



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ From Sunlight to Hydrogen: An integration of solar thermal technology in chemical looping water-splitting using nano-sized oxygen carriers

โดย ผศ.ดร. อุณาโลม เวทย์วัฒนะ ฮาร์ทลี

ธันวาคม 2560

สัญญาเลขที่ TRG5880059

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ From Sunlight to Hydrogen: An integration of solar thermal technology in chemical looping water-splitting using nano-sized oxygen carriers

ผศ.ดร. อุณาโลม เวทย์วัฒนะ ฮาร์ทลี  
บัณฑิตวิทยาลัยวิศวกรรมศาสตร์นานาชาติสิรินธร ไทย-เยอรมัน

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย  
สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

รหัสโครงการ : TRG5880059  
ชื่อโครงการ : การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำโดยผ่านกระบวนการเทอร์โมเคมีคอล  
ไซเคลบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ชนิดนาโน  
ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร. อุณาโลม เวทย์วัฒนะ ฮาร์ทลี  
บัณฑิตวิทยาลัยวิศวกรรมศาสตร์นานาชาติสิรินธร ไทย-เยอรมัน  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ  
E-mail Address: unalome.w.cpe@tggs-bangkok.org  
ระยะเวลาโครงการ: 1 กรกฎาคม 2558 – 30 มิถุนายน 2560

---

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำด้วยปฏิกิริยาเทอร์โมเคมีคอลไซเคล โดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  และ  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ถูกเตรียมด้วยวิธี Sol-gel method จากการทดลอง พบว่า อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  มีค่าการเกิดก๊าซไฮโดรเจนเฉลี่ย ( $1691.51 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ ) มากที่สุด รองลงมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $1283.22 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ ) และสุดท้ายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  ( $687.46 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ ) แต่ที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส ตัวเร่ง  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  และ  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  แสดงค่าการเกิดออกซิเจนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  ด้านความเสถียรของโครงสร้างผลึกตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  และ  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  ภายหลังการทดสอบปฏิกิริยา มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก ซึ่งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกอาจเกิดจากการแลกเปลี่ยนออกซิเจนภายในโครงสร้าง ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  จะให้ผลดีที่สุดในแง่ของความเสถียรภายในโครงสร้าง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  และ  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  จะให้ผลดีที่สุดในแง่ของค่าการเกิดก๊าซไฮโดรเจน

คำหลัก: การผลิตก๊าซไฮโดรเจน, เทอร์โมเคมีคอลไซเคล, โลหะออกไซด์

**Project Code :** TRG5880059  
**Project Title :** From Sunlight to Hydrogen: An integration of solar thermal technology in chemical looping water-splitting using nano-sized oxygen carriers  
**Investigator :** Asst. Prof. Dr. Unalome Wetwatana Hartley  
King Mongkut's University of Technology North Bangkok  
**E-mail Address :** unalome.w.cpe@tggs-bangkok.org  
**Project Period :** July 1, 2015 – June 30, 2017

---

### Abstract

This work studied hydrogen gas production from water through thermochemical cycles in the presence of 3 different metal oxide catalysts which are  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  and  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$ . The metal oxides were prepared using sol-gel method. From experimental result,  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  showed the high  $\text{H}_2$  production rate ( $1691.51 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ ) at  $900^\circ\text{C}$ . Secondary is a  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $1283.22 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ ) and the last is a  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  ( $687.46 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ ). The temperature at  $500$  and  $700^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  and  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  are showing the  $\text{H}_2$  production rate than  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ . The crystalline structures of  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  and  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  after the reaction were change and  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  was not change. The crystal structure change may be due to the oxygen exchange within the structure. The  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$ , it gives the best results in terms of structural stability. The  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  and  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  gives the best results in terms of  $\text{H}_2$  production rate.

**Keywords:** Hydrogen gas production, Thermochemical cycles, Metal Oxides

## สารบัญ

|                                                                                  | หน้า |
|----------------------------------------------------------------------------------|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย                                                                  | 1    |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ                                                               | 2    |
| บทสรุปผู้บริหาร                                                                  | 4    |
| วัตถุประสงค์ของโครงการ                                                           | 5    |
| ระเบียบวิธีวิจัย                                                                 | 5    |
| งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง                                                            | 5    |
| งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเทคโนโลยีการผลิตก๊าซไฮโดรเจน                             | 5    |
| วัฏจักรเคมีความร้อนสองขั้นตอน (Two-step thermochemical cycle)                    | 6    |
| งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวออกซ์ของวัฏจักรเคมีความร้อน           | 7    |
| (Redox Pair Catalyst for Thermochemical Cycle)                                   |      |
| วิธีพื้นฐานที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา                                     | 10   |
| การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (Characterization) | 16   |
| การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ใช้ในการทดลอง                             | 19   |
| การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงอนุภาค (Characterization)                              | 21   |
| การออกแบบและติดตั้งระบบที่ใช้สำหรับการทดลอง                                      | 22   |
| ผลการดำเนินงานของโครงการ                                                         | 27   |
| ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะ (Characterization)                                         | 27   |
| ผลการทดสอบปฏิกิริยาเบื้องต้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Packed-bed reactor)      | 32   |
| สรุปและอภิปรายผล                                                                 | 39   |
| เอกสารอ้างอิง                                                                    | 39   |
| ภาคผนวก                                                                          | 41   |

## 2. บทสรุปผู้บริหาร (Executive summary)

งานวิจัยนี้เป็นการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้ประโยชน์จากน้ำ เพื่อช่วยในการส่งเสริมการผลิตพลังงานทดแทนที่สามารถหมุนเวียนได้ และยังเป็นเทคโนโลยีที่สะอาด ช่วยลดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม โดยก๊าซไฮโดรเจนสามารถใช้ประโยชน์ได้หลายทาง เช่น ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตแอมโมเนีย สารตั้งต้นในกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยเซลล์เชื้อเพลิง และกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพสังเคราะห์ (Bio-Hydrogenated Diesel, BHD) เป็นต้น

งานวิจัยนี้เป็นการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ โครงสร้าง เพอร์ร็อกไซด์ 3 โครงสร้าง ได้แก่  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  และ  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการแตกตัวของน้ำโดยผ่านกระบวนการเทอร์โมเคมีคอลไฮโดรไลซิส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมขึ้นโดยใช้วิธี โซลเจล (Sol-gel method) ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  มีค่าการเกิดก๊าซไฮโดรเจนเฉลี่ย ( $1691.51 \text{ } \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ ) มากที่สุด รองลงมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $1283.22 \text{ } \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ ) และสุดท้ายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  ( $687.46 \text{ } \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ ) แต่ที่อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส ตัวเร่ง  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  และ  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  ให้ค่าการเกิดก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  สำหรับในด้านความเสถียรของโครงสร้างผลึกตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  และ  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  ภายหลังการทดสอบปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFe}_{0.975}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  จะให้ผลดีที่สุดในแง่ของความเสถียรภายในโครงสร้าง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  จะให้ผลดีที่สุดในแง่ของค่าการเกิดก๊าซไฮโดรเจน

### 3. วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษากระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำและความร้อนจากดวงอาทิตย์ โดยผ่านกระบวนการ water splitting และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ โลหะออกไซด์ (Metal oxide material) บนเตาปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Packed bed reactor)
2. พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด โลหะออกไซด์ ที่เหมาะสมต่อกระบวนการผลิตไฮโดรเจน โดยผ่านกระบวนการ water splitting บนเตาปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Packed bed reactor)
3. ศึกษาผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงของธาตุโลหะและ ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) ที่มีผลต่อ ความจุของออกซิเจน (Oxygen Storage Capacity: OSC)

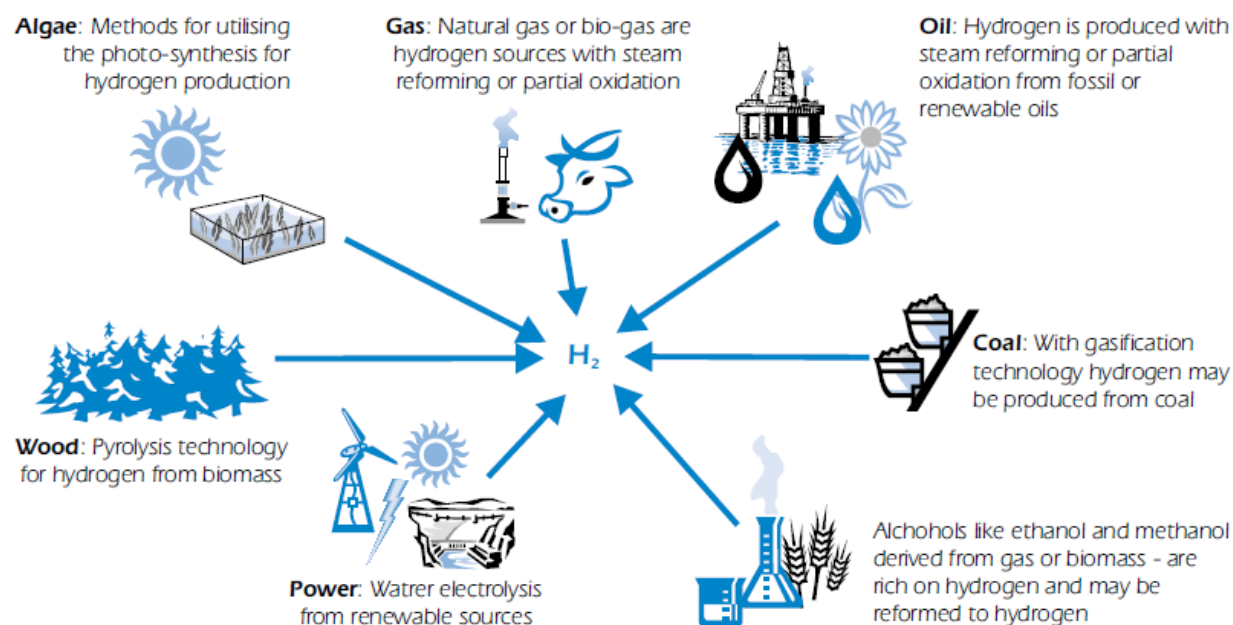
### 4. ระเบียบวิธีวิจัย

ระเบียบวิธีวิจัยในรายงานฉบับสมบูรณ์เป็นไปตามแผนและขั้นตอนที่วางไว้ซึ่งประกอบไปด้วย 4.1) การศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่มีมาก่อนหน้า, 4.2) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง, 4.3) การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงอนุภาค (Characterization), 4.4) การออกแบบและติดตั้งระบบที่ใช้สำหรับการทดลองรวมถึงการทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Packed-bed reactor)

#### 4.1) งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

##### 4.1.1) งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเทคโนโลยีการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

พลังงานจากก๊าซไฮโดรเจนจัดเป็นพลังงานทดแทนประเภทหนึ่งซึ่งมีความน่าสนใจ เนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานสะอาด สามารถช่วยลดการปล่อยก๊าซเรือนกระจก ซึ่งจะสามารถช่วยในการลดสภาวะโลกร้อนได้ อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพและคุณภาพที่สามารถใช้ทดแทนพลังงานเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียมได้ [1] โดยก๊าซไฮโดรเจนสามารถนำไปใช้เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการผลิตแอมโมเนีย สารตั้งต้นในกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น ก๊าซไฮโดรเจนเป็นแหล่งพลังงานที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอันเนื่องมาจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนคือ น้ำ ซึ่งกระบวนการในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสามารถผลิตได้หลากหลายวิธี (แสดงดังรูปที่ 1) ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อนของน้ำ (Thermal decomposition of water) กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) กระบวนการอิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis) กระบวนการทางชีวเคมี เช่น กระบวนการหมัก (Fermentation process) เป็นต้น ปัจจุบันเทคโนโลยีที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนที่นิยมใช้มากที่สุดได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ คิดเป็น 95 เปอร์เซ็นต์ ของการผลิตก๊าซไฮโดรเจนทั้งหมด แต่สารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตมีองค์ประกอบของคาร์บอน ซึ่งผลผลิตที่ได้จากกระบวนการจะส่งผลให้เกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม [2], [3] ทำให้วัฏจักรเคมีความร้อน (Thermochemical cycle) เป็นหนึ่งในวิธีที่น่าสนใจแม้ว่าปัจจุบันยังมีการพัฒนาไม่เต็มที่ เนื่องจากในวิธีนี้ใช้ความเข้มของแสงอาทิตย์เป็นแหล่งให้พลังงานความร้อนและน้ำเป็นสารตั้งต้นเพื่อให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์ ดังนั้นการสังเคราะห์ก๊าซไฮโดรเจนโดยตรงผ่านกระบวนการความร้อนเคมีจากการแตกโมเลกุลของน้ำจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ



