาหาเล็กน้อย ระยะ $\text{Rh}\dots\text{O}$ ที่วัดได้มีค่าเป็น 3.30 Å ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้ 1.02 eV per Rh atom



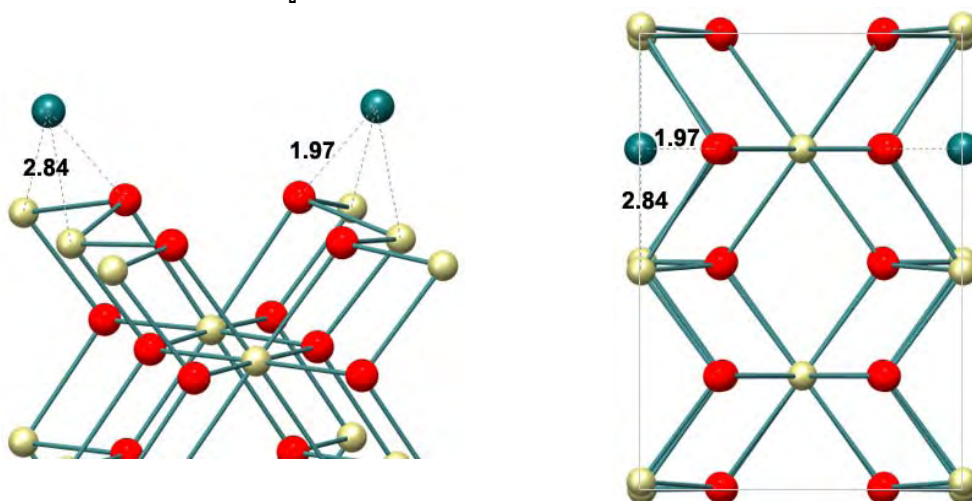
(b) O2

พบว่า Rh จะอยู่บริเวณช่องว่างระหว่างอะตอม O จำนวนสองอะตอม โดยมีระยะ $Rh...O$ เป็น $1.87 \text{ \AA}$ จากรูปจะเห็นว่า Rh มีอิทธิพลต่อพื้นผิว $CeO_2(110)$ โดยผลักอะตอมออกซิเจนทั้งสองอะตอมที่ Rh อยู่ระหว่างให้ห่างออกจากกันและมีลักษณะยกตัวสูงขึ้นจากบริเวณพื้นผิวเล็กน้อย เพื่อให้ Rh จะสามารถเข้าใกล้พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ นอกจากนี้จะพบว่าอะตอม Ce ในบริเวณใกล้เคียงก็จะได้รับอิทธิพลจากอะตอม Rh เช่นกัน โดยระยะ $Rh...Ce$ ที่คำนวณได้มีค่าเป็น $3.72 \text{ \AA}$ จากการศึกษาค้นพบว่าอิทธิพลที่ Rh มีต่อบริเวณพื้นผิวส่งผลให้ค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้มีค่าค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับ Ce1 adsorption site โดยมีค่าเป็น $3.49 \text{ eV per Rh atom}$



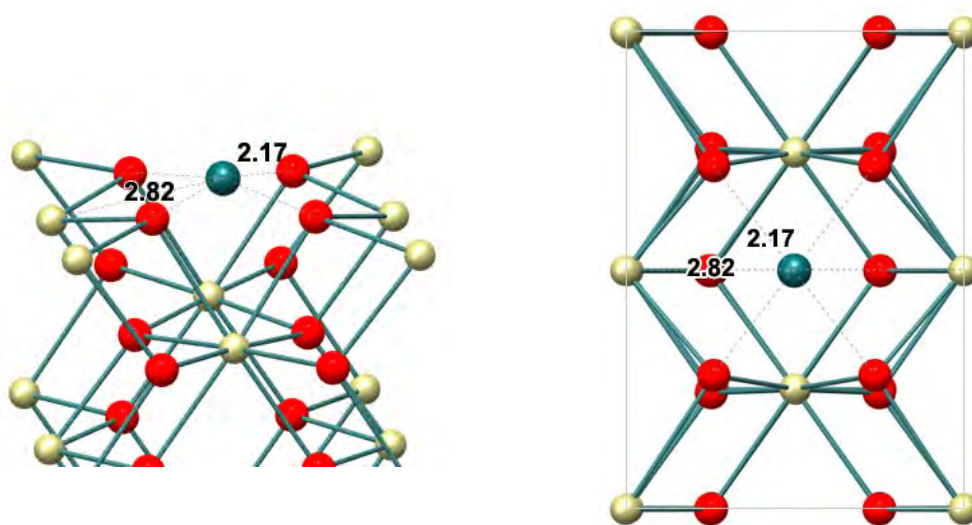
(c) O2Ce2

ที่ adsorption site นี้ Rh วางตัวอยู่บริเวณช่องว่างของ Ce-O-Ce-O linkage โดยมีระยะ $Rh...O$ และ $Rh...Ce$ เป็น 1.97 และ $2.84 \text{ \AA}$ ตามลำดับ Rh มีอิทธิพลต่อพื้นผิว $CeO_2(110)$ โดยดึงอะตอมออกซิเจนทั้งสองอะตอมที่ Rh อยู่ระหว่างให้เข้าหากันและมีลักษณะยกตัวสูงขึ้นจากบริเวณพื้นผิวเล็กน้อย ขณะที่อะตอม Ce ในบริเวณดังกล่าวจะถูกอิทธิพลของ Rh ทำให้ห่างออกจากกัน ค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้มีค่าเป็น $3.13 \text{ eV per Rh atom}$



(d) O4

ที่ adsorption site นี้ Rh จะอยู่ในบริเวณที่ปิดล้อมด้วยอะตอม O จำนวน 4 อะตอม ตำแหน่งที่เสถียรที่สุดของ Rh จึงอยู่บริเวณตรงกลางและวางตัวในระนาบของ O-O-O-O linkage และ Rh ดึงอะตอม O เข้ามาโดยมีระยะ $Rh \dots O$ เป็น 2.17 Å ในขณะที่ตำแหน่งของอะตอม Ce มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากโดยระยะ $Rh \dots Ce$ ที่คำนวณได้เป็น 2.82 Å การเกิดอันตรกิริยาระหว่าง Rh กับ O ทั้งสี่อะตอมโดยตรงส่งผลให้ค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้มีค่าเป็น 4.72 eV per Rh atom ซึ่งทำให้ adsorption site นี้มีเสถียรที่สุด

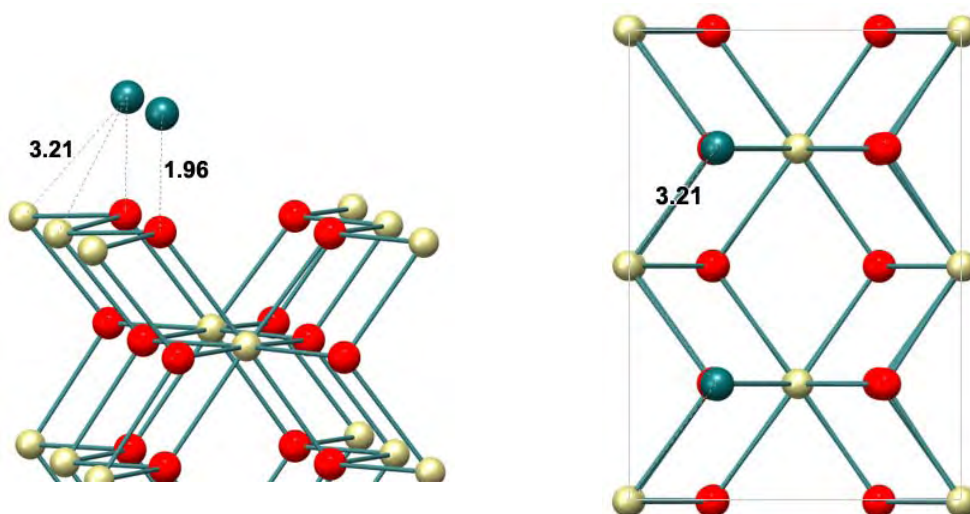


รูปที่ 9 ลักษณะของ optimized geometry ของ Rhodium (Rh) กับตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2(110)$ เมื่อ $\theta_1 = 0.038$

B) ระบบที่มีอะตอม Rh จำนวน 2 อะตอม ($\theta_2 = 0.047$) ในระบบนี้ที่ O1 adsorption site จะมีการจัดเรียงตัวของอะตอม Rh สองแบบ ดังแสดงในรูปที่ 10a และ 10b ซึ่งจะแสดงอิทธิพลของการจัดเรียงตัวของอะตอม Rh

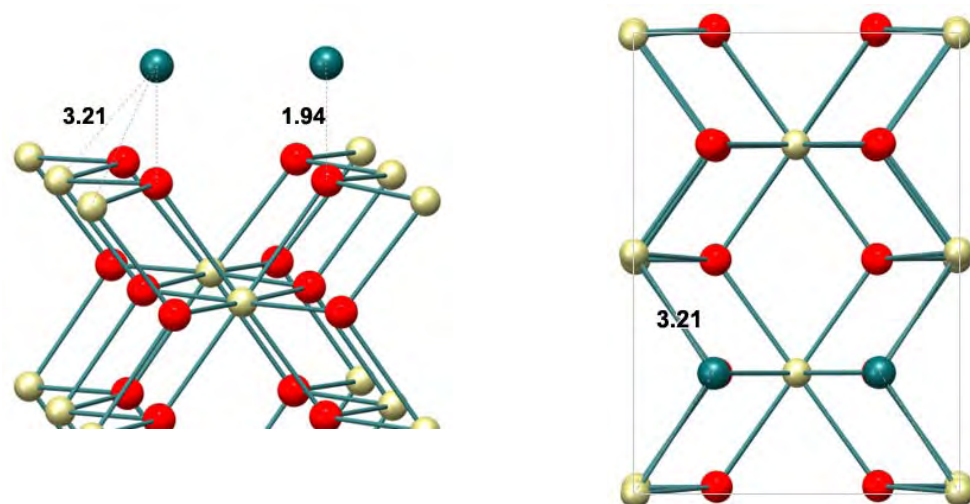
(a) O1 (model II) : $\Delta E = 2.62$ eV per Rh atom

ที่ adsorption site นี้ Rh จะวางตัวบนอะตอม O สองอะตอม โดยที่มีระยะ Rh-Rh เป็น 3.88 Å มีค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) เป็น 0.77 eV จากการศึกษพบว่าระยะ Rh...O และ Rh...Ce เป็น 1.96 และ 3.21 Å ตามลำดับ และพบการเปลี่ยนแปลงของอะตอมบนพื้นผิวเพียงเล็กน้อย



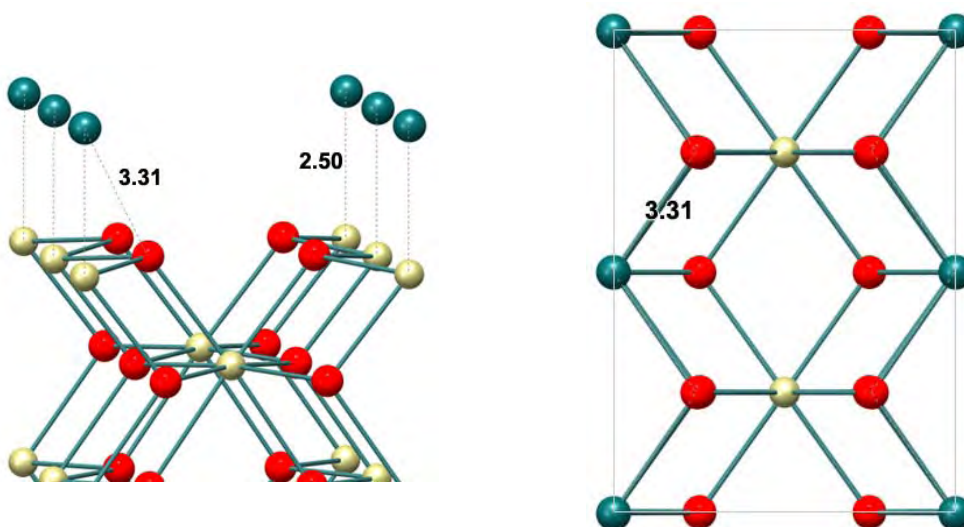
(b) O1 (model III) : $\Delta E = 3.83$ eV per Rh atom

