

การดูดซับแก๊สขนาดเล็กบนคลัสเตอร์โลหะรองรับด้วยท่อนาโนคาร์บอน



นางสาวชาริณี แก้วขอนแก่น



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5471951223

ADSORPTION OF SMALL GASES ON CARBON NANOTUBE-SUPPORTED METAL
CLUSTERS

Miss Charinee Kaewkhonkaen



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

วาริณี แก้วขอนแก่น : การดูดซับแก๊สขนาดเล็กบนคลัสเตอร์โลหะรองรับด้วยท่อานาโนคาร์บอน. (ADSORPTION OF SMALL GASES ON CARBON NANOTUBE-SUPPORTED METAL CLUSTERS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์, 63 หน้า.

โครงสร้างของท่อานาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวแบบอาร์มแชร์ปลายปิดขนาด (3,3), (4,4) และ (5,5) และคลัสเตอร์โลหะแพทินัม (Pt_n , $n=1$ ถึง 4 อะตอม) ที่มีท่อานาโนคาร์บอนเป็นตัวรองรับ ได้รับการศึกษาโดยวิธี DFT/B3LYP เพื่อศึกษาความสามารถในการยึดของคลัสเตอร์โลหะแพทินัมบนท่อานาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ตำแหน่งต่าง ๆ บนอะตอมคาร์บอนของท่อานาโนคาร์บอน ศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนอะตอมแพทินัมของคลัสเตอร์โลหะแพทินัม สมบัติทางอุณหพลศาสตร์ และค่าคงที่สมดุลของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนอะตอมแพทินัมของคลัสเตอร์โลหะแพทินัมขนาด Pt_4 (Pt_4 อะตอม) ที่เกาะท่อานาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวแบบอาร์มแชร์ปลายปิดขนาด (3,3), (4,4) และ (5,5) อีกทั้งการดูดซับของแก๊สต่าง ๆ บนอะตอมแพทินัมของคลัสเตอร์โลหะแพทินัมขนาด Pt_4 ที่เกาะท่อานาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวแบบอาร์มแชร์ปลายปิดขนาด (3,3), (4,4) และ (5,5) ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเจน ไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ แอมโมเนีย ไนตรัสออกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และน้ำ พบว่าการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนจะเกิดดีที่สุดบนอะตอมแพทินัมของคลัสเตอร์โลหะแพทินัม Pt_4 ที่มีท่อานาโนคาร์บอนขนาด (3,3) เป็นตัวรองรับ แสดงพลังงานเอนทัลปีและพลังงานกิบส์อิสระมีค่าเท่ากับ -46.61 and -23.99 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ ศึกษาความสามารถในการยึดของคลัสเตอร์โลหะอื่น ๆ ในกลุ่มของกลุ่มโลหะแพทินัม ได้แก่ โลหะโรเดียม ออสเมียม รูทีเนียม เออร์เดียม พัลลาเดียม บนท่อานาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวแบบอาร์มแชร์ปลายปิด และพบว่าความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนอะตอมของคลัสเตอร์โลหะ $Os_4 > Ir_4 > Pd_4 > Ru_4 > Rh_4$ บนท่อานาโนคาร์บอนขนาด (3,3) และ (4,4) ซึ่งต่างจากการดูดซับบนท่อานาโนคาร์บอนขนาด (5,5) ที่ความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเรียงลำดับดังนี้ $Os_4 > Ir_4 > Rh_4 > Pd_4 > Ru_4/SWCNTs$

ภาควิชา เคมี
สาขาวิชา เคมี
ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อนิสิต อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

5471951223 : MAJOR CHEMISTRY

KEYWORDS: PLATINUM CLUSTERS / CLOSED-END CARBON NANOTUBES /
PLATINUM DECORATED ARMCHAIR SWCNTS / HYDROGEN ADSORPTION / DFT

CHARINEE KAEWKHONKAEN: ADSORPTION OF SMALL GASES ON CARBON NANOTUBE-SUPPORTED METAL CLUSTERS. ADVISOR: ASSOC. PROF. VITHAYA RUANGPORNVISUTI, Dr.rer.nat., 63 pp.