รูปที่ 1 แหล่งวัตถุดิบและกระบวนการผลิตไฮโดรเจน [4]

### วัฏจักรเคมีความร้อนสองขั้นตอน (Two-step thermochemical cycle)

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการความร้อนเคมีโดยการแตกโมเลกุลของน้ำ (Thermochemical water splitting process) เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ที่เกี่ยวข้องกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (Metal oxide) ซึ่งในกระบวนการจะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน [5] ดังนี้

**ขั้นตอนที่ 1:** เป็นกระบวนการดึงออกซิเจนออกจากโมเลกุลของโลหะออกไซด์หรือกระบวนการรีดิวซ์ (Reduction step) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน (Endothermic reaction) ดังนั้นจะใช้อุณหภูมิสูงในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ โดยปฏิกิริยาจะแสดงในสมการที่ (1)



**ขั้นตอนที่ 2:** เป็นกระบวนการออกซิเดชัน (Oxidation step) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ที่ถูกรีดิวซ์ในขั้นตอนที่ 1 กับออกซิเจน จากโมเลกุลของน้ำ เพื่อผลิตเป็นก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้ปฏิกิริยาการแยกโมเลกุลของน้ำ (Water-splitting reaction) ซึ่งในขั้นตอนนี้จะใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าขั้นตอนที่ 1 เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน (Exothermic reaction) ขั้นตอนนี้เป็นไปตามสมการที่ (2)



แนวคิดที่ใช้ของวัฏจักรความร้อนสองขั้นตอนได้ถูกนำมาศึกษาวิจัยอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนที่บริสุทธิ์ โดย Christos Agrafiotis, Alexandra Zygogianni, and Chrysoula Pagkoura (2013) [6] ได้ทำการศึกษากกระบวนการผลิตไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $NiFe_2O_4$  ผ่านวัฏจักรความร้อนสองขั้นตอน ในกระบวนการรีดิวซ์จะใช้อุณหภูมิระหว่าง 1,250 - 1,400 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะที่ปราศจากไนโตรเจน และใช้อุณหภูมิระหว่าง 700 - 1,100 องศาเซลเซียส ในกระบวนการออกซิเดชัน เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน จากการศึกษาพบว่า ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะแปรผันตามอุณหภูมิของขั้นตอนออกซิเดชัน กล่าวคือ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของขั้นตอนออกซิเดชัน ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย (ใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์เท่ากันที่ 1,400 องศาเซลเซียส) และที่อุณหภูมิรีดิวซ์ 1,400 องศาเซลเซียส และ อุณหภูมิออกซิเดชัน 1,100 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของไอน้ำ เท่ากับ 32% จะให้ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมากที่สุด 0.140 มิลลิโมลต่อกรัม  $NiFe_2O_4$

H. Kaneko และคณะ [7] ศึกษาประสิทธิภาพของ  $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$  ( $M = \text{Mn, Fe, Ni, Cu}$ ) ที่มีผลต่อวัฏจักรความร้อนสองขั้นตอน โดยใช้อุณหภูมิรีดิวซ์ เท่ากับ 1,573 - 1,773 เคลวิน และอุณหภูมิออกซิเดชัน เท่ากับ 1,273 K พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อุณหภูมิรีดิวซ์น้อยที่สุด (1,673 เคลวิน) และให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมากที่สุด (3.832  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) ดังนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  มาทดสอบเสถียรภาพโดยการทดสอบซ้ำ ที่อุณหภูมิรีดิวซ์ เท่ากับ 1,673 เคลวิน และอุณหภูมิออกซิเดชัน 1,273 เคลวิน พบว่า โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดสอบมีเสถียรภาพดีเนื่องจากไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง และปริมาณของออกซิเจนที่ถูกรีดิวซ์เฉลี่ย เท่ากับ 1.33  $\text{cm}^3/\text{g}$  และค่าก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นเฉลี่ย เท่ากับ 2.26  $\text{cm}^3/\text{g}$

จากงานวิจัยข้างต้นจะพบว่า วัฏจักรความร้อนสองขั้นตอนจะขึ้นอยู่กับความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้และ สภาวะที่เหมาะสมของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเน้นการศึกษาปรับปรุงและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา การหาสภาวะในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ให้มีประสิทธิภาพในกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำผ่านกระบวนการความร้อนสองขั้นตอน ดังนั้นจึงขอสรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

#### **4.1.2) งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาคู่รีดอกซ์ของวัฏจักรเคมีความร้อน (Redox Pair Catalyst for Thermochemical Cycle)**

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับวัฏจักรเคมีความร้อนโดยทั่วไปจะแบ่งออกเป็น 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถระเหยได้ (Volatile) และ 2) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ระเหย (Non-volatile) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Volatile จะให้ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนออกซิเจน (Oxygen storage capacity: OSC) สูงกว่าประเภท Non-volatile ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Volatile มีประสิทธิภาพในการผลิตผลิตภัณฑ์ได้ดีกว่า แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาแล้วจะเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นแก๊ส (ดังแสดงในตารางที่ 1) ทำให้ต้องมีระบบสำหรับแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ (Quenched Process) เพื่อให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ยิ่งขึ้น

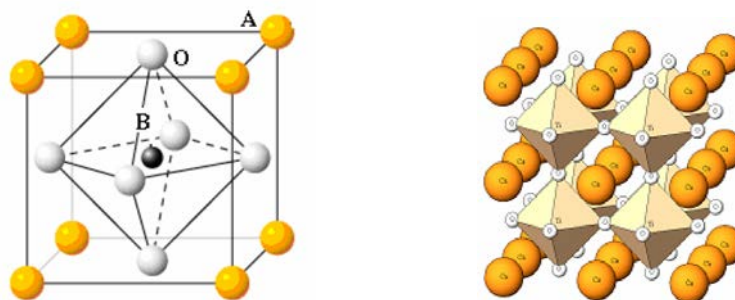
ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Non-volatile สามารถแบ่งออกได้อีก 2 ชนิด ได้แก่ 1) Stoichiometric และ 2) Non-stoichiometric ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองประเภทนี้จะแตกต่างกันตรงที่โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังกระบวนการรีดิวซ์ ดังแสดงในตารางที่ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Stoichiometric จะมีค่า OSC ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Non-stoichiometric แต่ความเสถียร (Stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยาดำ ดังนั้นประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจ คือ Non-volatile (Non-stoichiometric)

ตารางที่ 1 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับวัฏจักรความร้อนเคมี [8]

| Category                             | Cycle Name  | Simplified reduction reaction                                                                                                                                                                                              | Advantage                    | Disadvantage          |
|--------------------------------------|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| Volatile                             | Zinc oxide  | $\text{ZnO(s)} \rightarrow \text{Zn(g)}$                                                                                                                                                                                   | High OSC and production rate | Add. Quenched process |
|                                      | Tin oxide   | $\text{SnO}_2 \text{ (s)} \rightarrow \text{SnO (g)}$                                                                                                                                                                      |                              |                       |
| Non-volatile<br>(Stoichiometric)     | Iron oxide  | $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$                                                                                                                                                                             | Pure product and             | Poor stability        |
|                                      | Ferrite     | $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 \rightarrow x\text{MO} + (3-x) \text{FeO}$                                                                                                                                            | High OSC than                |                       |
|                                      | Hercynite   | $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3 \text{FeAl}_2\text{O}_4$<br>$\text{M}_x\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow (3-x) \text{FeAl}_2\text{O}_4 + x\text{MAl}_2\text{O}_4$ | Non-stoichiometric           |                       |
| Non-volatile<br>(Non-stoichiometric) | Ceria       | $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{CeO}_{2-\delta}$                                                                                                                                                                           | High stability,              | -                     |
|                                      | Doped ceria | $\text{M}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2 \rightarrow \text{M}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$                                                                                                                             | Pure product, and            |                       |
|                                      | Perovskite  | $\text{ABO}_3 \rightarrow \text{ABO}_{3-\delta}$                                                                                                                                                                           | low reduction temperature    |                       |

### ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ Perovskite

โครงสร้างผลึกแบบ perovskite เป็นโครงสร้างที่พบมากในสารประกอบที่มีสูตรทางเคมีแบบ  $\text{ABO}_3$  ที่มี A เป็นโลหะประเภท alkaline earth และ rare-earth ส่วน B เป็นโลหะประเภท transition ลักษณะโครงสร้างอุดมคติของ perovskite จะอยู่ในรูปแบบ cubic ดังแสดงในรูปที่ 2 ในหนึ่งหน่วยเซลล์โครงสร้างของ perovskite เกิดจากแคโทไอออนของโลหะจัดเรียงตัวกันคู่กับแอนไอออนของออกซิเจน โดยมีแคโทไอออนขนาดเล็กแทรกอยู่ระหว่างช่องว่าง [9]



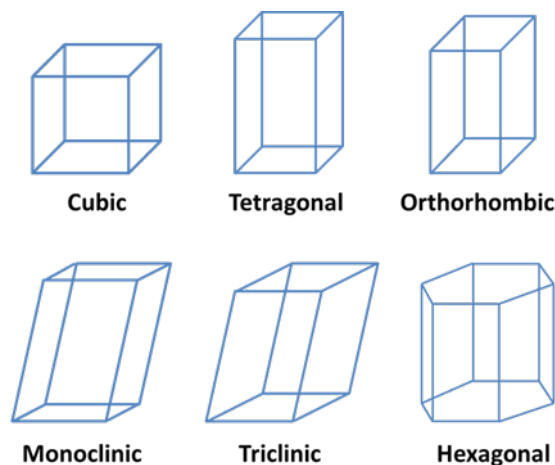
รูปที่ 2 โครงสร้างอุดมคติของโครงสร้างผลึก Perovskite [10]

รูปแบบทางอุดมคติของโครงสร้าง perovskite เกิดขึ้นสำหรับสารประกอบบางชนิดเท่านั้น เนื่องจากขนาดของไอออนระหว่าง A-site และ B-site ที่ต่างกันอาจทำให้โครงสร้างเกิดการเบี่ยงเบนไปจากเดิม (Distorted structure) ซึ่งจะพิจารณาได้จากค่า Tolerance Factor (t) ดังสมการที่ 1

$$t = \frac{r_{A-X}}{\sqrt{2}r_{B-X}} = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

เมื่อ  $r_A$ ,  $r_B$ , และ  $r_X$  คือ รัศมีของไอออนิกของไอออน A, B และ X ตามลำดับ

โครงสร้าง perovskite จะเป็นแบบลูกบาศก์ เมื่อค่า  $t = 1$  แต่ถ้า  $t > 1$  หรือ  $t < 1$  โครงสร้างจะถูกเบี่ยงเบนไปจากโครงสร้างเดิม [11] โดยอาจมีโครงสร้างแบบ ไตรคลินิก (triclinic) เตตระโกนอล (tetragonal) ออโรรมบิค (orthorhombic) โมโนคลินิก (monoclinic) หรือ เฮกซะโกนอล (hexagonal) [11] ดังแสดงในรูปที่ 3