ที่ adsorption site นี้ Rh จะวางตัวบนอะตอม O สองอะตอม โดยที่มีระยะ Rh-Rh เป็น 2.80 Å ซึ่งค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) เป็น 2.08 eV จากการศึกษพบว่าระยะ Rh...O และ Rh...Ce เป็น 1.94 และ 3.21 Å ตามลำดับ และพบการเปลี่ยนแปลงของอะตอมบนพื้นผิวเพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าค่าพลังงานการดูดซับระหว่าง O1 (model II) และ O1 (model III) มีค่าต่างกันเนื่องมาจากอิทธิพลอันตรกิริยาระหว่าง Rh-Rh



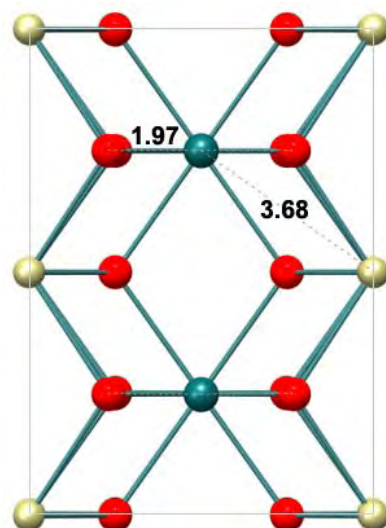
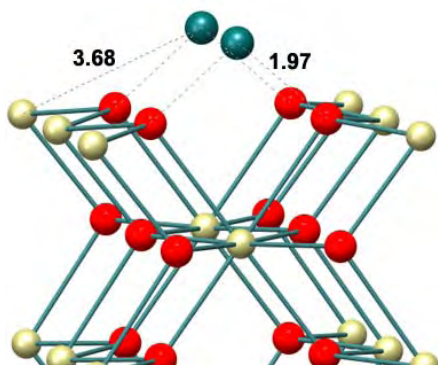
(c) Ce1

พบว่า Rh จะอยู่บนอะตอม Ce โดยมีระยะ $Rh...Ce$ และ $Rh...O$ เป็น 2.50 และ 3.31 Å ซึ่งยาวกว่าระบบ **Ce1** ($\theta_1 = 0.023$) อยู่เล็กน้อย ($Rh...Ce=2.46$ Å; และ $Rh...O= 3.30$ Å) ลักษณะของพื้นผิวมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยทั้งในแนวระนาบและในแนวตั้งฉากกับพื้นผิว พบว่าค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้มีค่าเป็น 1.14 eV per Rh atom ซึ่งมากกว่า ระบบ $\theta_1 = 0.023$ ประมาณ 0.12 eV per Rh atom เมื่อพิจารณาถึงขั้นตอนในการเกิดอันตรกิริยาพบว่าจำนวน coverage ที่เพิ่มขึ้นมีผลทำให้ค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) เพิ่มขึ้นจาก 0.08 eV เป็น 2.08 eV โดยที่ค่าพลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO_2 -slab (ΔE_2) ลดลงจาก 0.94 eV เป็น 0.37 eV ซึ่งจากข้อมูลที่ได้จะพบว่าจำนวนโลหะ Rh มีผลต่อการเกิดอันตรกิริยาในระบบอย่างชัดเจน



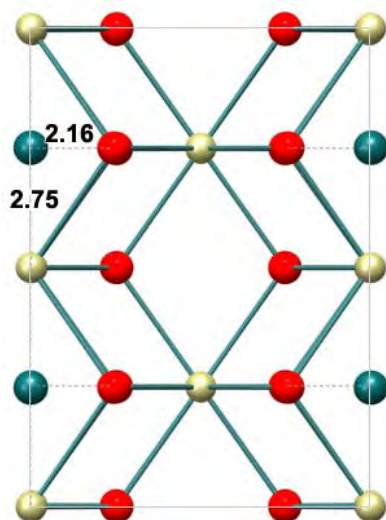
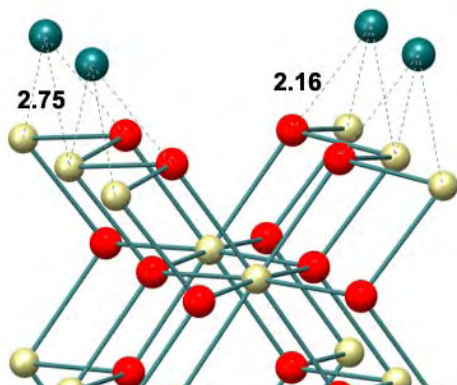
(d) O2

เนื่องจาก Rh จะอยู่ระหว่างอะตอม O จำนวนสองอะตอม โดยมีระยะ $Rh...O$ เป็น 1.97 Å และระยะ $Rh...Ce$ ที่เป็น 3.68 Å ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่ในระบบมีจำนวนโลหะ Rh สองอะตอมในระบบจึงทำให้ Rh layer นั้นส่งอิทธิพลไปยังพื้นผิวของ $CeO_2(110)$ ในลักษณะที่สมมาตร เมื่อพิจารณาลักษณะการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิวพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งเพียงเล็กน้อยของอะตอมออกซิเจน นอกจากนี้ค่าพลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO_2 -slab (ΔE_2) มีค่าลดลงเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) ค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้มีค่าเป็น 3.23 eV per Rh atom



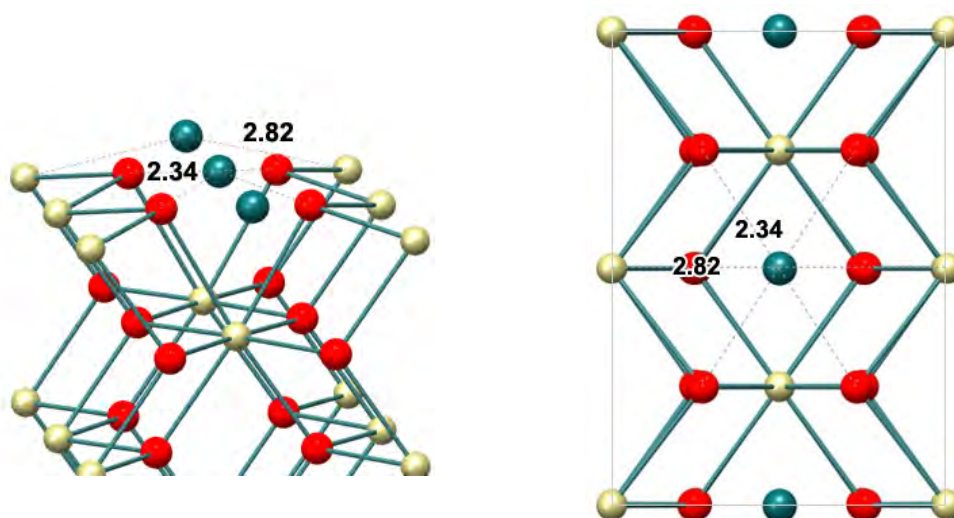
(e) O2Ce2

ลักษณะการวางตัวของโลหะ Rh นั้นจะอยู่บริเวณช่องว่างของ Ce-O-Ce-O linkage โดยมีระยะ Rh...O และ Rh...Ce เป็น 2.16 และ 2.75 Å ตามลำดับ พบว่าอะตอม O บนพื้นผิว CeO₂(110) มีลักษณะยกตัวสูงขึ้นจากบริเวณพื้นผิวเล็กน้อย ขณะที่อะตอม Ce ในบริเวณดังกล่าวจะไม่เกิดการเปลี่ยนตำแหน่งทั้งนี้เนื่องจากความสมมาตรของ Rh layer การเกิดอันตรกิริยาระหว่าง Rh-Rh ทำให้ค่าพลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO₂-slab (ΔE_2) มีค่าลดลง ค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้มีค่าเป็น 2.85 eV per Rh atom



(f) O4

adsorption site นี้เสถียรที่สุดโดยมีค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้เป็น 3.42 eV per Rh atom อย่างไรก็ตามการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง Rh-Rh ใน Rh layer ที่มีค่ามากขึ้นทำให้ค่าพลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO₂-slab (ΔE_2) มีค่าลดลง ส่งผลให้ Rh ไม่สามารถวางตัวในระนาบของ O-O-O-O linkage ได้ จึงทำให้ระยะ Rh...O เพิ่มขึ้นเป็น 2.34 Å ในขณะที่ระยะ Rh...Ce ที่คำนวณได้เป็น 2.82 Å ซึ่งมีค่าเท่ากับระยะในระบบที่มีจำนวน Rh coverage $\theta_1 = 0.023$ ทำให้ค่าพลังงานการดูดซับลดลงประมาณ 1.30 eV per Rh atom

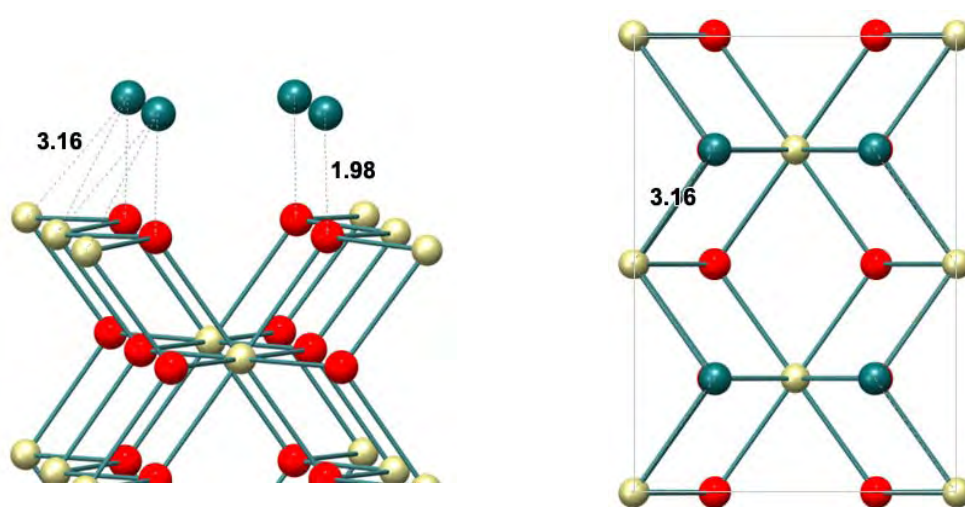


รูปที่ 10 ลักษณะของ optimized geometry ของ Rhodium (Rh) กับตัวเร่งปฏิกิริยา CeO₂(110) เมื่อ $\theta_2 = 0.076$

C) ระบบที่มีอะตอม Rh จำนวน 4 อะตอม ($\theta_2 = 0.094$)

(g) O1

ในระบบนี้ที่ตำแหน่งอะตอม O บนพื้นผิว $\text{CeO}_2(110)$ จะมีอะตอมของโลหะ Rh อยู่ทั้งสี่ตำแหน่ง พบว่าค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้เป็น 3.84 eV per Rh atom ซึ่งมีค่าเท่ากับค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้ในระบบ **O1 (model III)** ($\Delta E = 3.83$ eV per Rh atom) อย่างไรก็ตาม พบว่าค่าพลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO_2 -slab (ΔE_2) มีค่าลดลงเป็น 1.40 eV เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) 2.44 eV ระยะ Rh...O เพิ่มขึ้นเป็น 1.98 Å ในขณะที่ระยะ Rh...Ce ที่คำนวณได้เป็น 3.16 Å



รูปที่ 11 ลักษณะของ optimized geometry ของ Rhodium (Rh) กับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2(110)$ เมื่อ $\theta_4 = 0.094$

จากการศึกษาในระบบ Rh/ $\text{CeO}_2(110)$ สรุปได้ว่า

- พบว่าความเสถียรบริเวณพื้นผิวที่ Rh เกิดอันตรกิริยาจะเป็นไปตาม $\text{O4} > \text{O2} > \text{O2Ce2} > \text{Ce1}$
- เมื่อเพิ่มจำนวน Rh coverage ค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาของ Rh-Rh ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าพลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO_2 -slab (ΔE_2) มีค่าลดลง
- จำนวนและลักษณะการเรียงตัวของอะตอม Rh ใน Rh layer มีผลต่อความเสถียรของระบบ ดังที่ได้อธิบายไว้ใน **O1 (model II)** และ **O1 (model III)**