The structures of various lengths of closed-end armchair (3,3), (4,4) and (5,5) single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and their platinum-clusters (Pt_n, n=1 to 4 atom) decorated structures were obtained using DFT/B3LYP calculations. Binding abilities of Pt cluster on SWCNTs at various carbon adsorption sites were investigated. Hydrogen adsorptions onto platinum atom of Pt₄-decorated (3,3), (4,4) and (5,5)SWCNTs were studied and their adsorption energies are reported. The thermodynamic properties and equilibrium constants for hydrogen adsorptions on Pt₄-decorated (3,3), (4,4) and (5,5)SWCNTs are reported. The hydrogen adsorption on platinum atom of the Pt₄/(3,3)SWCNT was found to be the most preferred process of which enthalpy and free energy changes are -46.61 and -23.99 kcal/mol, respectively. The adsorption energies of CO, O₂, N₂, CO₂, N₂O, NO₂, SO₂, H₂O and NH₃ on platinum atom of the Pt₄-decorated (3,3), (4,4) and (5,5)SWCNTs were obtained. The hydrogen adsorption abilities on platinum group metals clusters are in same order on (3,3), (4,4)SWCNTs : Os₄> Ir₄> Pd₄> Ru₄> Rh₄ that are different from the hydrogen adsorptions on (5,5)SWCNT of which order: Os₄> Ir₄> Rh₄> Pd₄> Ru₄/SWCNTs.

Department: Chemistry

Field of Study: Chemistry

Academic Year: 2013

Student's Signature

CHARINEE

Advisor's Signature



ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deep appreciation to my advisor Assoc. Prof. Dr. Vithaya Ruangpornvisuti who gave me the valuable comments and spent the time helping me to achieve this study.

I would also like to thank all the committee Assist. Prof. Dr. Warinthorn Chavasiri, Assist. Prof. Viwat Vchirawongkwin and Dr. Banchob Wannoo who took the time to write and guide in with feedback.

I specially thank the members of my research group for their kind suggestion and friendship.

Finally, I would like to acknowledge to my family for their generous supporting and encouragement.



CONTENTS

	Page
THAI ABSTRACT	iv
ENGLISH ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF FIGURES	x
LIST OF TABLES	xiii
CHAPTER 1	1
INTRODUCTION	1
1.1 Background and literature reviews	1
1.2 Objective	4
CHAPTER 2	5
THEORETICAL BACKGROUND	5
2.1 The DFT method	5
2.1.1 The Kohn-Sham energy	5
2.1.1.1 Local Density Approximation	7
2.1.1.2 Generalized Gradient Approximation	8
2.1.1.3 Hybrid Density Functional Methods	9
2.2 Gaussian basis sets	9
2.2.1 Minimal basis set	9
2.2.1.1 Slater type orbital (STO)	10
2.2.1.2 Gaussian type orbital (GTO)	10
2.2.2 Extended basis sets	11
2.2.2.1 Double-Zeta, Triple-Zeta, Quadruple-Zeta	11
2.2.2.2 Split-Valence	12
2.2.2.3 Polarized Sets	12
2.2.2.4 Diffuse Sets	13
2.2.2.5 Effective core potentials	13



1089242966

	Page
2.3 The chemical indices	13
2.3.1 Electronic chemical potential	14
2.3.2 Mulliken electronegativity.....	15
2.3.3 Chemical hardness	15
2.3.4 Electrophilicity.....	16
2.3.5 Dipole moment.....	16
2.4 Thermodynamic properties	16
2.4.1 Enthalpies and Gibbs free energies of reaction.....	17
2.4.2 Rate of reaction.....	18
CHAPTER 3.....	19
DETAIL OF CALCULATIONS.....	19
3.1 Computational method.....	19
3.2 Definitions of reaction terms	19
3.2.1 Binding of PGMs cluster on SWCNTs.....	19
3.2.2 Adsorption of small gases on PGM _n /SWCNTs	21
3.2.3 Thermodynamic quantities.....	21
CHAPTER 4.....	22
RESULTS AND DISCUSSION.....	22
4.1 Binding of single platinum atom on SWCNTs	22
4.2 Hydrogen adsorption on single platinum atom decorated SWCNTs	26
4.3 Binding of platinum cluster (n=2 to 4) on SWCNTs.....	29
4.4 Hydrogen adsorption on platinum cluster decorated SWCNTs	33
4.5 Small gas adsorption on Pt ₄ cluster- decorated SWCNTs	36
4.6 Binding of PGMs clusters on SWCNTs and their hydrogen adsorption.	42
CHAPTER 5.....	51
CONCLUSION	51
REFERENCES	52