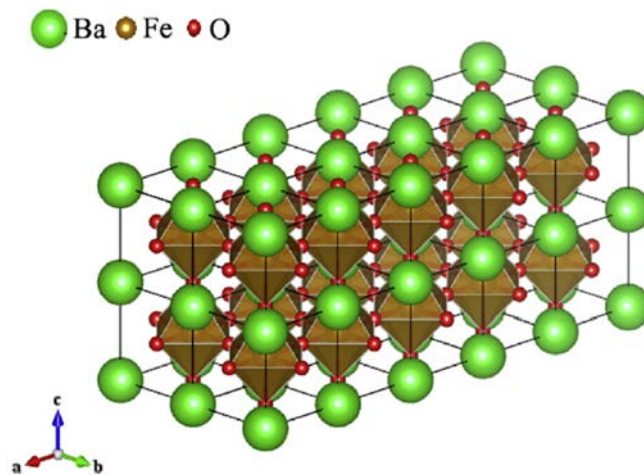


**รูปที่ 3** โครงสร้างที่เป็นไปได้ของ perovskite

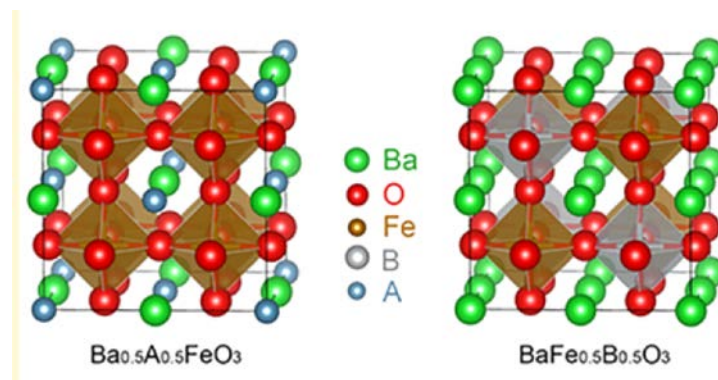
- ตัวเร่งปฏิกิริยา perovskite โครงสร้าง  $\text{BaFeO}_3$

โครงสร้าง  $\text{BaFeO}_3$  (BF) เป็นหนึ่งในสารกลุ่ม perovskite และเป็นอีกหนึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจเนื่องจาก BF มีโครงสร้างที่เสถียรกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา perovskite ที่มีองค์ประกอบของธาตุโคบอลต์ (Co-base perovskite type) เช่น  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ,  $\text{BaCoO}_{3\delta}$  เป็นต้น แต่เมื่อเปรียบเทียบค่าการซึมผ่านของออกซิเจน (Oxygen permeation flux) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Co มีค่าการซึมผ่านมากกว่า BF [12] เนื่องจากในโครงสร้างจะมีแรงพันธะระหว่าง Co-O ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนออกซิเจนได้ดีกว่า แต่เมื่อระยะเวลาผ่านไปจะพบธาตุ Co อยู่บริเวณหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา [13] ดังนั้น BF จึงถูกนำมาทำการทดสอบและพัฒนาเพิ่มขึ้น

หลักการในการเลือกใช้ธาตุในสารประกอบ perovskite ได้ถูกนำเสนอโดย Ezbiri และ Michalsky และคณะ [14], [15] โดยใช้วิธีการคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic structure calculations) และการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์ (Thermogravimetric analysis) นอกจากนี้ โครงสร้าง BF ได้ถูกนำมาศึกษาการแทนที่ใน A-site และ B-site เพื่อพัฒนาคุณสมบัติต่างๆ ด้วยวิธี Density Functional Theory Calculation โดยทำการแทนที่ A-site ด้วยธาตุโลหะ Na, K, Rb, Ca, Sr, Y, La และ Pb และ B-site จะถูกแทนที่ด้วย Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ag, In และ Ce ซึ่งจากการศึกษาพบว่า เมื่อแทนที่ A-site ด้วย Mg, Rb, และ Y โครงสร้างที่ได้จากการแทนที่มีเสถียรภาพน้อยกว่าเมื่อเทียบกับโครงสร้างเดิม ส่วนการแทนที่ของ Na, K, Ca, Sr และ Pb นั้นจะช่วยลดพลังงานการสร้างตำแหน่งว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancy formation energy) ลง การแทนที่ด้วย La จะได้โครงสร้างที่มีความเสถียรที่สุด เนื่องจากพลังงานในการสร้างตำแหน่งว่างสูงและมีอุปสรรคการเคลื่อนย้ายของออกซิเจนน้อย เมื่อแทนที่ Mn, Co, Cr และ V ลงใน B-site จะพบว่าโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นไม่เสถียรเป็นรูปร่าง cubic แต่ Sc, Y, และ In มีความโน้มเอียงที่จะมีโครงสร้างผลึกเป็นรูป cubic ทางด้านของพลังงานการสร้างตำแหน่งว่างของโครงสร้างจะลดลงเมื่อถูกแทนที่ด้วย Ni, Cu, Zn และ Ag และเพิ่มขึ้นเมื่อแทนที่ด้วย Y, Zr, Zb และ Ce [16], [17]



รูปที่ 4 โครงสร้างผลึกแบบ คิวบิก (Cubic structure) ของ  $\text{BaFeO}_{3.8}$  [13]



รูปที่ 5 โครงสร้างผลึกแบบ คิวบิก (Cubic structure) ของ  $\text{BaFeO}_{3.8}$  ที่ถูกแทนที่ตำแหน่ง A-site และ B-site [17]

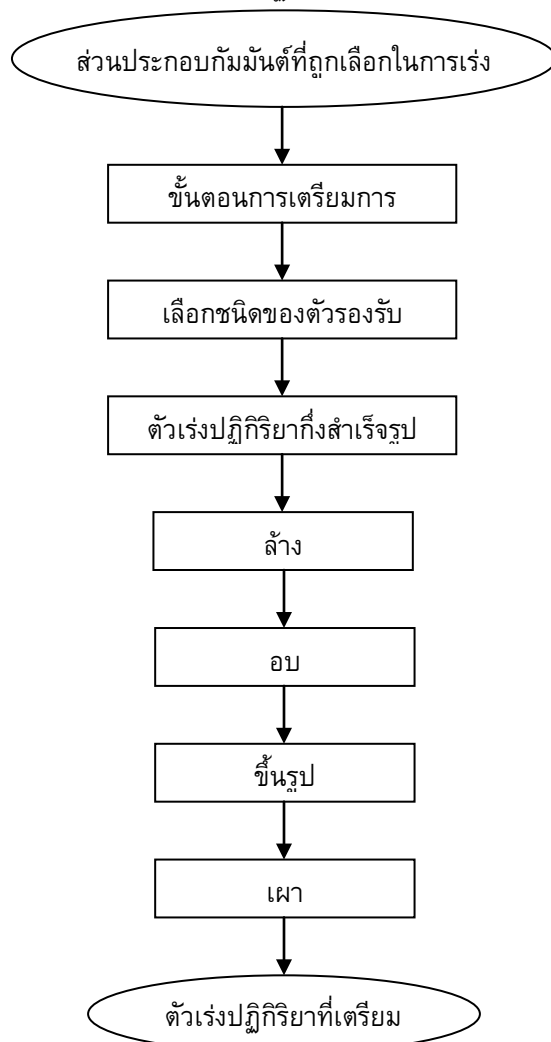
#### 4.1.3) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (18-19)

##### วิธีพื้นฐานที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปแสดงดังรูปที่ 6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งชนิดต่างๆ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมักจะประกอบด้วยสารกัมมันต์หลักที่สามารถเร่งปฏิกิริยา และในบางกรณีอาจมีการเติมตัวส่งเสริม (Promoter) เนื่องจากการทำงานในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะต้องอาศัยพื้นผิว ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำให้อัตราเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นมีพื้นผิวมากที่สุดเท่าที่จะทำได้ นอกจากนี้ยังต้องหาวิธีการต่างๆ ที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นมีเสถียรภาพมากที่สุด ขั้นตอนโดยทั่วไปในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้หลายวิธีด้วยกัน คือ วิธี Impregnation วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) วิธีตกตะกอน (Precipitation) วิธีคลุกเคล้า (Kneading) วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) และวิธีหลอมเหลว (melting) และหลังจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จเรียบร้อยแล้ว จำเป็นที่จะต้องทำการล้าง ซึ่งโดยปกติแล้วจะใช้น้ำเพื่อกำจัดส่วนที่ไม่ต้องการออก จากนั้นจะทำการอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆ ที่อุณหภูมิ 80-300 °C ข้อควรระวังในขณะทำการอบแห้งคือ การเกิดความร้อนไม่สม่ำเสมอในการกระจายตัวของส่วนประกอบหลักที่ฉาบบนตัวรองรับ ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาเช่นนี้ เราสามารถทำได้โดยการอบแห้งที่อุณหภูมิต่ำและใช้เวลาในการอบให้นานมากขึ้น

จากนั้นทำการขึ้นรูปให้ได้เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความแข็งแรงและขนาดที่เหมาะสมกับเครื่องปฏิกรณ์หรือภาชนะในการทำปฏิกิริยา ขั้นตอนสุดท้ายของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์ หรืออาจมีไอน้ำพร้อมทั้งกำจัด

ส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออกไป นอกจากจุดประสงค์เพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ในขั้นสุดท้ายอาจทำขึ้นเพื่อเพิ่มค่าการเลือก (Selectivity) ของปฏิกิริยาให้สูงขึ้น โดยการปรับความแรงของตำแหน่งก่อกัมมันต์ด้วยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนเกิดการ Sintering ถ้าการเผาถูกดำเนินภายใต้สภาวะที่มีอากาศ เกลือของโลหะหรือเกลือไฮดรอกไซด์ของโลหะจะเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ และถ้าโลหะออกไซด์นั้นถูกรีดิวซ์อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงก็จะเกิดโลหะขึ้น ข้อควรระวังคือ สภาวะบรรยากาศที่ใช้ในขณะให้ความร้อนนั้นแม้จะทำให้อุณหภูมิเดียวกัน ก็จะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เช่นกัน



รูปที่ 6 แผนภาพวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไป

#### ● วิธี Impregnation

วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับวิธีหนึ่ง ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากที่สุด วิธี Impregnation เป็นวิธีการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์หลักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการทำให้ตัวรองรับชุ่มด้วยสารละลายนั้นแสดงดังรูปที่ 11

##### - วิธีดูดซับ (Adsorption)

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ ก่อนการเตรียมจะต้องตรวจสอบดูว่าตัวรองรับที่เลือกใช้สามารถดูดซับสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไอออนของโลหะได้มากน้อยเพียงใด หลังจากนั้นจึงทำการดูดซับภายใต้สภาวะที่จะทำให้ปริมาณการดูดซับต่ำกว่าการดูดซับอิ่มตัว เพื่อให้มั่นใจว่าปริมาณของสารทั้งหมดถูกดูดซับจนหมด แต่ถ้าวการดูดซับถูกกระตุ้นโดยการทำขึ้นโดยการแช่ตัวรองรับในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินกว่าปริมาณการดูดซับที่อิ่มตัว และตามด้วยการกรองเอาส่วนที่เกินออกแล้ว เราจะเรียกวิธีนี้ว่า การดูดซับที่สภาวะสมดุล (Equilibrium Adsorption)

- วิธี Pour Filling

การเตรียมโดยวิธีนี้ จะต้องทำการค้นหาปริมาตรของรูปทรงภายในตัวรองรับก่อน หลังจากนั้นก็จะเติมสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูปทรงซึ่งตัวรองรับก็จะดูดเอาสารละลายเหล่านั้นเข้าไปในรูปทรง