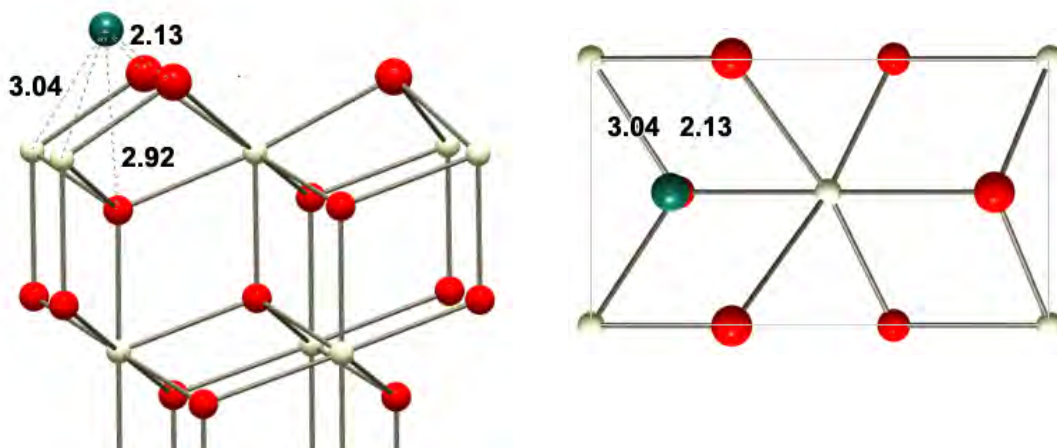
5.2.2 พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2(110)$ $p(\sqrt{3 \times 2})$

บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2(111)$ นี้มีตำแหน่งอะตอมบนพื้นผิวที่แตกต่างกันถึงสามแบบ ได้แก่ surface O(Os), subsurface Ce และ subsurface O(Oss) ทำให้พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความน่าสนใจอย่างสูง พบว่าโอกาสที่โลหะ Rh จะมีอิทธิพลในการรีดิวซ์พื้นผิว $\text{CeO}_2(111)$ โดยอะตอมออกซิเจนบริเวณพื้นผิวที่สามารถถูกกระตุ้นให้หลุดออกจากพื้นผิวได้ง่าย จึงทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงไป

A) ระบบที่มีอะตอม Rh จำนวน 1 อะตอม ($\theta_1 = 0.038$) จากการศึกษพบว่าที่ $\theta_1 = 0.038$ นั้น adsorption site ที่มีความถี่นั้นมีเพียง 3 ตำแหน่ง คือ O3, O1Ce1 และ O2 อะตอม Rh ใน Rh layer จะมีการจัดเรียงตัวเป็นลักษณะสี่เหลี่ยมผืนผ้าโดยมีระยะ Rh-Rh เป็น 3.88 Å และ 6.73 Å ซึ่งมีค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) เป็น 0.63 eV

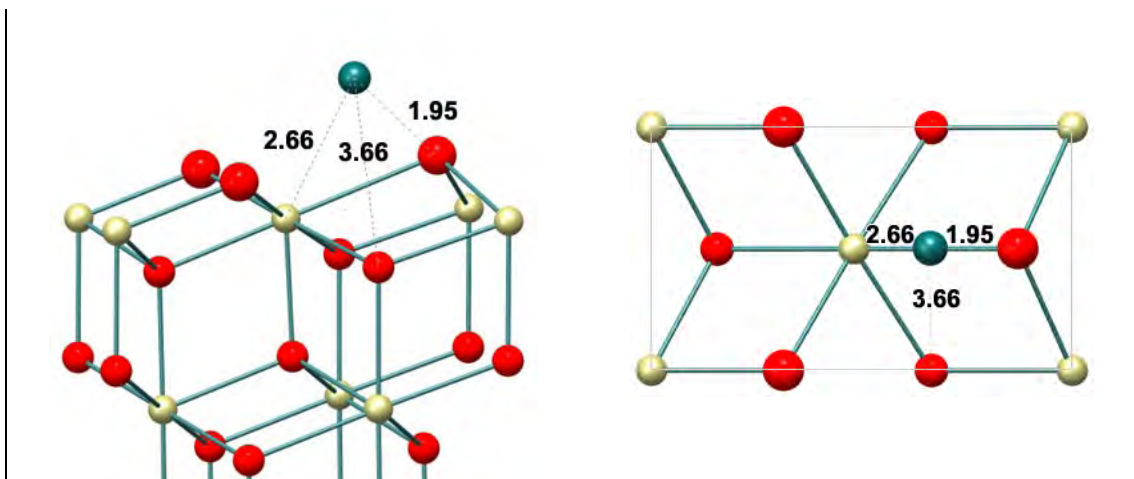
(a) O3

ที่ adsorption site นี้อะตอมของ Rh จะอยู่เหนือ subsurface O โดยที่ระยะ Rh...Os, Rh...Ce, และ Rh...Oss มีค่าเป็น 2.13, 3.04 และ 2.92 Å ตามลำดับ อิทธิพลจากอะตอมโลหะ Rh ทำให้ surface O เลื่อนออกจากระนาบเดิมของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2(111)$ ซึ่งทำให้ adsorption site นี้มีความเสถียรมากที่สุด ค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้มีค่า 3.55 eV per Rh atom



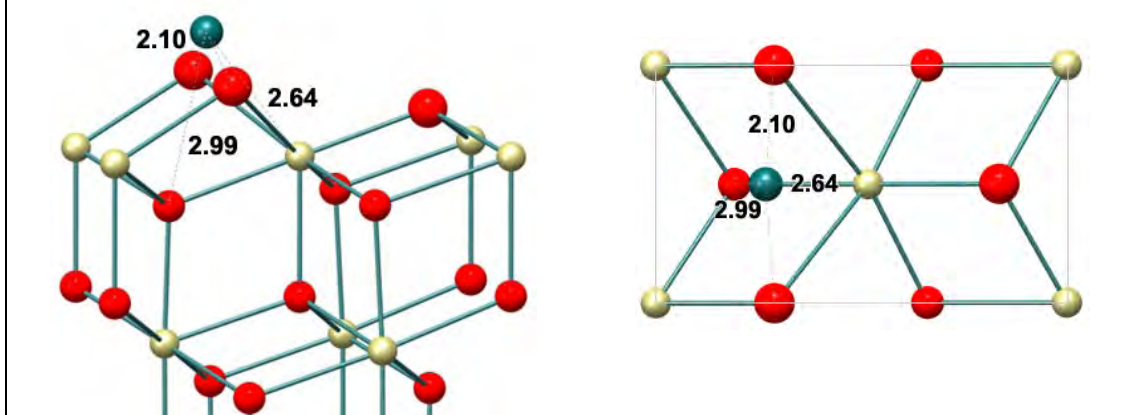
(b) O1Ce1

ที่ adsorption site นี้อะตอมของ Rh จะอยู่ในบริเวณช่องว่างเหนือ Ce-Oss-Os-Oss linkage โดยมีระยะ Rh...Os, Rh...Ce, และ Rh...Oss มีค่าเป็น 1.95, 2.66 และ 3.66 Å ตามลำดับ อะตอม Os ที่อยู่ใกล้อะตอม Rh จะเลื่อนออกจากระนาบเดิมของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและเข้าใกล้อะตอม Rh ถึงแม้ว่าระยะ Rh...Os จะมีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับ O3 adsorption site แต่ค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้มีค่าเพียง 2.65 eV per Rh atom เท่านั้น



(c) O2

อะตอมของ Rh จะอยู่ในบริเวณช่องว่างเหนือ Ce-Os-Oss-Os linkage โดยมีระยะ Rh...Os, Rh...Ce, และ Rh...Oss มีค่าเป็น 2.10, 2.64 และ 2.99 Å ตามลำดับ อะตอม Os จำนวนสองอะตอมที่อยู่ใกล้อะตอม Rh จะเลื่อนออกจากระนาบเดิมของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและเข้าใกล้อะตอม Rh ทำให้อะตอม Rh ความเสถียรสูงกว่าระบบ O1Ce1 adsorption site โดยมีค่าพลังงานการดูดซับ 3.23 eV per Rh atom



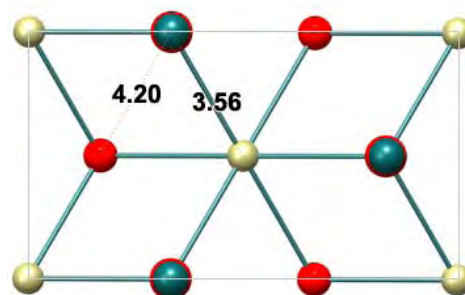
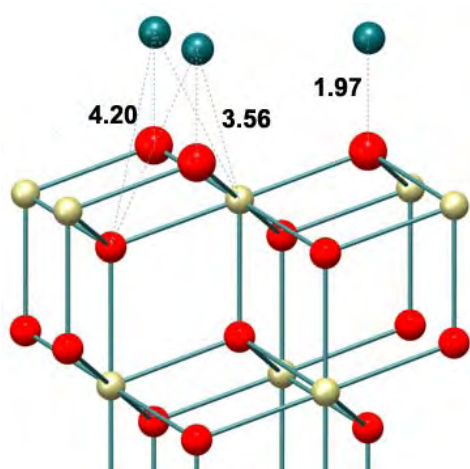
รูปที่ 12 ลักษณะของ optimized geometry ของ Rhodium (Rh) กับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2(111)$ เมื่อ $\theta_1 = 0.038$

จากการศึกษาจะพบว่าความเสถียรบริเวณพื้นผิวที่ Rh เกิดอันตรกิริยาจะเป็น $\text{O3} > \text{O2} > \text{O1Ce1}$ โดยการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง Rh กับ Os เป็นปัจจัยสำคัญ นอกจากนี้ยังพบว่าลักษณะของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากในบริเวณที่อยู่ใกล้กับอะตอม Rh โดยสังเกตได้จากการยกตัวขึ้นของอะตอม Os ซึ่งทำให้โอกาสที่อะตอม Os จะหลุดออกจากพื้นผิวมีมากขึ้น ส่งเสริมให้สถานะออกซิเดชันของ Ce เปลี่ยนจาก Ce^{4+} ไปเป็น Ce^{3+} และในเวลาเดียวกันสถานะออกซิเดชันของ Rh มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้สมบัติการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น

B) ระบบที่มีอะตอม Rh จำนวน 2 อะตอม ($\theta_2 = 0.076$) ในระบบนี้อะตอม Rh ใน Rh layer จะมีการจัดเรียงตัวเป็นลักษณะสามเหลี่ยมด้านเท่าโดยมีระยะ Rh-Rh มีค่าเป็น 3.88 Å และมีค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) เป็น 1.42 eV