	Page
APPENDICES.....	57
VITA.....	63



LIST OF FIGURES

Figure 1.1 Molecular models of SWCNTs exhibiting different chiralities: (a) armchair (n,n), (b) zigzag (n,0) and (c) chiral (n,m) conformations. Top and bottom views inside and outside-wall of CNTs.....	1
Figure 3.1 The B3LYP/6-31G(d)-optimized structures of closed-end (a) (3,3), (b) (4,4) and (c) (5,5) armchair SWCNTs and labeling of their C-C bonds which are binding positions of metal atom. Top and bottom are top and side views.	20
Figure 4.1 The B3LYP/GEN-optimized structures of Pt-decorated on closed-end (3,3) armchair SWCNT of which C-C bonds are defined as types (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 and (h) 8.	22
Figure 4.2 The B3LYP/GEN-optimized structures of Pt-decorated on closed-end (4,4) armchair SWCNT of which C-C bonds are defined as types (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6 and (g) 7.....	23
Figure 4.3 The B3LYP/GEN-optimized structures of Pt-decorated on closed-end (5,5) armchair SWCNT of which C-C bonds are defined as types (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6 and (g) 7.....	23
Figure 4.4 Plot between binding energies of single platinum atom on (3,3), (4,4) and (5,5) armchair SWCNTs against their diameters (d). Polynomial fitted equation is shown on top.....	25
Figure 4.5 The B3LYP/GEN-optimized structures of adsorption configurations of H ₂ on Pt atom in the Pt-decorated closed-end (3,3) armchair SWCNTs on C-C types (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 and (h) 8. Their bond distances are in Å.....	28
Figure 4.6 The B3LYP/GEN-optimized structures of adsorption configurations of H ₂ on Pt atom in the Pt-decorated closed-end (4,4) armchair SWCNTs on C-C types (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6 and (g) 7. Their bond distances are in Å.....	28
Figure 4.7 The B3LYP/GEN-optimized structures of adsorption configurations of H ₂ on Pt atom in the Pt-decorated closed-end (5,5) armchair SWCNTs on C-C types (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6 and (g) 7. Their bond distances are in Å.....	29
Figure 4.8 The B3LYP/GEN-optimized structures of adsorption configurations of H ₂ adsorbed on Pt atom of the Pt cluster-decorated (3,3)SWCNTs whose Pt cluster are	



(a) Pt ₂ , (b) Pt ₃ and (c) Pt ₄ . Top images are their bare Pt _n /SWCNTs structures. Their bond distances are in Å.....	30
Figure 4.9 The B3LYP/GEN-optimized structures of adsorption configurations of H ₂ adsorbed on Pt atom of the Pt cluster-decorated (4,4)SWCNTs whose Pt cluster are (a) Pt ₂ , (b) Pt ₃ and (c) Pt ₄ . Top images are their bare Pt _n /SWCNTs structures. Their bond distances are in Å.....	31
Figure 4.10 The B3LYP/GEN-optimized structures of adsorption configurations of H ₂ adsorbed on Pt atom of the Pt cluster-decorated (5,5)SWCNTs whose Pt cluster are (a) Pt ₂ , (b) Pt ₃ and (c) Pt ₄ . Top images are their bare Pt _n /SWCNTs structures. Their bond distances are in Å.....	32
Figure 4.11 Adsorption configurations of CO adsorbed on Pt atom of the Pt ₄ cluster-decorated closed-end as (a) (3,3), (b) (4,4) and (c) (5,5) armchair SWCNTs. Their bond distances are in Å.....	38
Figure 4.12 Adsorption configurations of O ₂ adsorbed on Pt atom of the Pt ₄ cluster-decorated closed-end as (a) (3,3), (b) (4,4) and (c) (5,5) armchair SWCNTs. Their bond distances are in Å.....	38
Figure 4.13 Adsorption configurations of N ₂ adsorbed on Pt atom of the Pt ₄ cluster-decorated closed-end as (a) (3,3), (b) (4,4) and (c) (5,5) armchair SWCNTs. Their bond distances are in Å.....	39
Figure 4.14 Adsorption configurations of CO ₂ adsorbed on Pt atom of the Pt ₄ cluster-decorated closed-end as (a) (3,3), (b) (4,4) and (c) (5,5) armchair SWCNTs. Their bond distances are in Å.....	39
Figure 4.15 Adsorption configurations of N ₂ O adsorbed on Pt atom of the Pt ₄ cluster-decorated closed-end as (a) (3,3), (b) (4,4) and (c) (5,5) armchair SWCNTs. Their bond distances are in Å.....	40
Figure 4.16 Adsorption configurations of SO ₂ adsorbed on Pt atom of the Pt ₄ cluster-decorated closed-end as (a) (3,3), (b) (4,4) and (c) (5,5) armchair SWCNTs. Their bond distances are in Å.....	40
Figure 4.17 Adsorption configurations of H ₂ O adsorbed on Pt atom of the Pt ₄ cluster-decorated closed-end as (a) (3,3), (b) (4,4) and (c) (5,5) armchair SWCNTs. Their bond distances are in Å.....	41