- วิธี Incipient Wetness

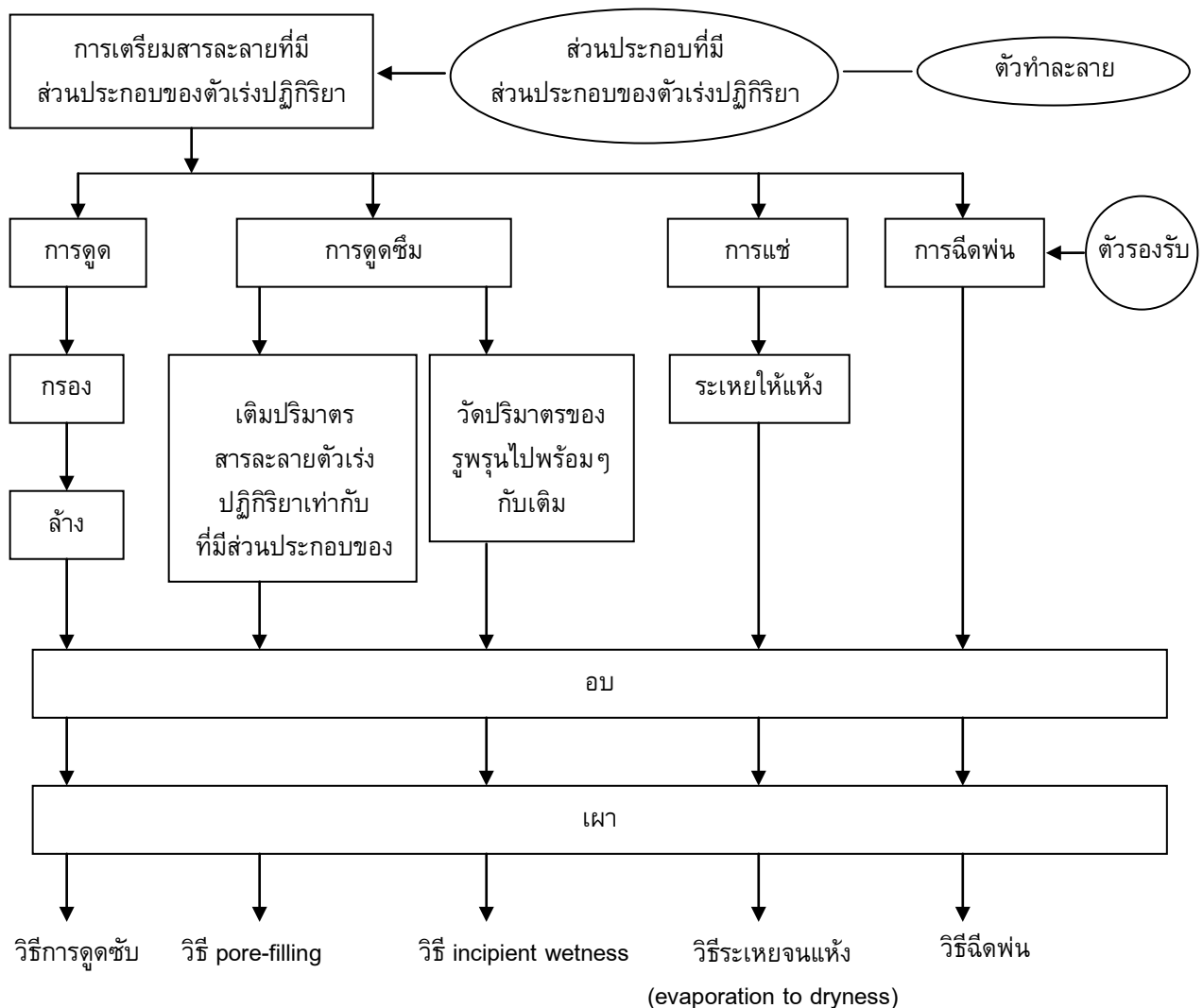
วิธีนี้เป็นวิธีการทำให้ตัวรองรับเปียกชุ่มไปพร้อมๆกับการวัดปริมาตรของรูปทรงของตัวรองรับนั้น กรรมวิธี คือ เราจะกวนตัวรองรับไปพร้อมๆกับหยดสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวรองรับ จนกระทั่งตัวรองรับเปียกอย่างทั่วถึง แต่ไม่เหลือมากจนเกินไป ปริมาณการฉาบสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย

- วิธีการระเหยจนแห้ง (Evaporation to Dryness)

วิธีนี้เป็นวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและนำขึ้นวางบนอ่างน้ำร้อน ทำการกวนไปพร้อมๆกับการให้ความร้อน ตัวทำละลาย (เช่น น้ำ) จะถูกระเหยจนกระทั่งส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นแห้งติดบนตัวรองรับ วิธีนี้เหมาะสำหรับใช้ในกรณีที่ต้องการให้ปริมาณการฉาบมีจำนวนมากๆ หรือในกรณีที่สัมพรรคภาพ (affinity) ระหว่างตัวรองรับและสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือ ยากที่จะทำให้การกระจายตัวของส่วนประกอบเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ

- วิธีฉีดพ่น (Spray)

วิธีการนี้จะทำโดยการใส่ตัวรองรับเข้าไปในเครื่องระเหย และทำการกวนไปพร้อมๆกับระบายแก๊สออกจากเครื่องระเหยนั้น หลังจากนั้นทำการฉีดพ่นสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับไปพร้อมๆกับอบให้แห้ง



รูปที่ 7 แผนภาพของวิธี Impregnation

#### •วิธีการตกตะกอน

##### - วิธีการตกตะกอนร่วม

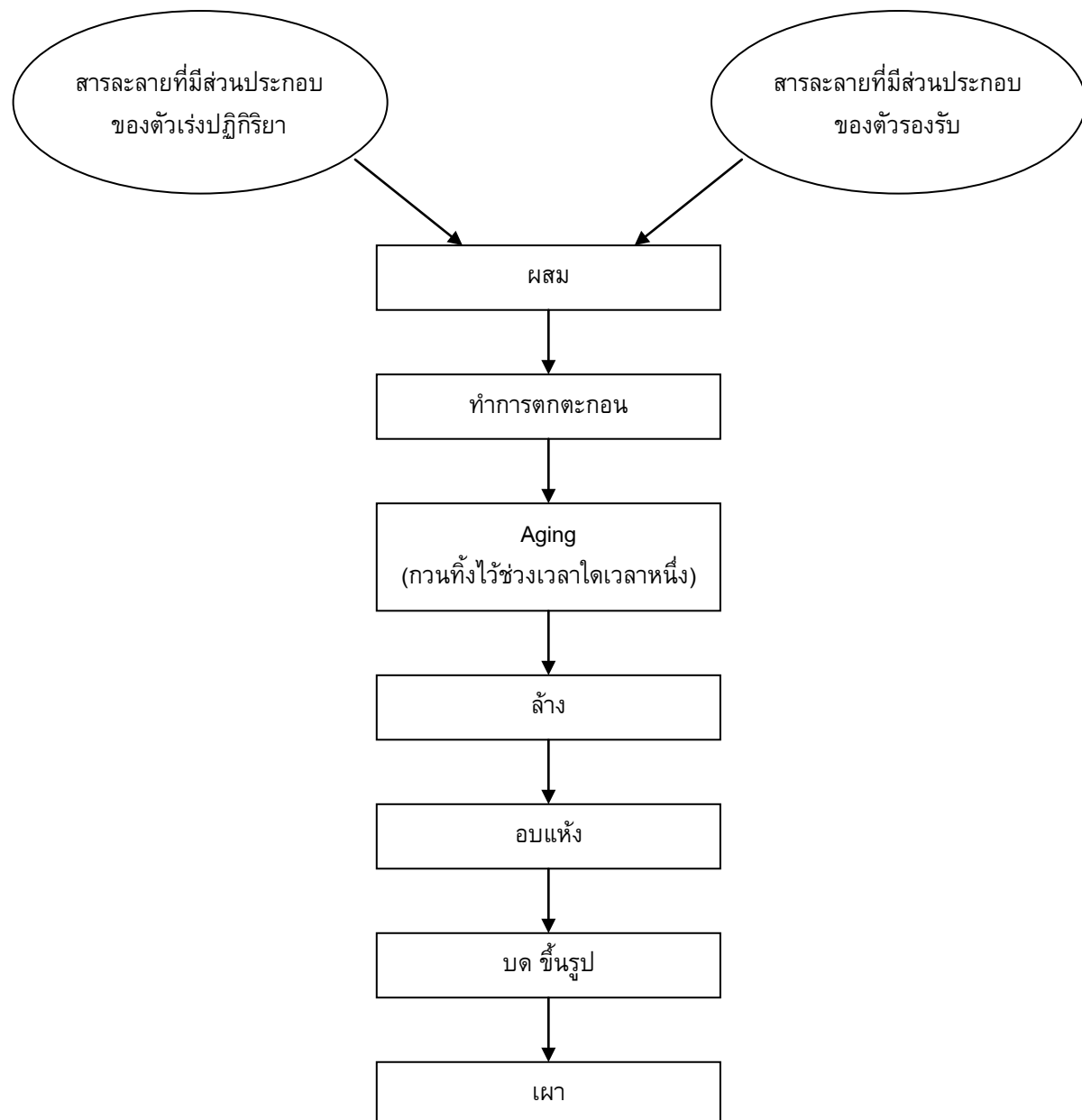
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วม แสดงดังรูปที่ 8 เป็นการนำเอาสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 1 ชนิด และสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวรองรับผสมเข้าด้วยกัน หลังจากนั้นทำการเติมสารก่อตะกอน (precipitant) ลงไป ในบางครั้งการตกตะกอนร่วมอาจจะมีเพียงส่วนประกอบของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 2 ชนิดเท่านั้น โดยไม่มีส่วนประกอบของตัวรองรับก็ได้ หลังจากที่ได้ตะกอนแล้วก็จะทำการล้าง อบ ขึ้นรูป และเผาต่อไป

##### - วิธีการตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ

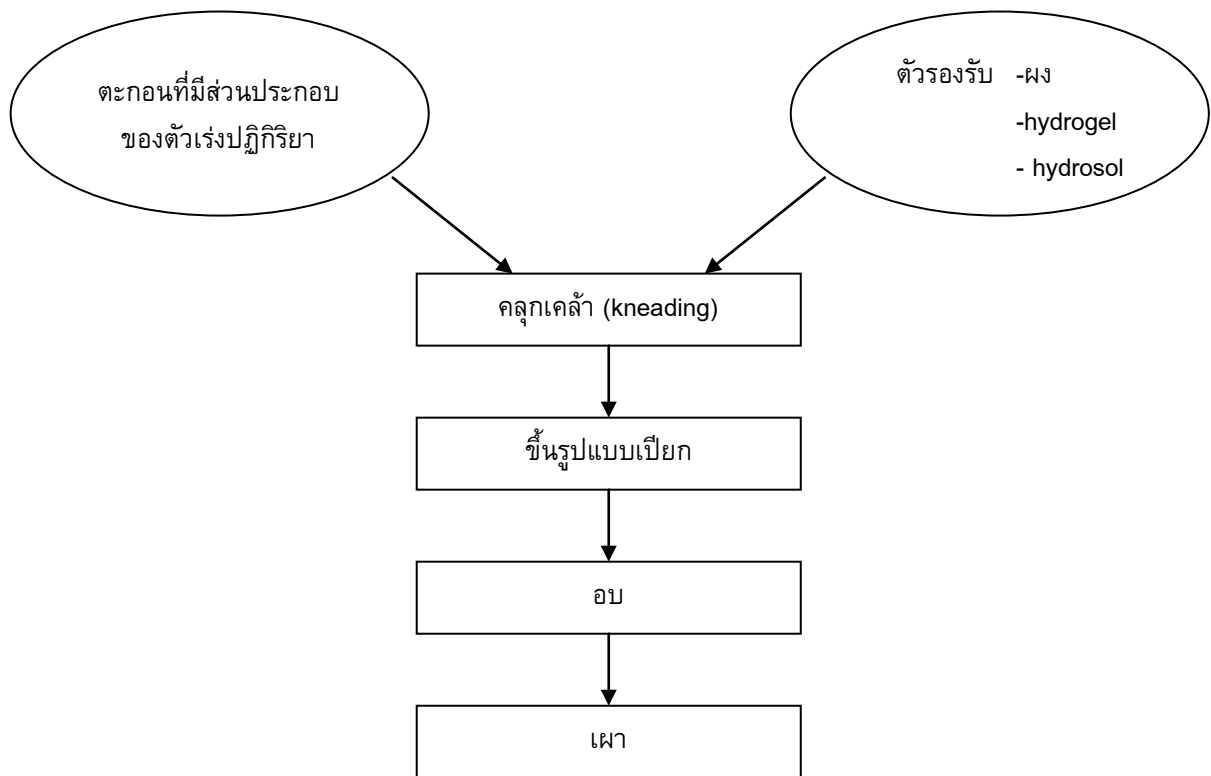
วิธีการนี้สามารถทำได้ คือ เติมตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นทำการกวนไปพร้อมกับเติมสารก่อตะกอน ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา จะก่อตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ จากนั้น การล้างสารก่อตะกอนที่มากเกินไปหรือแอนไอออนออกด้วยน้ำ พร้อมทั้งทำการอบและเผาต่อไป ตัวรองรับที่ใช้ อาจจะมีลักษณะเป็นเม็ด ผง hydrogel และ hydrosol ก็ได้