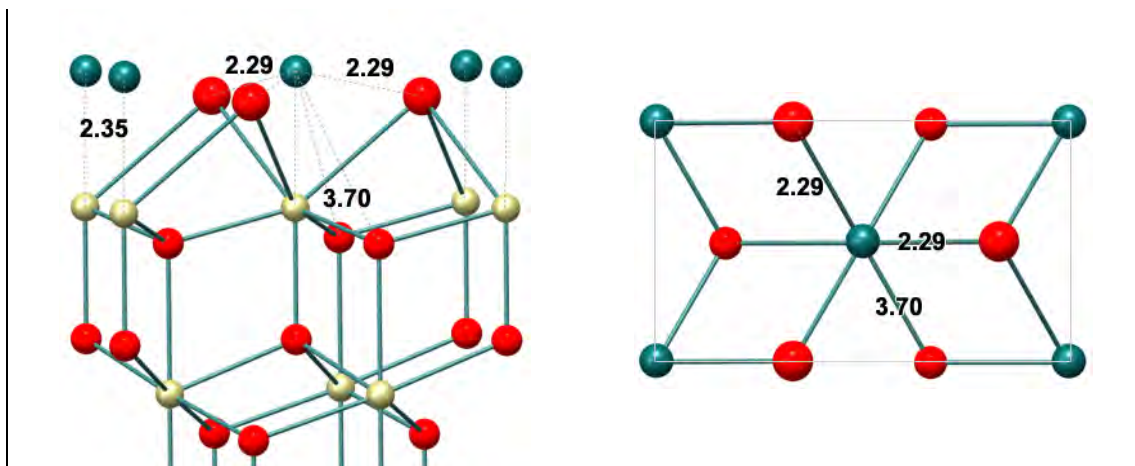
(a) O1

ที่ adsorption site นี้อะตอมของ Rh จะอยู่เหนือ surface O และมีค่าระยะ Rh...Os, Rh...Ce, และ Rh...Oss มีค่าเป็น 1.97, 3.56 และ 4.20 Å ตามลำดับ โดยที่ Rh layer นั้นจะเกิดอันตรกิริยาโดยตรงกับ surface O พบว่าอิทธิพลของอะตอม Rh ต่อโครงสร้างของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าน้อยดังจะเห็นได้ว่าโครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น มีค่าพลังงานการดูดซับ 2.89 eV per Rh atom



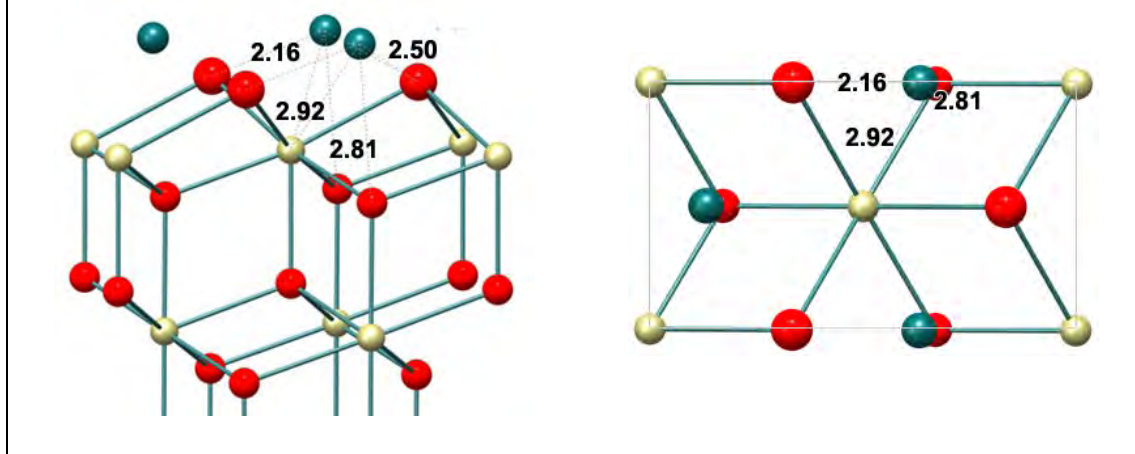
(b) O3'

อะตอมของ Rh จะอยู่เหนือ subsurface Ce โดยที่ระยะ Rh...Os, Rh...Ce, และ Rh...Oss มีค่าเป็น 2.29, 2.35 และ 3.70 Å ตามลำดับ อิทธิพลจากอะตอมโลหะ Rh ทำให้ surface O เลื่อนออกจากระนาบเดิมของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2(111)$ ค่อนข้างมาก ซึ่งทำให้อะตอม Rh เกือบที่จะวางตัวอยู่ในระนาบเดียวกับ Os โอกาสที่อะตอม Os จะหลุดออกจากพื้นผิวมีมากขึ้น ถึงแม้ว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะของพื้นผิวอย่างมาก แต่ความเสถียรของระบบนี้ก็กลับมีค่าน้อยที่สุดโดยมีค่าพลังงานการดูดซับเป็น 2.42 eV per Rh atom โดยค่าพลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO_2 -slab (ΔE_2) นั้นมีค่า 1.00 eV เท่านั้นเอง



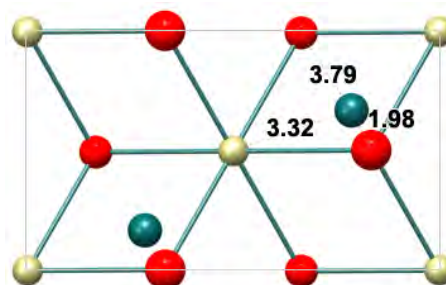
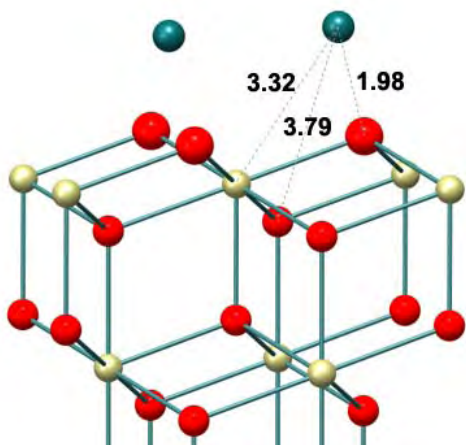
(c) O3

จากการศึกษาที่ adsorption site นี้ พบว่าอะตอม Rh จะอยู่ในตำแหน่งที่เบี่ยงออกจาก Oss เพียงเล็กน้อย โดยมีระยะ Rh...Os, Rh...Ce, และ Rh...Oss มีค่าเป็น 2.16(2.50), 2.92 และ 2.81 Å ตามลำดับ พบการยกตัวของอะตอม Os จากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา การเพิ่มขึ้นของ Rh coverage พบว่าค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) มีค่าเพิ่มจาก 0.63 eV เป็น 1.42 eV ซึ่งจะเห็นได้ว่าความแข็งแรงของอันตรกิริยาใน Rh layer มีค่ามากขึ้นนั่นเองทำให้ค่าพลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO₂-slab (ΔE_2) นั้นมีค่าลดลงจาก 2.92 eV เป็น 1.41 eV ส่งผลให้ค่าพลังงานการดูดซับมีค่าเป็น 2.83 eV per Rh atom น้อยกว่าระบบ $\theta_1 = 0.038$ ประมาณ 0.72 eV



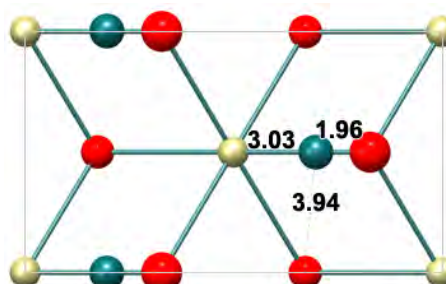
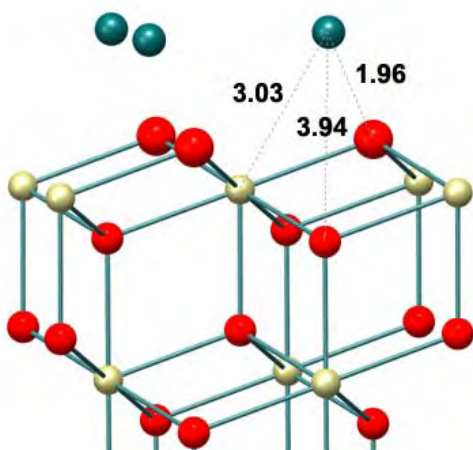
(d) O1Ce2

อะตอมของ Rh จะอยู่เหนือ Ce-Os-Ce-Oss linkage ใกล้อะตอม Os โดยระยะ Rh...Os, Rh...Ce, และ Rh...Oss มีค่าเป็น 1.98, 3.32 และ 3.79 Å ตามลำดับ มีค่าพลังงานการดูดซับ เป็น 2.91 eV per Rh atom



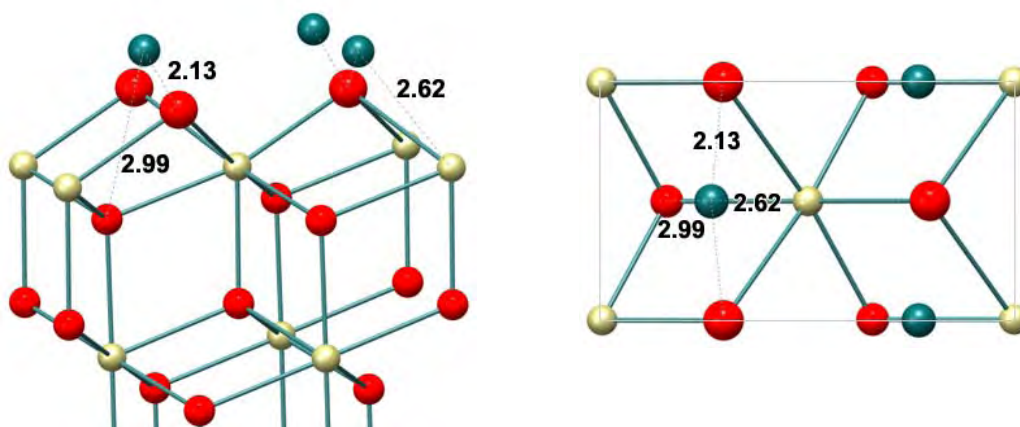
(e) O1Ce1

อะตอมของ Rh จะอยู่เหนือ Ce-Os bridge ภายใน Ce-Oss-Os-Oss linkage มีระยะ Rh...Os, Rh...Ce, และ Rh...Oss มีค่าเป็น 1.96, 3.03 และ 3.94 Å ตามลำดับ มีค่าพลังงานการดูดซับ เป็น 2.92 eV per Rh atom



(f) O2

อะตอมของ Rh จะอยู่เหนือ Os-Os bridge ภายใน Ce-Oss-Os-Oss linkage มีระยะ Rh...Os, Rh...Ce, และ Rh...Oss มีค่าเป็น 2.13, 2.62 และ 2.99 Å ตามลำดับ มีค่าพลังงานการดูดซับเป็น 3.17 eV per Rh atom ซึ่งเป็น adsorption site ที่มีความเสถียรที่สุด การเพิ่มของ Rh coverage ทำให้ค่าพลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO₂-slab (ΔE_2) นั้นมีค่าลดลง ส่งผลให้ค่าพลังงานการดูดซับมีค่าน้อยกว่าระบบที่มี Rh coverage $\theta_1 = 0.038$

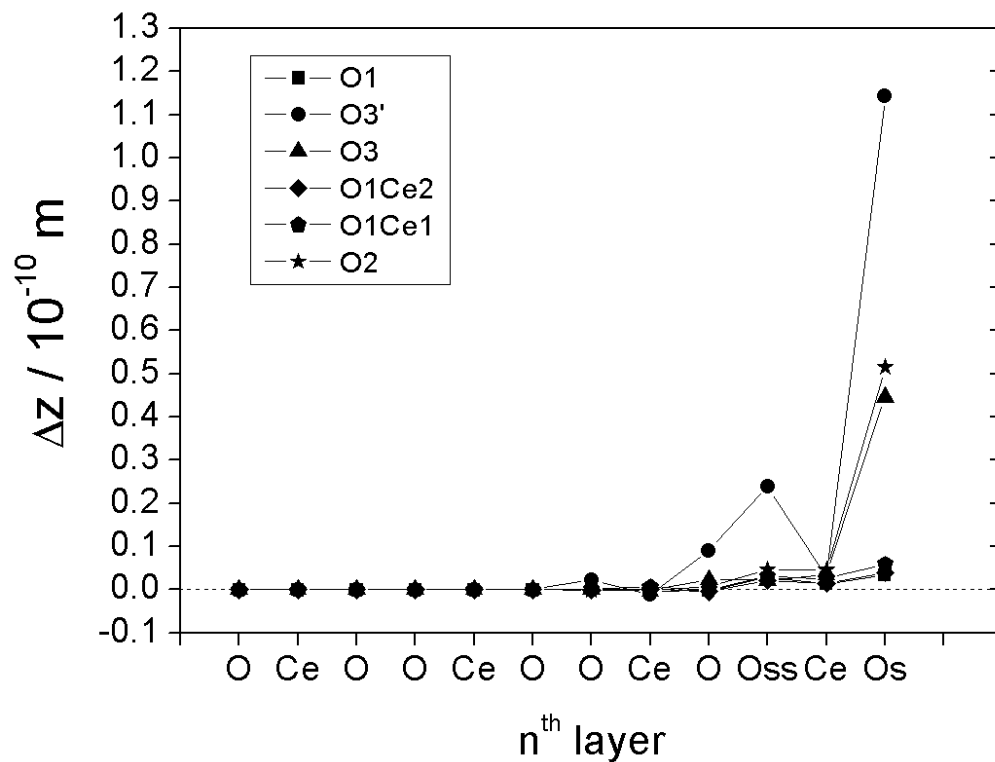


รูปที่ 13 ลักษณะของ optimized geometry ของ Rhodium (Rh) กับตัวเร่งปฏิกิริยา CeO₂(111) เมื่อ $\theta_2 = 0.076$