Figure 4.18 Adsorption configurations of NO_2 adsorbed on Pt atom of the Pt_4 cluster-decorated closed-end as (a) (3,3), (b) (4,4) and (c) (5,5) armchair SWCNTs. Their bond distances are in Å.....	41
Figure 4.19 Adsorption configurations of NH_3 adsorbed on Pt atom of the Pt_4 cluster-decorated closed-end as (a) (3,3), (b) (4,4) and (c) (5,5) armchair SWCNTs. Their bond distances are in Å.....	42
Figure 4.20 The B3LYP/GEN-optimized structures of closed-end (3,3) armchair SWCNT decorated (a) Ru_4 , (b) Rh_4 , (c) Pd_4 , (d) Os_4 , (e) Ir_4 -doped SWCNTs.....	44
Figure 4.21 The B3LYP/GEN-optimized structures of closed-end (4,4) armchair SWCNT decorated (a) Ru_4 , (b) Rh_4 , (c) Pd_4 , (d) Os_4 , (e) Ir_4 -doped SWCNTs.....	45
Figure 4.22 The B3LYP/GEN-optimized structures of closed-end (5,5) armchair SWCNT decorated (a) Ru_4 , (b) Rh_4 , (c) Pd_4 , (d) Os_4 , (e) Ir_4 -doped SWCNTs.....	46
Figure 4.23 The B3LYP/GEN-optimized structures of adsorption configurations of H_2 adsorbed on metal atom of (a) Ru_4 , (b) Rh_4 , (c) Pd_4 , (d) Os_4 , (e) Ir_4 -doped of closed-end (3,3)SWCNTs.....	49
Figure 4.24 The B3LYP/GEN-optimized structures of adsorption configurations of H_2 adsorbed on metal atom of (a) Ru_4 , (b) Rh_4 , (c) Pd_4 , (d) Os_4 , (e) Ir_4 -doped of closed-end (4,4)SWCNTs.....	49
Figure 4.25 The B3LYP/GEN-optimized structures of adsorption configurations of H_2 adsorbed on metal atom of (a) Ru_4 , (b) Rh_4 , (c) Pd_4 , (d) Os_4 , (e) Ir_4 -doped of closed-end (5,5)SWCNTs.....	50



LIST OF TABLES

Table 4. 1 Binding energies of platinum atom adsorbed on sidewall of various sizes of closed-end SWCNTs and relative energies of their binding structures.....	24
Table 4.2 Adsorption energies of H ₂ to Pt atom(s) decorated on closed-end SWCNTs.	27
Table 4. 3 Binding energies of platinum clusters adsorbed on sidewall of various sizes of closed-end SWCNTs.	33
Table 4.4 Hydrogen adsorptions on platinum atom of platinum clusters-decorated closed-end SWCNTs.	35
Table 4.5 Energetics, thermodynamic quantities and equilibrium constants of H ₂ adsorbed to Pt on Pt ₄ decorated armchair closed-end SWCNTs.	36
Table 4.6 Adsorption energies of small gases on Pt ₄ cluster decorated on various size close-ended SWCNTs.....	37
Table 4.7 Binding energies of PGMs clusters adsorbed on various sizes of close-ended SWCNTs.....	43
Table 4.8 Adsorption energies of H ₂ on metals cluster of various sizes close-ended SWCNTs.....	48



1099242966