- วิธีการคลุกเคล้า (Kneading)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีคลุกเคล้าแสดงดังรูปที่ 9 เริ่มด้วยการเตรียมตกตะกอนของส่วนประกอบที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจจะมีมากกว่า 1 ชนิด ก่อน หลังจากนั้นจึงเติมตัวรองรับที่มีลักษณะเป็นผงหรือ hydrogel หรือ hydrosol ผสมลงไปกับตะกอนดังกล่าวที่ได้เตรียมขึ้น นอกจากนี้ยังอาจจะมีการเติมสารยึดเหนี่ยว เช่น น้ำ ผสมลงไปด้วย หลังจากนั้นจะทำการคลุกเคล้าด้วยเครื่อง ball mill วิธีนี้จะทำให้ได้ส่วนผสมที่ค่อนข้างมีความสม่ำเสมอดี



รูปที่ 8 แผนภาพของวิธีตกตะกอนร่วม



รูปที่ 9 แผนภาพของวิธีการคลุกเคล้า (Kneading)

คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีนั้น ต้องมีคุณสมบัติ 2 ประการ กล่าวคือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่สูงเพียงพอที่ยอมรับได้ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิและความดัน ณ ขณะทำการทดลอง อย่างไรก็ตามเงื่อนไขอุณหภูมิและความดันของการทดลองที่สภาวะไม่ปกตินั้นสามารถควบคุมได้ดีกว่าในอดีต เนื่องจากเทคโนโลยีทางเคมีในปัจจุบันมีความก้าวหน้ามากจนทำให้สามารถทำการทดลอง ณ อุณหภูมิสูงถึง 7600 เคลวิน(K) และความดันสูงถึง 350 บรรยากาศ (atm) หรือเท่ากับ 35 เมกะปาสคาล (MPa) ได้โดยไม่ยากนัก อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์หลายชนิดสามารถเกิดปฏิกิริยาเร่งได้ดี ณ อุณหภูมิและความดันต่ำ ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการค้นคว้าเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถนำมาใช้งานตามเงื่อนไขแบบง่าย ๆ และธรรมดามากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ หากต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้เงื่อนไขที่ยุ้งยาก กล่าวคือภายใต้อุณหภูมิและความดันที่สูงมาก ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายจำนวนมากในการควบคุมสภาวะการทดลองที่ยุ้งยากดังกล่าว และมักทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่พึงประสงค์ร่วมอยู่ด้วย โดยหลักการสำคัญของกระบวนการเร่งปฏิกิริยานั้น ปฏิกิริยาข้างเคียงต้องไม่เกิดขึ้น หรือเกิดขึ้นน้อยที่สุด โดยเฉพาะอย่างยิ่งต้องไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยาพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาการเกิดคาร์บอนทำให้เกิดการเกาะติดผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

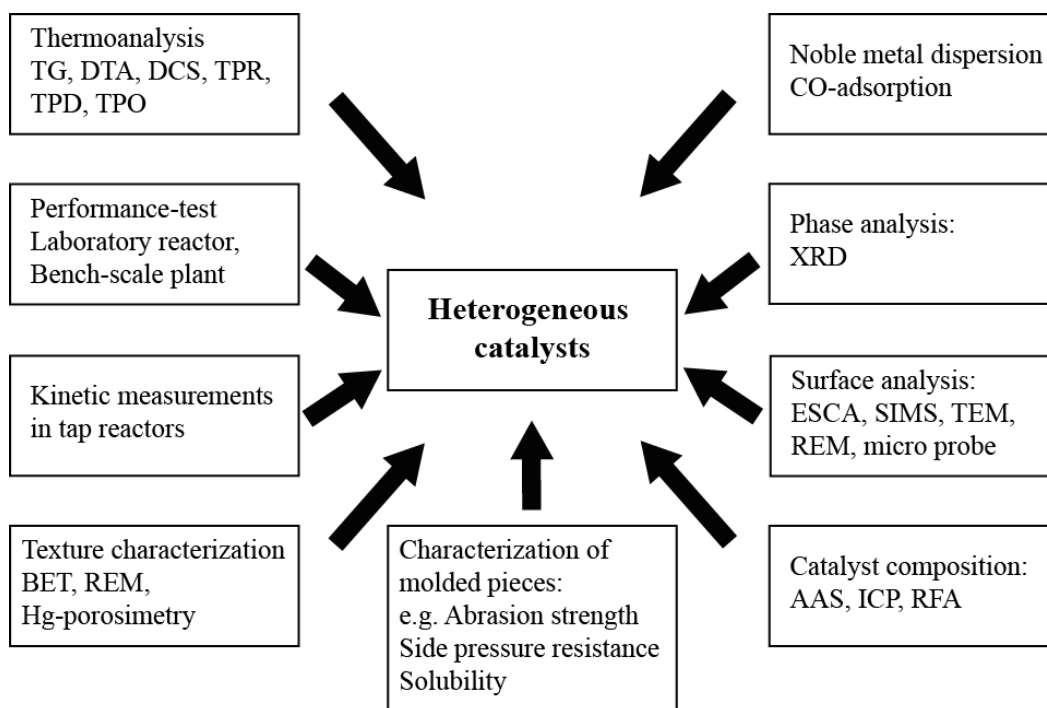
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องคงทนต่อปฏิกิริยา สามารถใช้ได้ในช่วงเวลาที่ยาวนาน ตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดอาจมีอายุการใช้งานได้หลายปีซึ่งมีราคาแพง แต่การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอายุการใช้งานสั้นซึ่งราคาถูกนั้นทำให้ต้องเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาบ่อยครั้ง ซึ่งอาจทำให้สิ้นเปลืองมากกว่าการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอายุการใช้งานยาวนาน

สาเหตุของการเสื่อมสภาพในการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดจากปฏิกิริยา 2 แบบ คือ (1) ปฏิกิริยาผันกลับโดยสารเจือปนที่ปนอยู่กับสารตั้งต้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา (2) ปฏิกิริยาการผันกลับของการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ (Physical Change) และการสึกกร่อนของพื้นที่ผิวอันเนื่องมาจาก

การเผาตามกระบวนการซินเทอริง (Sintering) อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาผันกลับดังกล่าวอาจได้รับการแก้ไขได้โดยวิธีง่าย ๆ เช่น การทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยไม่ต้องเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากเครื่องปฏิกรณ์

#### 4.1.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (Characterization)

การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งทางกายภาพและเคมี เป็นสิ่งสำคัญในการอธิบายการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะช่วยให้การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและเหมาะสมตามความต้องการ



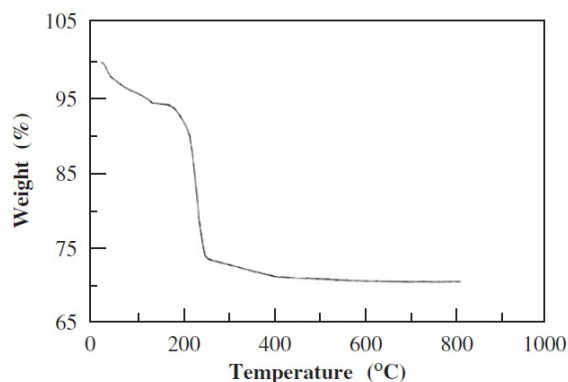
รูปที่ 10 แผนภาพการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในบทนี้จะกล่าวถึงการวิเคราะห์ลักษณะด้วยเทคนิคต่างๆที่จำเป็นโดยสังเขป เพื่อสร้างความเข้าใจเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะนำไปใช้งาน

##### • การเผาตัวเร่งปฏิกิริยา (Calcination)

ในการทดลองทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อทำการระเหยน้ำและสารอินทรีย์ต่างๆที่ตกค้างในตัวเร่งปฏิกิริยาออก

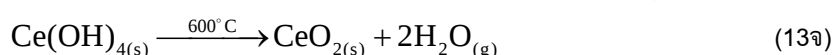
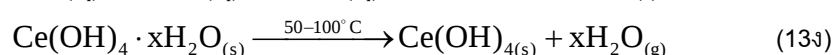
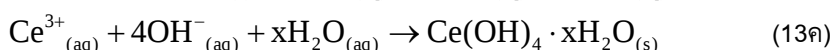
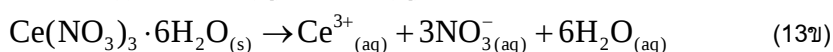
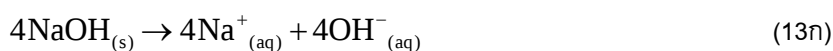
- ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์



รูปที่ 11 ผลการวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักของผงซิงค์ออกไซด์อ้างอิงจาก Wang Y.D., et al. (2007) [94]

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 11 พบว่าผงซิงค์ออกไซด์มีการสูญเสียน้ำหนักซึ่งแบ่งออกเป็น 3 ช่วงอุณหภูมิ คือช่วงแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 °C เกิดจากการระเหยโมเลกุลของน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ที่ดูดซับบนผิวของซิงค์ออกไซด์ ช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 100-180 °C เกิดจากการสูญเสียในผลึกและหมู่เกลือในเตรตของสารซิงค์ที่ดูดซับบนผิว ในช่วงสุดท้ายเกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 180-500 °C เกิดจากการสลายตัวของ CTAB ที่เหลือ จากกราฟของ Wang Y.D., et al. (2007) [94] พบว่าช่วงอุณหภูมิ 500-1000 °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาไล่สารอินทรีย์ต่างๆ เนื่องจากการทดสอบสมบัติในการนำไปใช้ในปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์จะทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 500-700 °C และเพื่อที่จะได้ผงซิงค์ออกไซด์ที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิการทดสอบนี้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จะทำการเผาสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

- ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียออกไซด์



จากสมการข้างต้น [95] อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพื่อระเหยโมเลกุลของน้ำและสารอินทรีย์ต่างๆ ออกเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$  เริ่มเกิดขึ้นที่ 600 °C แต่ในการทดลองได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำการเผาที่ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีน้ำและสารอินทรีย์ต่างๆ ตกค้าง และป้องกันการเกิดซินเทอริง (sintering) ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

#### • การวิเคราะห์การดูดซับก๊าซไนโตรเจนโดยเทคนิค BET

การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุนเป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นผิวจะเป็นบริเวณที่ใช้ว่างองค์ประกอบกัมมันต์ที่จะใช้ในการช่วยเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่หุ้มความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือก๊าซอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จาก ไอโซเทิร์มของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที (BET ย่อมาจาก Brunauer-Emmett-Teller Method) ที่อุณหภูมิของก๊าซเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้

#### • กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน TEM

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) ที่อยู่ในทอสุญญากาศลักษณะการทำงานของ TEM จะเหมือนกับกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา เพียงแต่ใช้อิเล็กตรอนแทนแสงและเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lenses) การทำงานของเครื่องมือ เริ่มจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีพลังงานและความเข้มสูงผ่านเลนส์รวมแสง (Condensor lenses) กลายเป็นลำอิเล็กตรอนที่ขนานกันเข้ากระทบกับตัวอย่าง การลดลงของความเข้มของแสงที่ผ่านออกมาจะทำให้เกิดการภาพฉาย (Projection) แบบสองมิติขึ้นซึ่งจะถูกขยายต่อไปด้วยออปติกส์อิเล็กตรอน (Electron Optics) ทำให้เกิดภาพที่เรียกว่าภาพสนามว่าง (Bright field image) ส่วนภาพสนามมืด (Dark field image) นั้นจะได้จากอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนซึ่งจะมีมุมต่างจากอิเล็กตรอนสำหรับ TEM และ SEM

### ● กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) เครื่องมือจะอยู่ในห้องสุญญากาศ โดยหน้าที่ของส่วนประกอบแต่ละอันมีรายละเอียดดังนี้

1) เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) โดยทั่วไปใช้ขดลวดทั้งสเตนอิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดคืออิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