จากการศึกษาในระบบ Rh/CeO₂(111) สรุปได้ว่า

- พบว่าความเสถียรบริเวณพื้นผิวที่ Rh เกิดอันตรกิริยาจะเป็นดังนี้
 $\theta_1 = 0.038 \rightarrow O3 > O2 > O1Ce1$
 $\theta_2 = 0.076 \rightarrow O2 > O1Ce1 \cong O1Ce2 \cong O1 > O3 > O3'$
- เมื่อเพิ่มจำนวน Rh coverage ค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาของ Rh-Rh ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าพลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO₂-slab (ΔE_2) มีค่าลดลง
- ค่าพลังงานการดูดซับในระบบ Rh/CeO₂(111) ที่ low Rh coverage จะมีค่าที่มากกว่าที่ high Rh coverage
- อันตรกิริยาของอะตอม Rh บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงของอะตอม Os ซึ่งโดยสังเกตได้จากการยกตัวขึ้นของอะตอม Os (ดังแสดงในรูปที่ 14) ซึ่งทำให้โอกาสที่อะตอม Os จะหลุดออกจากพื้นผิวมีมากขึ้น ส่งเสริมให้สถานะออกซิเดชันของ Ce

เปลี่ยนจาก Ce^{4+} ไปเป็น Ce^{3+} ได้และในเวลาเดียวกันสถานะออกซิเดชันของ Rh มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้สมบัติการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น



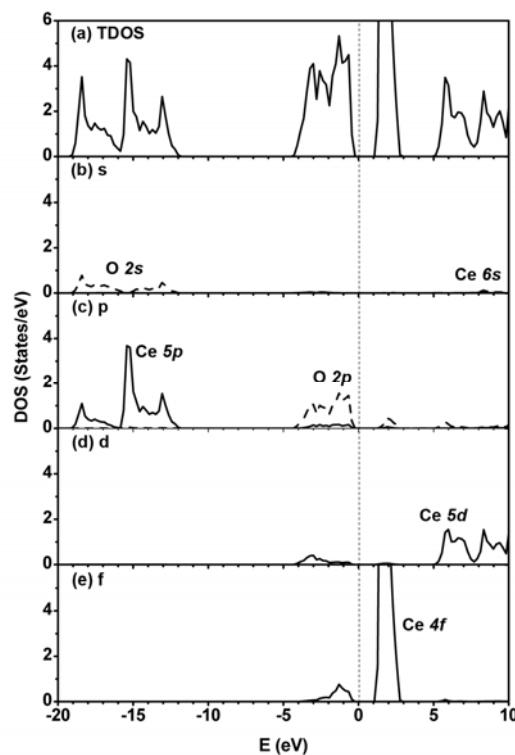
รูปที่ 14 แสดงลักษณะของการเปลี่ยนแปลงในแต่ละชั้นของ atomic layer ของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2(111)$ (เมื่อ $\theta_2 = 0.076$) ซึ่งตำแหน่งอะตอมบนพื้นผิวที่แตกต่างกันถึงสามแบบ ได้แก่ surface O, subsurface Ce และ subsurface O แสดงโดย Os, Ce และ Oss

5.3 สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์

5.3.1 Density of states (DOS)

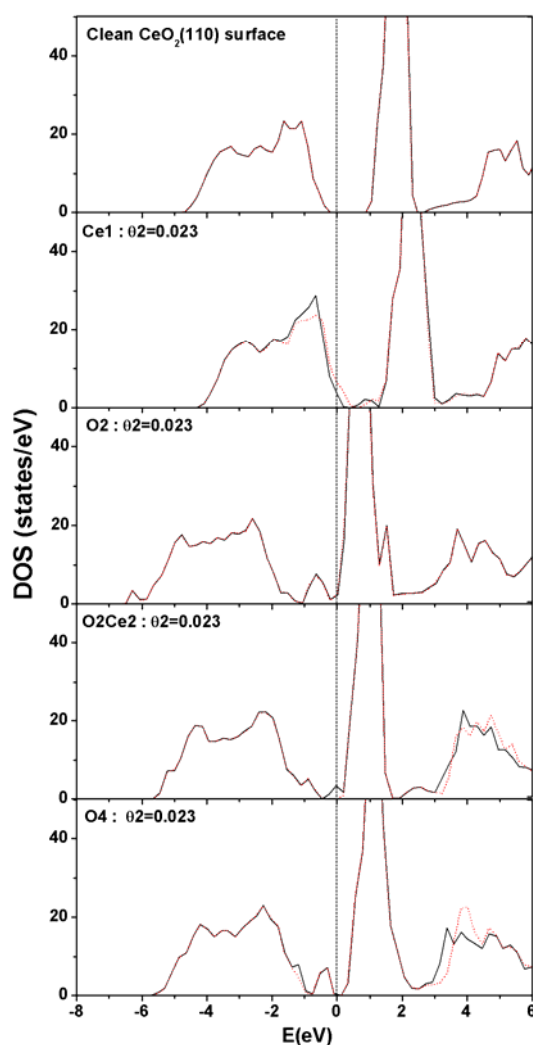
Density of states (DOS) เป็นการแสดงลักษณะของจำนวนอิเล็กตรอน (number of states) ในช่วงระดับพลังงานที่กำหนด (E) โดยจะสามารถพิจารณาลักษณะการเกิดอันตรกิริยาได้จากการเปลี่ยนแปลงของจำนวนอิเล็กตรอนบริเวณที่อยู่ใกล้พลังงานเฟอร์มี (Fermi energy)

สำหรับระบบ bulk CeO_2 ลักษณะของ DOS จะแสดงดังรูปที่ 15 เมื่อพิจารณาบริเวณ Fermi energy นั้น ออร์บิทัล O $2p$ และ Ce $4f$ จะมีบทบาทต่อการเกิดอันตรกิริยา โดยออร์บิทัล O $2p$ จะอยู่ในระดับพลังงานระหว่าง -5 eV ถึง 0 eV ส่วน ออร์บิทัล Ce $4f$ จะอยู่ในช่วงพลังงานที่เหนือกว่า Fermi energy ขึ้นไปโดยอยู่ในช่วง 1 eV ถึง 3 eV และจะไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ในช่วงพลังงานที่อยู่ระหว่างออร์บิทัล O $2p$ และ Ce $4f$

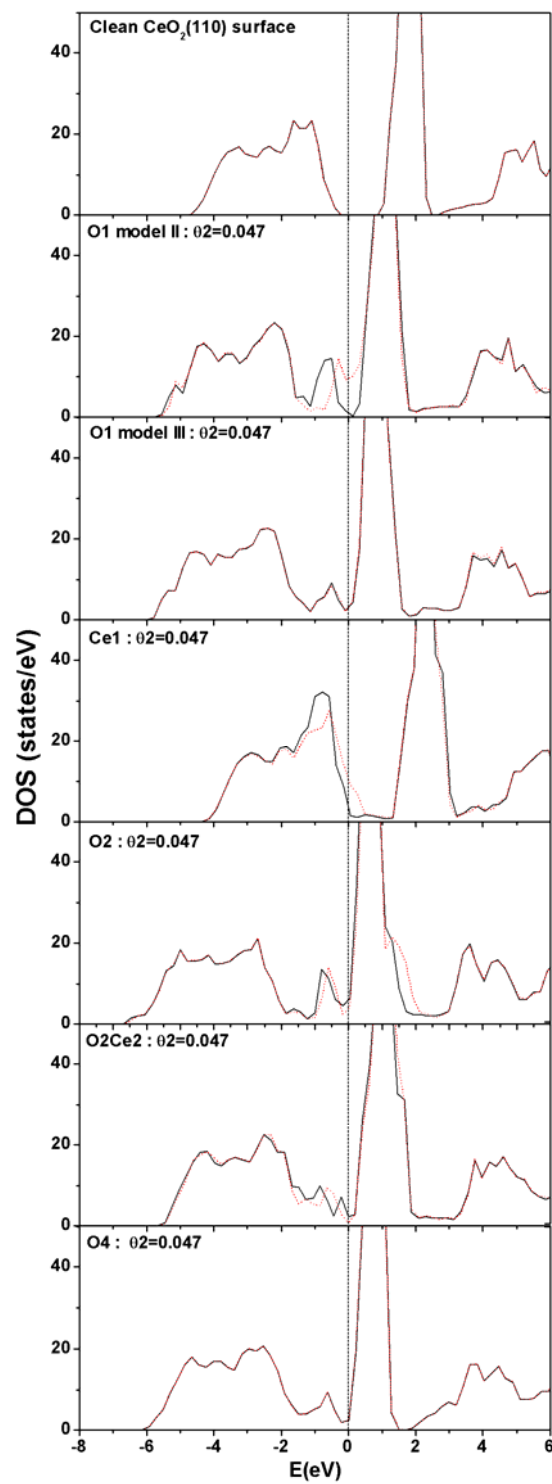


รูปที่ 15 Total densities of states (TDOS) และ partial densities of states (PDOS) ของ bulk CeO_2 ; เส้นทึบและเส้นประแสดง PDOS ของ Ce and O ตามลำดับ ค่า Fermi energy แสดงโดยเส้นประที่ตั้งฉากกับระดับพลังงานที่ 0 eV

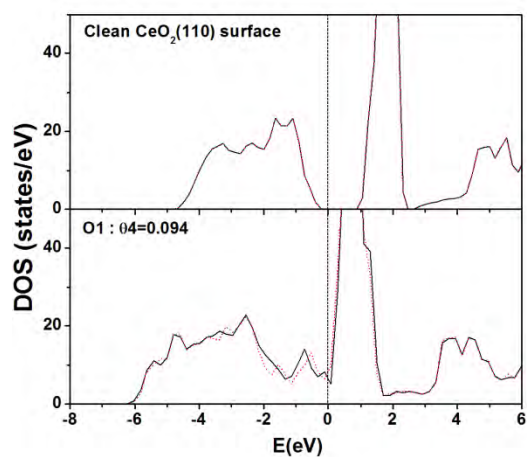
ในการศึกษาครั้งนี้ Total density of states (TDOS) ที่ Rh coverage ต่างๆ สำหรับระบบ Rh/CeO₂(110) และ Rh/CeO₂(111) แสดงไว้ในรูปที่ 16-21 ซึ่งพบว่าในระบบที่เกิดอันตรกิริยาได้ดีจะมีการเปลี่ยนแปลงของลักษณะรูปร่างของออร์บิทัล O 2p และ Ce 4f อย่างชัดเจนโดยจะเห็นการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล O 2p และ Ce 4f เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการขยายตัวของ energy band ของออร์บิทัล O 2p และ Ce 4f นอกจากนี้ ยังมีอิเล็กตรอนของอะตอม Rh และ CeO₂ อยู่ในช่วงพลังงานที่อยู่ระหว่างออร์บิทัล O 2p และ Ce 4f ด้วย



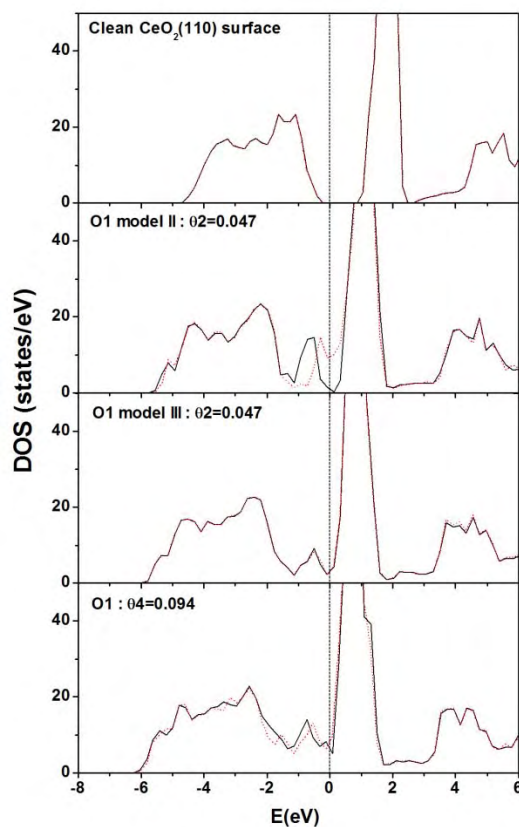
รูปที่ 16 Total densities of states (TDOS) ของ Rh/CeO₂(110) เมื่อ “ $\theta_1 = 0.024$ ”; Fermi energy แสดงโดยเส้นประที่ตัดฉากกับระดับพลังงานที่ 0 eV



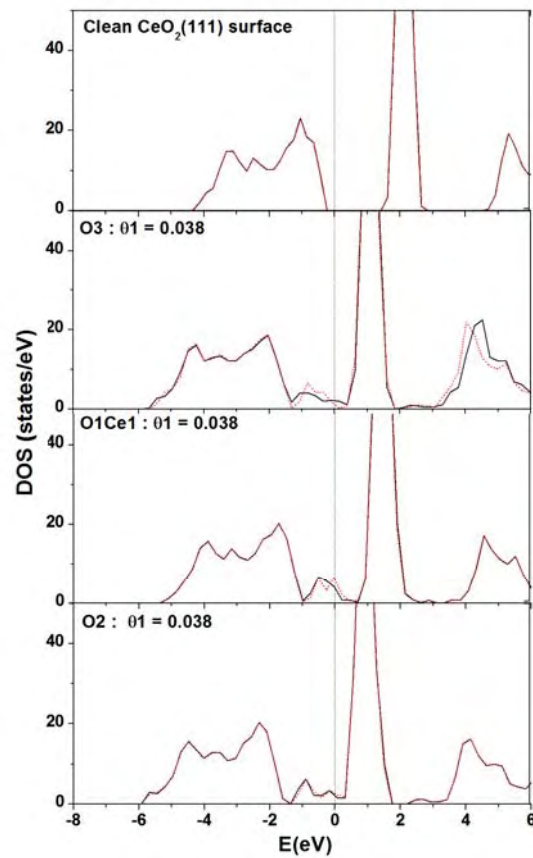
รูปที่ 17 Total densities of states (TDOS) ของ Rh/CeO₂(110) เมื่อ “ $\theta_2 = 0.047$ ”; Fermi energy แสดงโดยเส้นประที่ตัดจากกับระดับพลังงานที่ 0 eV



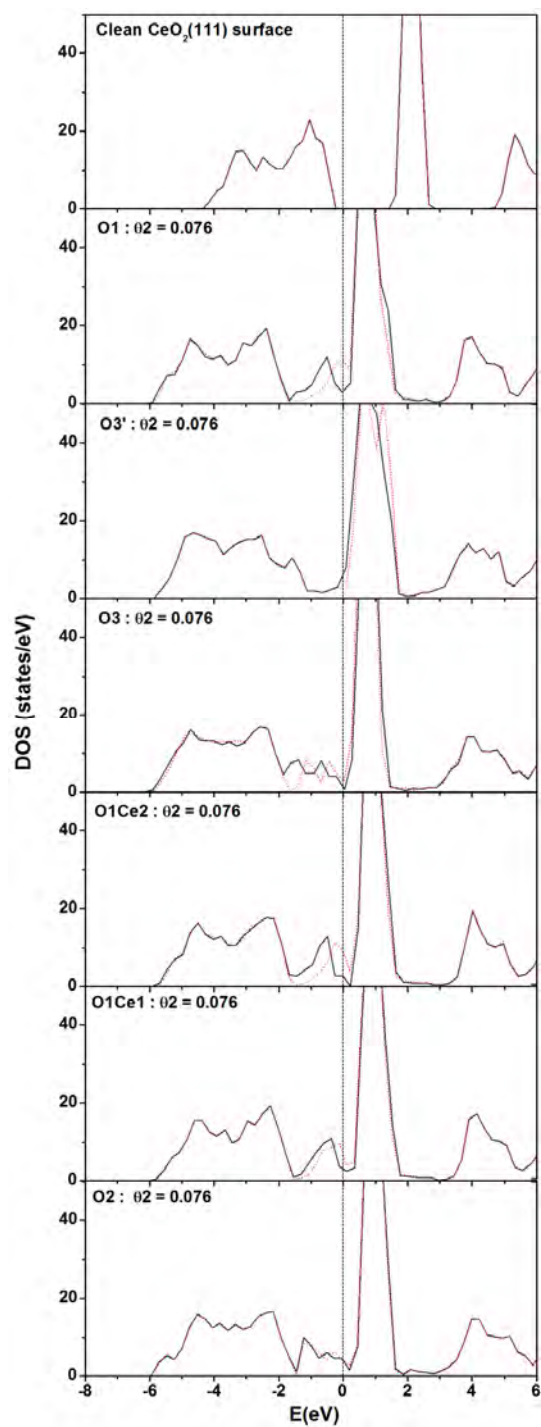
รูปที่ 18 Total densities of states (TDOS) ของ Rh/CeO₂(110) เมื่อ “ $\theta_4 = 0.094$ ”; Fermi energy แสดงโดยเส้นประที่ตัดฉากกับระดับพลังงานที่ 0 eV



รูปที่ 19 Total densities of states (TDOS) ของ Rh/CeO₂(110) ที่ O1 adsorption site ที่มี Rh coverage เป็น “ $\theta_2 = 0.047$ ” และ “ $\theta_4 = 0.094$ ”; Fermi energy แสดงโดยเส้นประที่ตัดฉากกับระดับพลังงานที่ 0 eV



รูปที่ 20 Total densities of states (TDOS) ของ Rh/CeO₂(111) เมื่อ “ $\theta_1 = 0.038$ ”; Fermi energy แสดงโดยเส้นประที่ตัดฉากกับระดับพลังงานที่ 0 eV



รูปที่ 21 Total densities of states (TDOS) ของ Rh/CeO₂(111) เมื่อ “ $\theta_2 = 0.076$ ”; Fermi energy แสดงโดยเส้นประที่ตั้งฉากกับระดับพลังงานที่ 0 eV

5.3.2 Bader charge analysis and Electron density difference

เมื่ออะตอม Rh เกิดอันตรกิริยากับพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 จะเกิด electron redistribution ภายในระบบ มีการถ่ายเทอิเล็กตรอน (electron transfer) ระหว่างอะตอมในระบบโดยเฉพาะบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวโลหะ Rh

ค่า Bader charge analysis^[14,15] สำหรับระบบ $\text{Rh/CeO}_2(110)$ และ $\text{Rh/CeO}_2(111)$ แสดงในตารางที่ 5 และ ตารางที่ 6 ตามลำดับ พบว่ามีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากโลหะ Rh ไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2 โดยเฉพาะอะตอม Ce บริเวณพื้นผิว ส่วนอะตอม O บริเวณพื้นผิวจะมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย เมื่อพิจารณาบริเวณที่อยู่ใต้พื้นผิว ลึกลงไปพบการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่ถือว่าไม่สำคัญกล่าวคือเกือบจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น

สำหรับระบบ $\text{Rh/CeO}_2(110)$ ที่ O4 adsorption site ซึ่งเป็น adsorption site ที่เสถียร พบว่าอะตอม Rh เสียอิเล็กตรอนจำนวน 0.48 e per Rh atom และ 0.27 e per Rh atom สำหรับระบบที่มี Rh coverage น้อยและ Rh coverage มาก ตามลำดับ จากข้อมูลที่ได้พบว่าในระบบที่มี Rh coverage น้อย อะตอม Rh จะมีการเสียอิเล็กตรอนมากกว่าเกือบสองเท่า โดยอิเล็กตรอนดังกล่าวส่วนใหญ่จะถ่ายเทไปยังอะตอม Ce ที่พื้นผิว สำหรับระบบ $\text{Rh/CeO}_2(111)$ ลักษณะการถ่ายเทอิเล็กตรอนจะเหมือนในระบบ $\text{Rh/CeO}_2(110)$ กล่าวคืออะตอม Rh ให้อิเล็กตรอนไปยังพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา จากลักษณะการถ่ายเทอิเล็กตรอนดังกล่าวจึงสรุปได้ว่า สถานะออกซิเดชันของ Ce มีแนวโน้มเปลี่ยนจาก Ce^{4+} ไปเป็น Ce^{3+} และในเวลาเดียวกันสถานะออกซิเดชันของ Rh มีค่าเพิ่มขึ้น

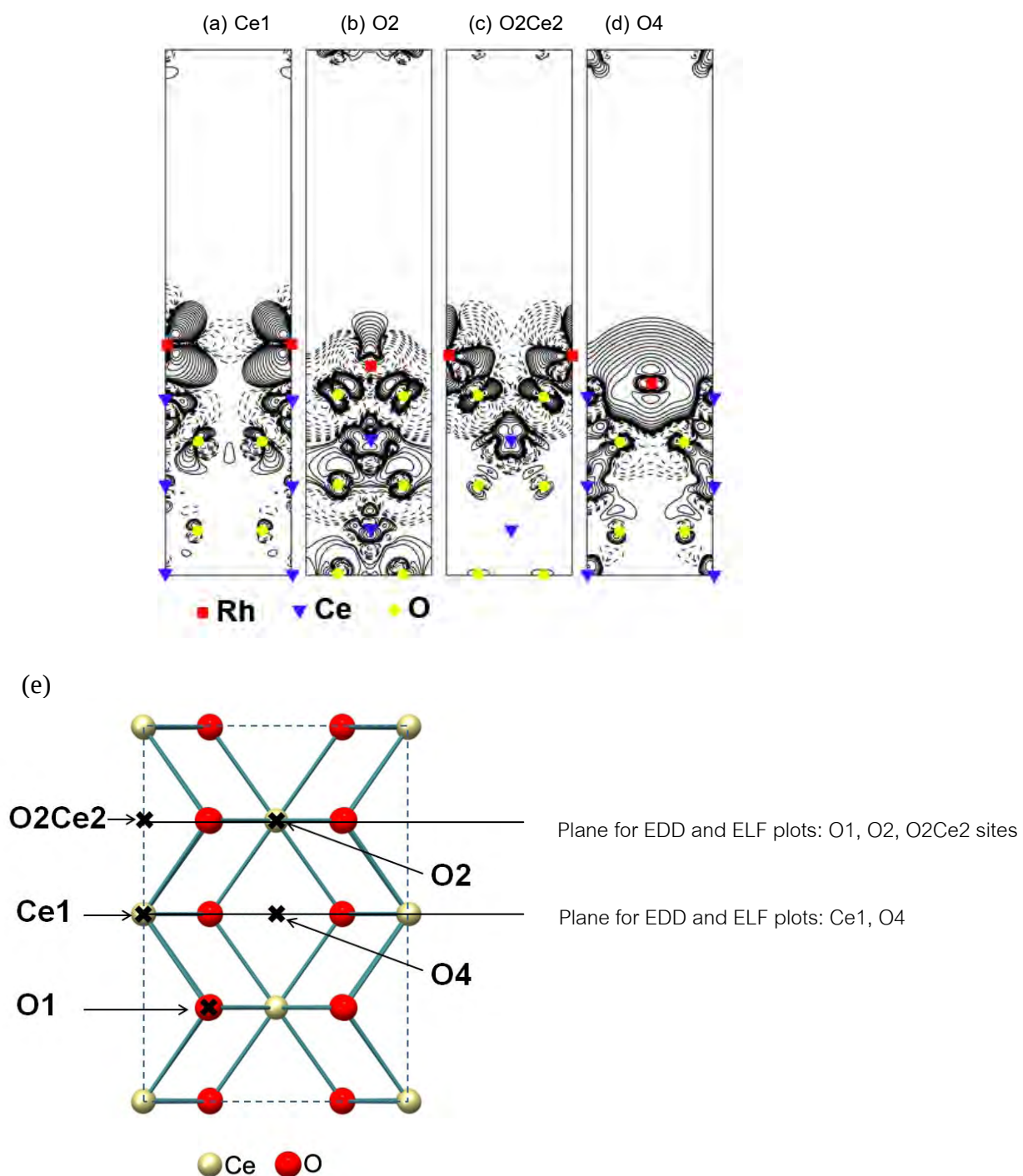
จาก Electron density difference ในรูปที่ 22-23 ซึ่งอธิบายถึง electron redistribution พบว่ามีอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่รอบอะตอม Rh เป็นจำนวนมากถึงแม้ว่า Bader charge analysis จะอธิบายว่ามีการถ่ายเทจากอะตอม Rh ก็ตาม นอกจากนี้อิเล็กตรอนจะกระจายตัวอยู่รอบอะตอม Ce ที่พื้นผิวอีกด้วย และการเพิ่ม Rh coverage มีผลทำให้มีกระจายตัวของอิเล็กตรอนระหว่างอะตอม Rh ใน Rh layer อยู่มากทั้งนี้เป็นไปตามลักษณะของอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างโลหะ-โลหะที่อธิบายโดย ค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) ในหัวข้อที่ผ่านมา