2) เลนส์รวมแสง (Condensor lens) ทำหน้าที่บังคับให้ลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดและความเข้มเหมาะสมกับตัวอย่าง เพื่อให้ได้ภาพที่ชัดที่สุดที่กำลังขยายต้องการ การลดขนาดลำอิเล็กตรอนจะช่วยเพิ่มขนาดของกำลังขยาย

3) ขดลวดสำหรับการส่องกราด (Scanning coil) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่างที่เป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้า

4) เลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) เป็นเลนส์อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดภาพขั้นต้น อาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายและความคมชัดของภาพได้โดยการปรับปริมาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อให้เกิดการแปลงความหนาแน่นของเส้นแรงแม่เหล็ก

5) ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (Detector) ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ โดยจะเก็บสัญญาณภาพแต่ละจุดจากปลายอิเล็กตรอน ปรากฏเป็นภาพบนจอภาพ

การทำงานของ SEM เริ่มจากการผ่านลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีขนาดแคบไปบนผิวหน้าตัวอย่างแล้ววัดอิเล็กตรอนทุติยภูมิหรืออิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับเทียบกับตำแหน่งของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ตำแหน่งของตัวอย่างจะทำให้เกิดคอนทราสต์ กล่าวคือส่วนของผิวหน้าที่หันไปทางตัวตรวจวัด จะสว่างกว่าส่วนของผิวหน้าที่อยู่ตรงข้ามกับตัวตรวจวัด อิเล็กตรอนทุติยภูมิที่ออกมาจากส่วนของผิวหน้ามักจะมีค่าพลังงานต่ำ (ประมาณ 5-5 eV) อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับจากส่วนที่ลึกจากผิวหน้าจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะผิวหน้าและลักษณะของตัวอย่าง เนื่องจากธาตุหนักจะทำให้เกิดการกระเจิงได้ดีกว่า จึงปรากฏเป็นภาพที่สว่างกว่า

### ● เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction)

#### 1. การเกิดของรังสีเอกซ์

เมื่อยิงอนุภาคที่มีพลังงานสูงเช่น อิเล็กตรอนหรือรังสีเอกซ์ปฐมภูมิไปกระทบอนุภาคที่เป็นเป้า ทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ภายในของอะตอมอนุภาคที่เป็นเป้าหลุดออกมา ทำให้มีออร์บิทัลว่างเกิดขึ้น ที่ว่างที่เกิดขึ้นทำให้อะตอมมีเสถียรภาพต่ำลง ดังนั้นอิเล็กตรอนในชั้นถัดออกมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ออร์บิทัลที่ว่างอยู่อย่างรวดเร็ว แต่การเข้ามาแทนที่นี้จะคายพลังงานส่วนหนึ่งออกมาในรูปของความร้อนและรังสีเอกซ์

### ● เทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี XPS

เทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-Ray Photoelectron Spectroscopy ย่อว่า XPS) เป็นอีกหนึ่งที่ใช้มากในการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา ข้อมูลที่ได้จาก XPS คือทำให้ทราบชนิดธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา และเลขออกซิเดชัน

### ● เทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Techniques)

หลักการของเทคนิคนี้ คือการวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารทั้งทางกายภาพและเคมีที่เกิดขึ้นตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป ตามที่ได้ตั้งโปรแกรมไว้ อาจเป็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหรือพลังงานความร้อนซึ่งจะมีหลายเทคนิค ประกอบด้วย การรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Reduction หรือ TPR) การออกซิเดชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Oxidation หรือ TPO) การเติมซัลเฟอร์ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Sulfidation หรือ TPS) การคายตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Desorption หรือ TPD) และการทำปฏิกิริยา

ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Reaction Spectroscopy หรือ TPRS) เทคนิคเหล่านี้สามารถประยุกต์ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยตรง ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ และผลึกเดี่ยว

สำหรับเทคนิคการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (TPR)

ปฏิกิริยารีดักชันเป็นปฏิกิริยาที่จำเป็นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญ เพราะถ้าทำไม่ถูกต้องอาจเกิดการหลอมรวมตัวกันหรือซินเทอริง หรืออาจจะไม่เกิดสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดรีดักชัน โดยทั่วไปปฏิกิริยารีดักชันของโลหะออกไซด์  $MO_n$  เกิดได้โดยการทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน เกิดเป็นโลหะและน้ำ

#### 4.2) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ใช้ในการทดลอง

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้การสังเคราะห์แบบ โซลเจล ในการสังเคราะห์สารประกอบโลหะออกไซด์ประเภท เพอร์รอฟสไกต์ โครงสร้าง  $BaFeO_3$ ,  $Ba_{0.5}La_{0.5}FeO_3$  และ  $BaFe_{0.975}Gd_{0.025}O_3$  เพื่อใช้ทดสอบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีความร้อน 2 ขั้นตอนในกระบวนการแตกโมเลกุลของน้ำ สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองจะแสดงในตารางที่ 2 และ 3

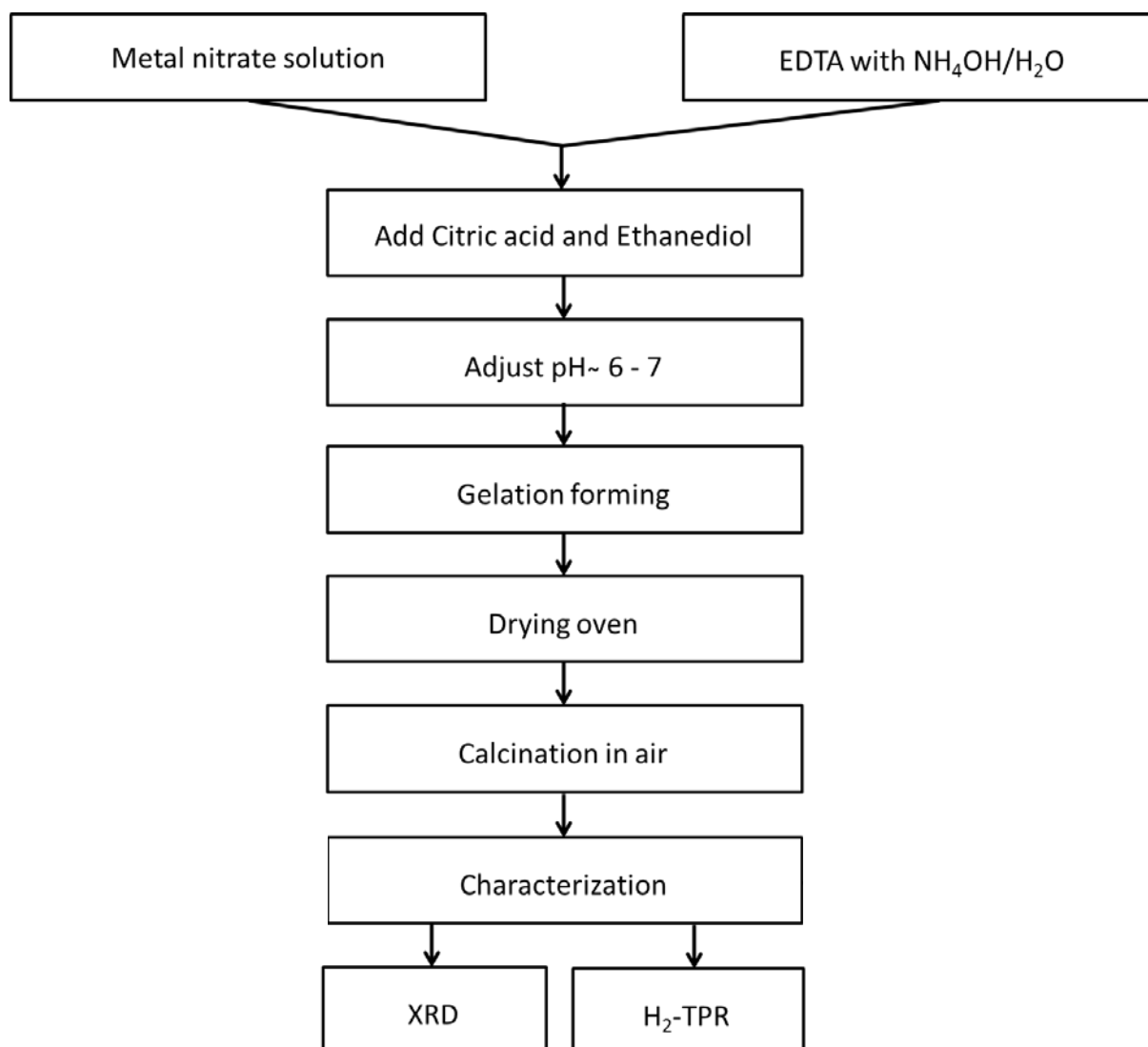
ตารางที่ 2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

| ชื่อสารเคมี                    | ความบริสุทธิ์ |
|--------------------------------|---------------|
| $Ba(NO_3)_2$                   | 99.0 %        |
| $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$       | 98.0 %        |
| $La(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$       | 99.0 %        |
| $Gd(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$       | 99.9 %        |
| EDTA ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$ )  | 99.4 %        |
| Citric acid ( $C_6H_{10}O_8$ ) | 99.5 %        |
| Ethanediol ( $C_2H_6O_2$ )     | 99.5%         |
| $NH_4OH$                       | 30.0 %        |
| DI-water                       | -             |

ตารางที่ 3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

| อุปกรณ์               | ผู้ผลิต         | แบบ/รุ่น   |
|-----------------------|-----------------|------------|
| เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง | OHAUS           | PA214C     |
| Hotplate/Stirrer      | IKA             | C-MAG HS7  |
| Syringe pump          | LongerPump      | LSP01-1A   |
| pH meter              | JENWAY          | 3510/39955 |
| Vacuum drying oven    | BINDER          | VDL 53     |
| Tubular furnace       | Chavachote/Thai | -          |
| Laboratory Test Sieve | Endecotts       | 7006354    |
| Mass Spectrometer     | Omnistar        | GSD 320 O1 |

#### 4.2.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์โดยวิธี sol-gel method



รูปที่ 15 ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาคเพอร์อฟสไกต์ออกไซด์ ด้วยวิธี sol-gel method

##### 4.2.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพอร์อฟสไกต์ออกไซด์

1. ชั่งน้ำหนักสารตั้งต้น ได้แก่ Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, และ Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O ตามสัดส่วน Stoichiometric ของแต่ละโครงสร้างที่ต้องการ จากนั้นนำไปละลายในน้ำกลั่น (DI water) จนจนสารละลายเข้ากัน
2. เตรียม EDTA, Citric acid, และ Ethanediol โดยใช้อัตราส่วน 1: 1.5: 1 เท่าของน้ำหนักโดยรวมของสารละลายในเตรต
3. ละลาย EDTA ในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH<sub>4</sub>OH) และน้ำกลั่นโดยใช้อัตราส่วนระหว่าง NH<sub>4</sub>OH และน้ำกลั่นเท่ากับ 1: 3
4. หยดสารละลาย EDTA ที่ได้ในข้อ 3 ด้วยความเร็ว 10 ml/min ลงในสารละลายในเตรตในข้อ 1 พร้อมทั้งกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)

5. ใส่ Citric acid ลงในสารละลายที่ได้ในข้อ 4. กวนผสมประมาณ 15 นาที จากนั้นนำ Ethanediol ผสมลงในสารละลาย กวนผสมประมาณ 15 นาที ปรับ pH ของสารละลายด้วย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จนสารละลายมีค่า pH ประมาณ 6-7

6. ให้ความร้อนกับสารละลายหรือทั้งกวนผสมด้วยแท่งกวนแม่เหล็กเพื่อระเหยตัวทำละลายออก ทำให้สารละลายที่ได้กลายเป็นเจล (Gel) สีน้ำตาลขุ่นหนืด

7. นำไปอบที่อุณหภูมิ 120 - 200 °C เป็นระยะเวลาประมาณ 8 ชั่วโมง หรือจนกว่าเจลในข้อที่ 6 แห้งสนิท

8. นำสารที่ได้จากข้อที่ 8 ไปบดด้วยโกร่ง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 325- 1000 °C เป็นระยะเวลา 36 ชั่วโมง โดยแบ่งการเผาเป็นลำดับดังนี้ เผาที่อุณหภูมิ 325 °C เป็นระยะเวลา 8 ชั่วโมง เผาที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เผาที่ 600 °C 10 ชั่วโมง และ เผาที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง เพื่อให้สารประกอบเกิดเป็นโครงสร้างเพอร์ร็อกไซด์ออกไซด์ (ABO<sub>3</sub>) ที่มีลักษณะเป็นผงสีดำเงา