ตารางที่ 5 Change in atomic charges, Δq (in e), of the Bader type for Rh, surface O and surface Ce atoms of the various Rh/CeO₂(110) systems compared to the optimized clean CeO₂(110) surface and the isolated Rh atom.

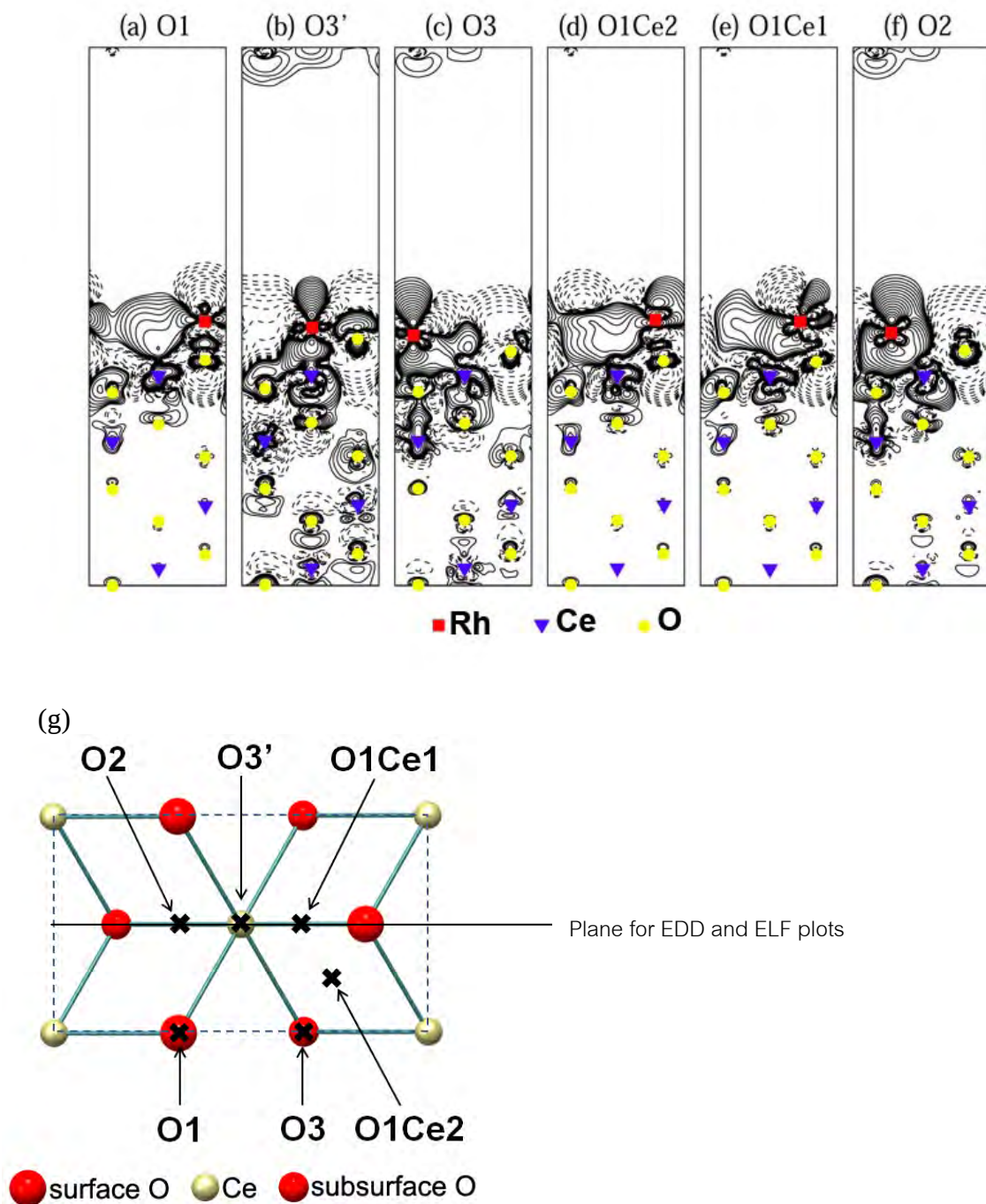
		Adsorption-induced charge change (in e)								
		$\Delta q(\text{Rh})$	$\Delta q(\text{Ce})$		$\Delta q(\text{Ce})$		$\Delta q(\text{O})$			
			top layer		sub layer		top layer			
			Ce(1)	Ce(2)	Ce(3)	Ce(4)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
	$\theta 1 = 0.023$									
	Ce1	0.17	-0.04	-0.19	0.00	-0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
	O2	0.41	-0.05	-0.05	-0.04	-0.05	-0.01	0.04	0.01	0.02
	O2Ce2	0.24	-0.10	-0.10	-0.01	-0.09	0.00	0.11	0.01	0.12
	O4	0.48	-0.21	-0.14	-0.04	-0.04	0.02	0.02	0.03	0.03
	$\theta 2 = 0.047$									
	O1 (model	0.06	-0.09	-0.09	0.02	0.02	0.07	0.07	-0.01	-0.01
	O1 (model	0.02	-0.07	-0.07	0.01	0.01	0.12	0.01	0.12	0.01
	Ce1	0.06	-0.13	-0.13	-0.02	-0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
	O2	0.17	-0.09	-0.09	-0.03	-0.03	0.05	0.05	0.05	0.05
	O2Ce2	0.12	-0.19	-0.19	-0.02	-0.02	0.06	0.06	0.07	0.07
	O4	0.27	-0.22	-0.22	-0.08	-0.08	0.03	0.03	0.05	0.05
	$\theta 4 = 0.094$									
	O1	0.06	-0.19	-0.19	-0.01	-0.01	0.06	0.06	0.07	0.07

ตารางที่ 6 Change in atomic charges, Δq (in e), of the Bader type for Rh, surface O and surface Ce atoms of the various Rh/CeO₂(111) systems compared to the optimized clean CeO₂(111) surface and the isolated Rh atom.

		Adsorption-induced charge change (in e)							
		$\Delta q(\text{Rh})$	$\Delta q(\text{O}_s)$		$\Delta q(\text{Ce})$		$\Delta q(\text{O}_{ss})$		
			top layer				sub-layer		
			O(1)	O(2)	Ce(1)	Ce(2)	O(1)	O(2)	
	$\theta 1 = 0.038$								
	O3	0.48	0.13	0.04	-0.04	-0.30	-0.04	-0.09	
	O1Ce1	0.11	0.01	0.13	-0.02	-0.11	0.00	-0.07	
	O2	0.21	0.12	0.00	-0.03	-0.17	-0.03	-0.06	
	$\theta 2 = 0.076$								
	O1	0.07	0.05	0.05	-0.08	-0.08	-0.04	-0.04	
	O3'	0.46	0.17	0.17	-0.37	-0.37	-0.10	-0.10	
	O3	0.23	0.09	0.09	-0.20	-0.20	-0.05	-0.05	
	O1Ce2	0.04	0.08	0.08	-0.02	-0.02	-0.04	-0.04	
	O1Ce1	0.03	0.10	0.10	-0.04	-0.04	-0.05	-0.05	
	O2	0.20	0.12	0.12	-0.19	-0.19	-0.07	-0.07	



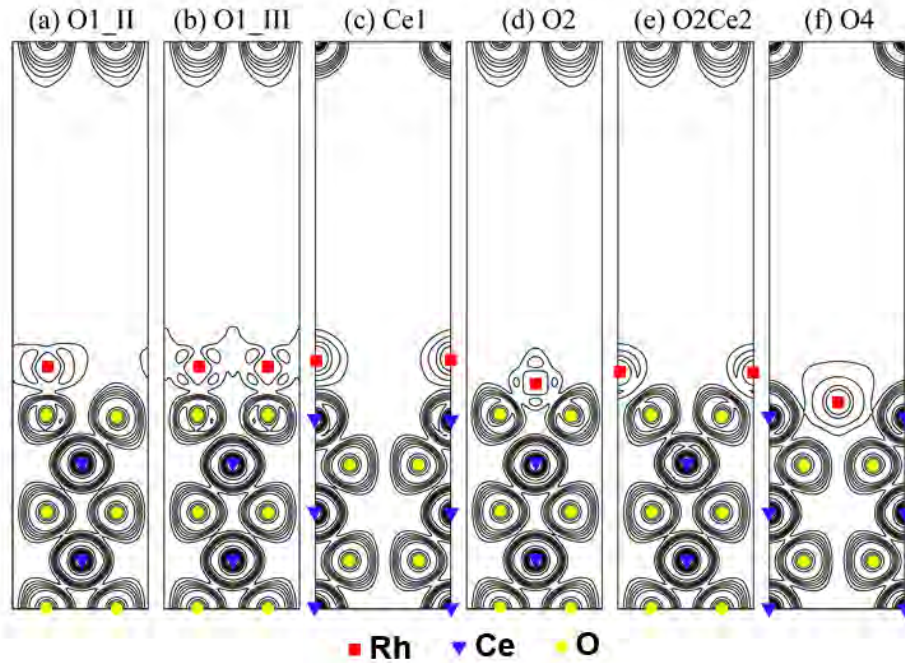
รูปที่ 22 Electron density difference ของ Rh/CeO₂(110) เมื่อ “ $\theta = 0.047$ ” ที่ adsorption site (a) Ce1, (b) O2, (c) O2Ce2 และ (d) O4; โดยที่เส้นทึบและเส้นประแสดงบริเวณที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นและอิเล็กตรอนลดลงตามลำดับ ค่าเริ่มต้นของ Electron density difference เป็น $\pm 0.0005 \text{ e/a.u.}^3$ และเพิ่มขึ้นด้วย factor $10^{0.2}$ สำหรับทุก ๆ เส้น; (e) แสดงระนาบที่ใช้พิจารณา Electron density difference