รูปที่ 16 ผงอนุภาคเพอร์ร็อกไซด์ออกไซด์หลังจากการเผาแคลไซน์

#### 4.3) การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงอนุภาค (Characterization)

##### 4.3.1 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงอนุภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ด้วยเครื่อง Rigaku' TTRAX III ที่มี CuK $\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสี มีความยาวคลื่น 1.5418 อังสตรอม ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ทำให้ทราบถึงโครงสร้างผลึกของสารและสามารถจำแนกได้ว่าสารที่พบเป็นสารชนิดใด โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัด หรือ JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) โดยมีวิธีการทดสอบดังนี้

1. ก่อนนำผงอนุภาคไปวิเคราะห์เฟสนั้นจำเป็นต้องทำให้ผิวของผงอนุภาคเกิดฟิล์มออกไซด์ทุกครั้ง เพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่รุนแรงกับอากาศ ซึ่งจะส่งผลให้การวิเคราะห์เฟสของผงอนุภาคผิดพลาดไป

2. นำผงอนุภาคมาบดให้ละเอียดโดยมีขนาดของอนุภาคน้อยกว่า 100 ไมครอน

3. ใส่ผงอนุภาคลงในกรอบใส่ตัวอย่าง (Sample holder)

4. ใช้แผ่นกระจกกดผงอนุภาคที่อยู่ในกรอบใส่ตัวอย่างให้เรียบและอัดแน่น

5. นำเข้าเครื่อง XRD เพื่อนำไปวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารโดยให้ความต่างศักย์เป็น 40 กิโลโวลต์ และกระแสเป็น 30 มิลลิแอม

6. นำไปตรวจวัดในช่วงมุมการส่องกวาดระหว่าง 20 องศา ถึง 120 องศา ด้วยความเร็วในการสแกนเท่ากับ 5 องศาต่อนาที และขั้นการสแกน 0.01 องศา

7. นำข้อมูลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS เพื่อตรวจหาลักษณะผลึกหรือเฟส (Phase) ของสารตัวอย่าง

8. นำข้อมูลของมุมสะท้อนของการวัดเส้นรังสีเอกซ์ (X-rays) ต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยโดยอาศัยความสัมพันธ์ของเชียร์เรอร์ Scherrer Equation อ้างอิงจาก Monshi A., et al. (2012) [20] แสดงดังสมการที่ 14

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (14)$$

โดย  $D$  = ค่าเฉลี่ยของขนาดผลึกหน่วยนาโนเมตร

$k$  = ค่าคงที่ขึ้นอยู่กับรูปร่างของอนุภาค (0.89)

$\lambda$  = ความยาวคลื่น 0.15418 นาโนเมตรเมื่อใช้  $\text{CuK}\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสี

$\beta$  = ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของยอดที่สูงที่สุดของซิงค์ออกไซด์หน่วยเรเดียน

$\theta$  = มุมการเลี้ยวเบนของแบรกก์หน่วยองศา

ในการคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยโดยวิธีการทางสถิติ ในที่นี้จะใช้วิธี Curve fitting ซึ่งเป็นวิธีการเปรียบเทียบผลการคำนวณจากทฤษฎีกับข้อมูลจากการทดลองแสดงดังสมการที่ 15 โดยมีความสัมพันธ์เชิงเส้นดังนี้

$$\ln \beta = \ln \frac{1}{\cos \theta} + \ln \frac{k\lambda}{D} \quad (15)$$

จากสมการเชิงเส้น ถ้าเราพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln \beta$  กับ  $\ln 1/\cos \theta$  จะได้กราฟซึ่งเป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ 1 และจุดตัดของกราฟเท่ากับ  $\ln k\lambda/D$  ซึ่งในทางทฤษฎีเส้นตรงนี้ควรมีความชันเท่ากับ 45° แต่ในทางปฏิบัติอาจมีค่าความคลาดเคลื่อนเนื่องจากการทดลอง ดังนั้น ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจหรือ R-square จึงถูกนำมาใช้ในการพิจารณาเพื่อให้ได้ค่าใกล้เคียงกับความเป็นจริงมากที่สุด

#### 4.3.2 การรีดิวซ์สารประกอบโลหะออกไซด์ ด้วยเทคนิคการรีดักชันด้วยก๊าซไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ -Temperature Programmed Reduction, $\text{H}_2$ -TPR)

ในการวิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์ของสารประกอบโลหะออกไซด์ให้กลายเป็นโลหะ โดยใช้เทคนิค Temperature Programmed Reduction หรือ TPR ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Packed-bed reactor) ทำให้ทราบถึงความยากง่ายในการรีดิวซ์ออกไซด์ของสารตัวอย่างแต่ละชนิด อุณหภูมิ และชนิดของก๊าซรีดิวซ์ (Reducing gas) โดยจะมีการทดสอบดังนี้

1. ชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างประมาณ 1 กรัมบรรจุลงในท่อปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ให้เบดของสารตัวอย่างอยู่ระหว่างชั้นใยแก้ว (Glass wool) เพื่อป้องกันไม่ให้เบดเคลื่อนที่ หลังจากบรรจุสารตัวอย่างเป็นที่เรียบร้อยแล้ว นำท่อปฏิกรณ์ประกอบเข้ากับชุดทดสอบปฏิกิริยา

2. ก่อนเริ่มทำการทดสอบจะทำการป้อนก๊าซอาร์กอนเข้าในระบบด้วยอัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อไล่อากาศภายในออกจากระบบท่อและทำให้ระบบอยู่ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน รอจนระบบเข้าสู่สถานะคงที่ โดยการตรวจวัดด้วยเครื่อง Mass spectrometer

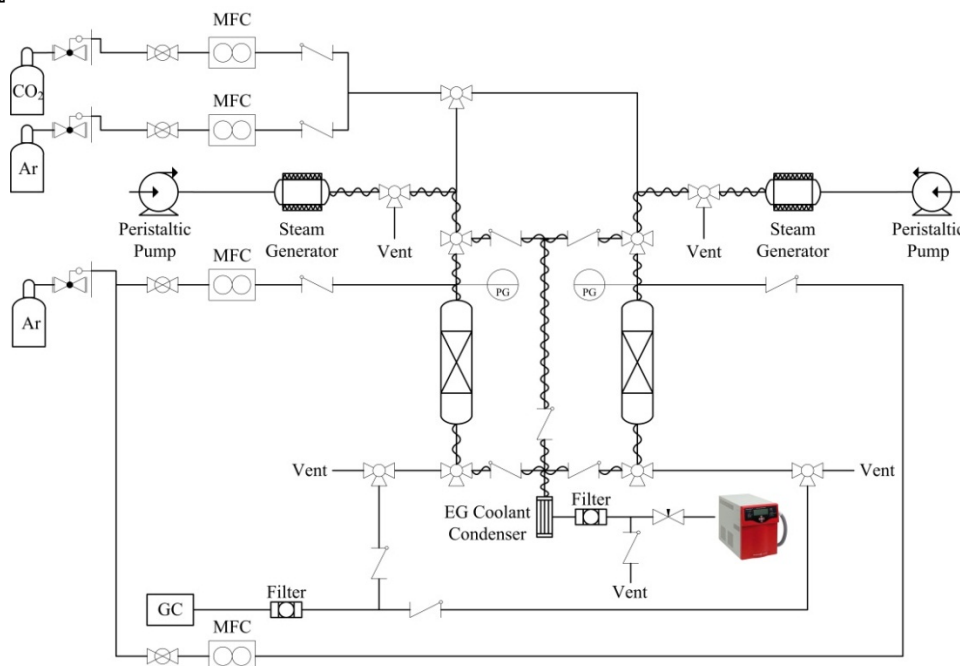
3. ทดสอบการรีดักชัน โดยเตาปฏิกรณ์จะถูกให้ความร้อนด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งป้อนก๊าซรีดิวซ์เข้าสู่ระบบ โดยก๊าซรีดิวซ์ที่ใช้ในการทดสอบ ได้แก่ 5% ก๊าซไฮโดรเจน 5% ก๊าซมีเทน และก๊าซอาร์กอน ผสมก๊าซรีดิวซ์และก๊าซอาร์กอนให้มีอัตราไหลรวมของทั้งหมดเป็น 200 มิลลิลิตรต่อนาที

4. ก๊าซที่ออกจากระบบจะถูกวัดด้วยเครื่อง Mass spectrometer เพื่อใช้ในการสังเกตการณ์เปลี่ยนไปของก๊าซภายในระบบ รอจนกระทั่งระบบเข้าสู่สภาวะคงที่จึงหยุดการทดสอบ

#### 4.4) การออกแบบและติดตั้งระบบที่ใช้สำหรับการทดลอง

ชุดการทดสอบปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งด้วยโลหะออกไซด์ ถูกออกแบบตามแผนภาพ P&ID แสดงดังรูปที่ 17 ระบบถูกแบบโดยใช้ความรู้พื้นฐานทางด้านวิศวกรรมเคมีและจำเป็นจะต้องมีการควบคุมตัวแปรในการดำเนินงานต่างๆ ทางเทอร์โม

ไดนามิกส์ การควบคุมปริมาณและองค์ประกอบของสารตั้งต้น ได้แก่ ก๊าซอาร์กอน และ น้ำ เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสม ระบบภายในเครื่องปฏิกรณ์จะถูกรอกแบบในระดับสเกลขนาดเล็ก เพื่อให้ง่ายต่อการควบคุมอุณหภูมิ



รูปที่ 17 อุปกรณ์ต่างๆ ใน Piping and Instrumentation Diagram สำหรับปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของน้ำ

สำหรับท่อและข้อต่อที่ใช้ในการจัดสร้างชุดทดสอบปฏิกิริยาทั้งหมดจากบริษัท Swagelok โดยท่อเป็น Stainless Steel 316L ขนาด 1/4 นิ้ว และประกอบต่อกันด้วย Check valves, 2-Way Valve, 3-way valves, elbow, T-way union, two-way union, filter และ on-off valves

#### 4.4.1 รายละเอียดอุปกรณ์ควบคุมที่ติดตั้งใน P&ID

##### 1. ชุดควบคุมอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซสารตั้งต้น (Reactant gas feed)

อุปกรณ์วัดอัตราการไหลของก๊าซแบบดิจิตอล (Mass Flow Controller) เพื่อควบคุมอัตราการไหลของก๊าซสารตั้งต้น ได้แก่ ก๊าซอาร์กอน สำหรับอุปกรณ์ควบคุมการป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบประกอบด้วย 1. เครื่อง Steam Generator และ 2. เครื่อง Condenser โดยสามารถปรับปริมาณไอน้ำเข้าสู่ระบบโดยควบคุมความดันไอน้ำย่อยภายในเครื่องทั้งสองโดยมีก๊าซอาร์กอนเป็นก๊าซตัวพา

##### 2. ชุดควบคุมอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซในกระบวนการ Reducing gas

อุปกรณ์วัดอัตราการไหลของก๊าซแบบดิจิตอล (Mass flow controller) เพื่อควบคุมอัตราการไหลของก๊าซสารตั้งต้น ได้แก่ Ar, 10% H<sub>2</sub>/Ar, 40% CH<sub>4</sub>/Ar