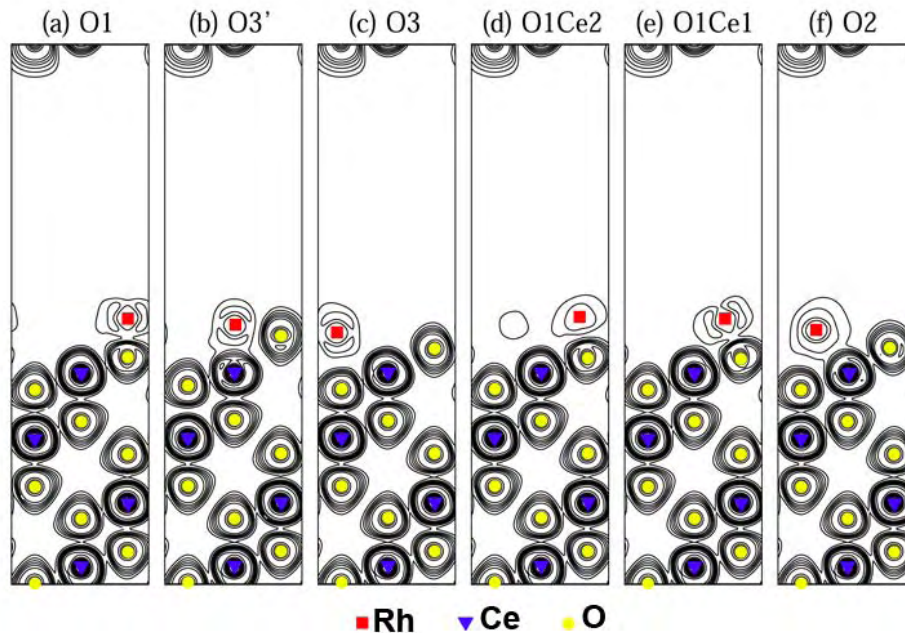
รูปที่ 23 Electron density difference ของ Rh/CeO₂(111) เมื่อ “ $\theta_2 = 0.076$ ” ที่ adsorption site (a) O1, (b) O3', (c) O3, (d) O1Ce2, (e) O1Ce1 และ (f) O2; โดยที่เส้นทึบและเส้นประแสดงบริเวณที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นและอิเล็กตรอนลดลงตามลำดับ ค่าเริ่มต้นของ Electron density difference เป็น $\pm 0.0005 \text{ e/a.u.}^3$ และเพิ่มขึ้นด้วย factor $10^{0.2}$ สำหรับทุกๆเส้น; (g) แสดงระนาบที่ใช้พิจารณา Electron density difference

5.3.3 Electron localization function (ELF)

ในการพิจารณาการเกิดพันธะระหว่างอะตอมภายในระบบนั้น สามารถพิจารณาได้จาก Electron localization function (ELF)^[16,17] ซึ่งรายละเอียดจะแสดงไว้ใน “ภาคผนวก” ซึ่งจากการศึกษาพบว่าเกิดการเกิดพันธะภายในระบบจะเป็นแบบ polarized ionic



รูปที่ 24 Electron localization function (ELF) ของ Rh/CeO₂(110) เมื่อ “ $\theta_2 = 0.047$ ”; ค่า ELF จะมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 และระยะระหว่างเส้น ELF จะเป็น 0.1 e/a.u.³



รูปที่ 25 Electron localization function (ELF) ของ Rh/CeO₂(111) เมื่อ “ $\theta_2 = 0.076$ ”; ค่า ELF จะมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 และระยะระหว่างเส้น ELF จะเป็น 0.1 e/a.u.³

6. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

จากการศึกษาหาสมบัติทางด้านโครงสร้าง การเกิดปฏิกิริยา สมบัติทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ และอธิบายอันตรกิริยาของระบบที่มีโลหะทรานซิชัน (Transition metal) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา metal oxide สามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

1. บริเวณใดบนพื้นผิวของ metal oxide ที่มีความเสถียรที่สุดในการเกิดปฏิกิริยากับโลหะทรานซิชันต่าง ๆ

ระบบ Rh/CeO₂(110) สรุปได้ว่า

- พบว่าความเสถียรบริเวณพื้นผิวที่ Rh เกิดอันตรกิริยาจะเป็นไปตาม $O4 > O2 > O2Ce2 > Ce1$

ระบบ Rh/CeO₂(111) สรุปได้ว่า

- พบว่าความเสถียรบริเวณพื้นผิวที่ Rh เกิดอันตรกิริยาจะเป็นดังนี้
 $\theta1 = 0.038 \rightarrow O3 > O2 > O1Ce1$
 $\theta2 = 0.076 \rightarrow O2 > O1Ce1 \cong O1Ce2 \cong O1 > O3 > O3'$

2. อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นของโลหะทรานซิชันกับโครงสร้างของพื้นผิวที่แตกต่างกันสำหรับ metal oxide จะมีลักษณะต่างกันอย่างไร

เมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างของพื้นผิวที่แตกต่างกันระหว่าง Rh/CeO₂(110) และ Rh/CeO₂(111) พบว่า Rh/CeO₂(110) มีลักษณะพื้นผิวแบนราบโดยมีอะตอม Ce และ O ที่มีตำแหน่งอยู่ในระนาบเดียวกันโลหะสามารถเกิดอันตรกิริยากับพื้นผิวได้ดีเมื่อโลหะทรานซิชัน สามารถเข้าใกล้พื้นผิวได้เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสามารถสรุปได้ในทำนองเดียวกันสำหรับระบบ Rh/CeO₂(111) แต่จะพบว่า Rh มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ CeO₂(111) มากกว่า CeO₂(110)

3. อิทธิพลของจำนวนโลหะทรานสิชัน (number of coverage) ต่อการเปลี่ยนแปลงของอันตรกิริยาที่สนใจ

- เมื่อเพิ่มจำนวน Rh coverage ค่าพลังงานในการเกิดเป็น Rh metal layer (ΔE_1) มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาของ Rh-Rh ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าพลังงานการดึงดูดระหว่าง Rh metal layer กับ CeO_2 -slab (ΔE_2) มีค่าลดลง
- จำนวนและลักษณะการเรียงตัวของอะตอม Rh ใน Rh layer มีผลต่อความเสถียรของระบบ ดังที่ได้อธิบายไว้ใน O1 (model II) และ O1 (model III)
- ค่าพลังงานการดูดซับในระบบ Rh/ CeO_2 (111) ที่ low Rh coverage จะมีค่าที่มากกว่าที่ high Rh coverage

4. อิทธิพลของโลหะทรานสิชันที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างบนพื้นผิว metal oxide และอิทธิพลของโครงสร้างบนพื้นผิว metal oxide ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติโลหะทรานสิชัน

- อันตรกิริยาของอะตอม Rh บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงของอะตอม Os ซึ่งโดยสังเกตได้จากการยกตัวขึ้นของอะตอม Os (ดังแสดงในรูปที่ 14) ซึ่งทำให้โอกาสที่อะตอม Os จะหลุดออกจากพื้นผิวมีมากขึ้น ส่งเสริมให้สถานะออกซิเดชันของ Ce เปลี่ยนจาก Ce^{4+} ไปเป็น Ce^{3+} ได้และในเวลาเดียวกันสถานะออกซิเดชันของ Rh มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้สมบัติการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น

จากข้อมูลที่ได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เพื่อเป็นความรู้พื้นฐานในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการอุตสาหกรรมได้

7. ภาคผนวก

Electron density difference

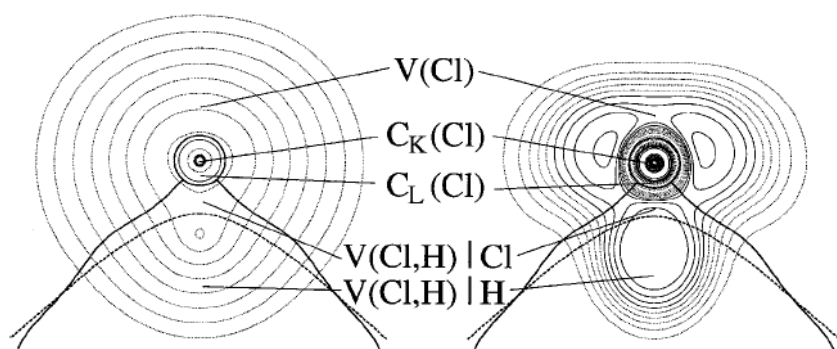
In order to identify bonding characters, correlated to interaction energies, the charge density redistributions for the Rh/CeO₂ system were calculated and illustrated as the quantity plotted, namely, “electron density difference”. The electron density difference is obtained from $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Rh/Ceria}}(\mathbf{r}) - [\rho_{\text{Rh-layer}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{Ceria-slab}}(\mathbf{r})]$, which is the electron redistribution occurring when an isolated Rh layer and an isolated CeO₂ slab combine to form the interface system.

Electron localization function (ELF)

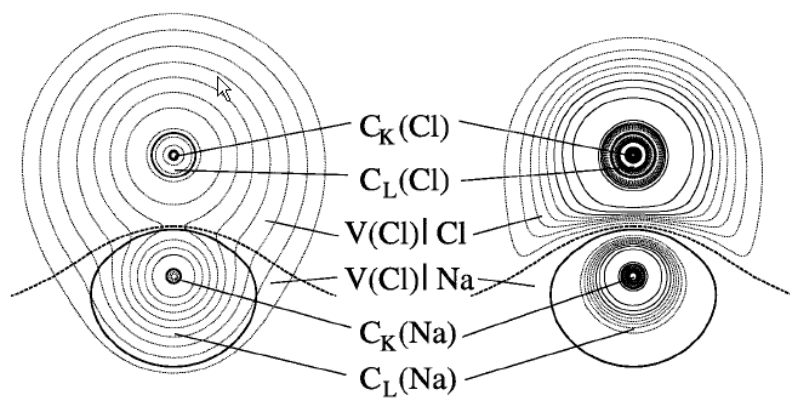
The electron localization function (ELF) is a useful tool to reveal chemical bonding behavior of molecules and solid. The ELF is defined by $\text{ELF}(\mathbf{r}) = [1 + (D_{\rho}/D_0)^2]^{-1}$ where D_{ρ} is the excess local kinetic energy due to Pauli repulsion and D_0 is the kinetic energy of a free-electron gas with density equal to $\rho(\mathbf{r})$. ELF has values between 0 and 1, where 1 corresponds to perfect localization. More details of ELF can be found elsewhere. ^[16,17].

Example for ELF

1. HCl → covalent interaction



2. NaCl → ionic interaction



- [1] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*; G. J. Hutchings, Imperial College Press, **2002**; Vol. 2.
- [2] S. Bernal, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Gatica, C. Larese, J. A. Perez Omil, J. M. Pintado, *Catal. Today* 50 (**1999**) 175.
- [3] G. S. Zafiris, R. J. Gorte, *J. Catal.* 139 (**1993**) 561.
- [4] A. Pfau, K. D. Schierbaum, W. Goepel, *Surf. Sci.* 331-333 (**1995**) 1479.
- [5] S. Imamura, T. Yamashita, R. Hamada, Y. Saito, Y. Nakao, N. Tsuda, C. Kaito, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 129 (**1998**) 249.
- [6] H.-L. Chen, S.-H. Liu, J.-J. Ho, *J. Phys. Chem. B* 110 (**2006**) 14816.
- [7] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (**1993**) 558.
- [8] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (**1996**) 11169.
- [9] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (**1994**) 17953.
- [10] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (**1999**) 1758.
- [11] M. Nolan, S.C. Parker, G.W. Watson, *Surface Science* 595 (**2005**) 223.
- [12] M. Nolan, S. Grigoleit, D.C. Sayle, S.C. Parker, G.W. Watson, *Surface Science* 576 (**2005**) 217.
- [13] D.A. Andersson, S.I. Simak, B. Johansson, I.A. Abrikosov, N.V. Skorodumova, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 75 (**2007**) 035109/1.
- [14] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: New York, **1990**.
- [15] Henkelman, G.; Arnaldsson, A.; Jonsson, H. *Comput. Mater. Sci.* 36 (**2006**) 354.
- [16] Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *Journal of Chemical Physics* 92 (**1990**) 5397.
- [17] Silvi, B.; Savin, A. *Nature (London, United Kingdom)* 371 (**1994**) 683.
- [18] Yang, Z.; Luo, G.; Lu, Z.; Woo, T. K.; Hermansson, K. *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (**2008**) 035210/1
- [19] Li, B.; Ezekoye, O.K.; Zhang, Q.; Chen, L.; Cui, P.; Graham, G.; Pan, X. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 82 (**2010**) 125422/1.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ

Somkiat Nokbin, Jumras Limtrakul, Christopher W.M. Castleton, Zongxian Yang and Kersti Hermansson, "*Rh on Ceria: DFT+U calculation*", In preparation.