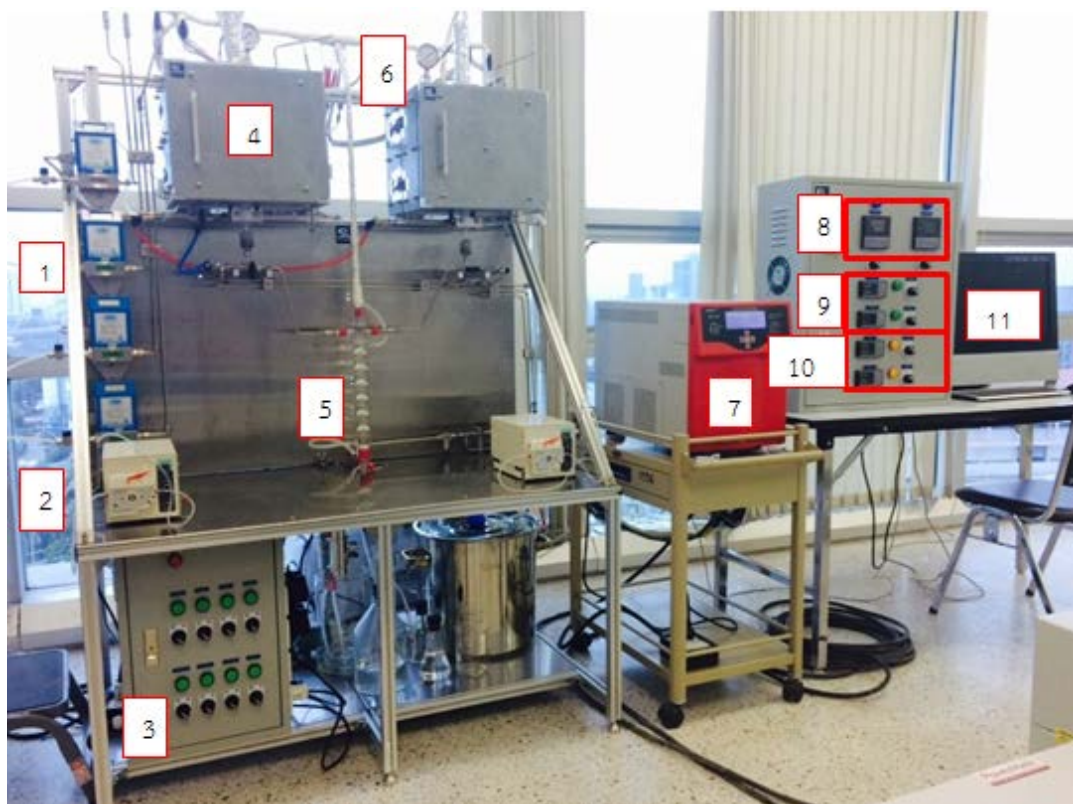
##### 3. Temperature Controller อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิด้วยระบบไฟฟ้า

ชุดอุปกรณ์ควบคุมระบบไฟฟ้า เพื่อส่งจ่ายกระแสไฟฟ้า สำหรับหน่วยปฏิบัติการเตาเผา (Furnace) ควบคุมอุณหภูมิในการผลิตไอน้ำเครื่อง Steam generator และเครื่อง Condenser การควบคุมการให้ความร้อนภายในท่อ Stainless steel สำหรับกระแสขาเข้าของไอน้ำเพื่อป้องกันการควบแน่นก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์

##### 4. เครื่องวิเคราะห์ก๊าซที่ออกจากระบบ (Gas analyzer)

เครื่องวิเคราะห์ปริมาณก๊าซที่ออกจากระบบด้วยเครื่อง Mass spectrometer แบบ online โดยจะวัดมวลและประจุของไอออนที่เกิดแปรผลเป็นแมสสเปกตรัม (mass spectrum) นำแมสสเปกตรัมที่ได้ไปเทียบกับแมสสเปกตรัมของสารในฐานข้อมูล ประมวลผลออกมาเป็นชนิดของสาร

หลังจากออกแบบ P&ID สำหรับปฏิกิริยากระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำ ชุดทดสอบในระดับสเกลได้ดำเนินการจัดสร้าง แสดงดังรูปที่ 18



รูปที่ 18 ระบบชุดทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการผลิตก๊าซสังเคราะห์จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในเครื่องปฏิกรณ์ระดับสเกลขนาดเล็กสองขั้นตอนต่อเนื่อง: 1. Mass Flow Controller 2. Micro Pump 3. Electrical controller (for mass flow controller) 4. Furnace 5. Condensor 6. Pressure gauge 7. Mass Spectrometry 8. Temperature Controller (TC for furnace) 9. Temperature Controller (TC for Steam generator) 10. Temperature Controller (TC for heating tape) 11. Computer

ระบบดังกล่าวประกอบด้วย 3 ส่วน ได้แก่ 1. สายป้อน (Feed) 2. การเกิดปฏิกิริยา (Reaction) และ 3. การวิเคราะห์ผลที่เกิดจากปฏิกิริยา (Analytical)

#### 1. สายการป้อน (Feed)

ก๊าซแต่ละชนิดจะถูกป้อนเข้าสู่กระบวนการด้วย Mass flow controller แบบดิจิทัล แสดงดังรูปที่ 19 ซึ่งประกอบด้วยก๊าซอาร์กอน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่วนการผลิตกระแสความร้อนของไอน้ำ (Steam generator) แสดงดังรูปที่ 20



รูปที่ 19 แผงควบคุม Mass flow meter สำหรับการควบคุมอัตราการไหล



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 20 อุปกรณ์ควบคุมการป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบประกอบด้วย ก. เครื่อง Micro Pump ข. เครื่อง Steam generator และ ค. Condenser

## 2. การเกิดปฏิกิริยา (Reaction)

การเกิดปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Catalytic reactor) วัสดุของเครื่องปฏิกรณ์ทำจาก Quartz มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1.3 เซนติเมตร หนา 0.2 เซนติเมตร ยาว 50 เซนติเมตร ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์นี้สามารถทนความร้อนได้ 1,200 องศาเซลเซียส โดยกึ่งกลางของท่อจะมีลักษณะเป็นคอขวดสำหรับวางใยแก้ว (Quartz wool) และยังมีระบบลดอุณหภูมิของควอตซ์ด้วยการซ้อนท่อ 2 ชั้น และใช้ก๊าซอาร์กอนไหลผ่าน เพื่อให้ลดอุณหภูมิของระบบได้อย่างรวดเร็ว แสดงดังรูป 21 (ก) สำหรับเตาเผา (Furnace) มีความสามารถในการควบคุมการให้ความร้อนได้ที่อุณหภูมิสูงสุด 1,200 องศาเซลเซียส การตั้งอุณหภูมิทำได้โดยการกำหนด Set point เพื่อให้ได้อุณหภูมิที่ต้องการในการดำเนินปฏิกิริยา นอกจากนี้ภายในเตายังมีอุปกรณ์สำหรับวัดอุณหภูมิแบบ โทโมคอปเปิล เพื่อส่งสัญญาณไปยังชุดควบคุมอุณหภูมิ แสดงดังรูปที่ 21 (ข)



รูปที่ 21 (ก) เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตต์นิ่งภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ และ (ข) ชุดอุปกรณ์ให้ความร้อนและควบคุมอุณหภูมิของเตาเผา

### 3. การวิเคราะห์ผลที่เกิดจากปฏิกิริยา (Analytical)

ตัวอย่างของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเครื่องตรวจวัด Mass spectrometer แสดงดังรูปที่ 22 การวิเคราะห์ผลจากปฏิกิริยาในสภาวะของระบบมีการเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา (Transient condition) โดยเครื่องมือจะวัดสัดส่วนมวลต่อประจุ (mass-to-charge ratio) ของอนุภาคที่มีประจุ เพื่อใช้ในการประมวลผลของอนุภาคนั้นๆ การคำนวณปริมาณของก๊าซในท่อที่เข้าสู่ Mass spectrometer จะใช้ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของสัญญาณกับปริมาณก๊าซที่เข้ามาในระบบ โดยอาศัย External standardization



รูปที่ 22 เครื่อง Mass spectrometer วิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซภายในระบบ

#### 4.4.2 การทดสอบปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตต์นิ่ง (Packed-bed reactor)

1. ชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างประมาณ 1 กรัม บรรจุลงในท่อปฏิกรณ์แบบเบตต์นิ่ง ให้สารตัวอย่างอยู่ระหว่างชั้นของใยแก้ว เพื่อป้องกันไม่ให้เบตของสารตัวอย่างเคลื่อนที่ หลังจากบรรจุสารตัวอย่างเรียบร้อยแล้ว นำท่อปฏิกรณ์ประกอบเข้ากับชุดทดสอบปฏิกิริยา

2. ก่อนเริ่มการทดสอบปฏิกิริยา เตาปฏิกรณ์จะถูกใส่ระบบด้วยก๊าซอาร์กอน โดยใช้อัตราการไหล 300 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อไล่อากาศภายในระบบท่อและทำให้ระบบอยู่ภายใต้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอน รอจนระบบเข้าสู่สภาวะคงที่ ตรวจสอบด้วยวัดก๊าซที่ออกจากกระบอกด้วยเครื่อง Mass spectrometer

3. ก่อนการทดสอบปฏิกิริยา สารตัวอย่างจำเป็นต้องถูกรีดิวซ์ด้วยก๊าซรีดิวซ์ อัตราการไหล 200 มิลลิลิตรต่อนาที ภายใต้อุณหภูมิในการทดสอบปฏิกิริยา เพื่อเตรียมพื้นผิวของสารตัวอย่างและให้สารตัวอย่างเกิดความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับก๊าซที่เป็นสารตั้งต้น

4. หลังจากการรีดิวซ์สารตัวอย่างเป็นที่เรียบร้อยแล้ว ก๊าซที่เป็นสารตั้งต้นได้แก่ ก๊าซอาร์กอนและน้ำ จะถูกป้อนเข้าสู่ระบบ โดยใช้อัตราการไหลรวม 200 มิลลิลิตรต่อนาที รอจนกว่าระบบเข้าสู่สถานะคงที่ ตรวจวัดด้วยเครื่อง Mass spectrometer

5. เมื่อก๊าซสารตั้งต้นเข้าสู่สภาวะคงที่แล้ว เตาปฏิกรณ์จะถูกให้ความร้อนไปยังอุณหภูมิที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยา วิเคราะห์ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง Mass spectrometer พร้อมทั้งจับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสังเกตการเปลี่ยนแปลงของกราฟที่ตรวจวัดได้ จนกระทั่งไม่มีก๊าซผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น หรือ จนกว่าปฏิกิริยาลิ้นสุด

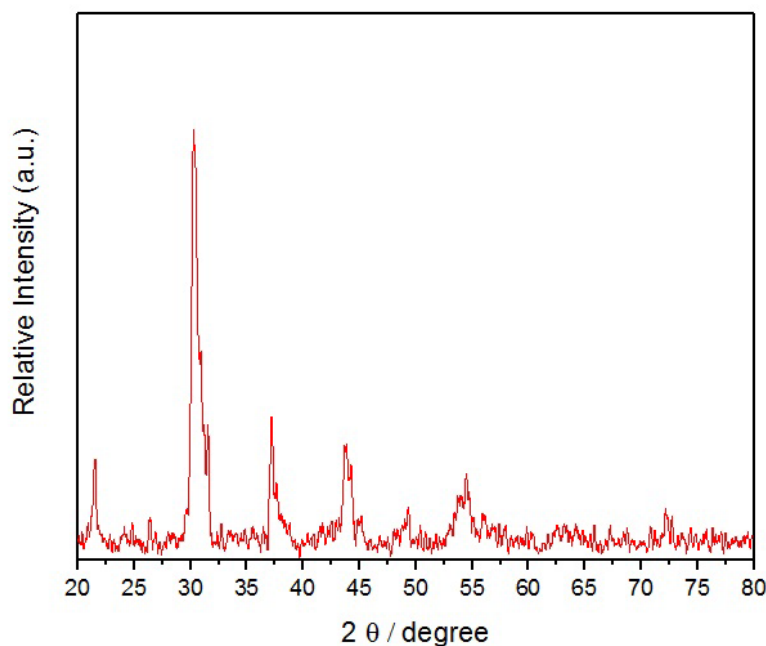
## 5. ผลการดำเนินงานของโครงการ

### 5.1) ผลการศึกษาคุณลักษณะเฉพาะ (Characterization)

#### 5.1.1) การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

##### 5.1.1.1) ผลอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเพอโรฟสไกต์ออกไซด์ โครงสร้าง $\text{BaFeO}_{3.6}$

ผงอนุภาคเพอโรฟสไกต์ออกไซด์โครงสร้าง  $\text{BaFeO}_{3.6}$  ที่จากการเตรียมด้วยวิธี โซลเจล ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 23 พบว่า ผงอนุภาคที่เตรียมได้นั้นเกิดเป็นโครงสร้างผลึกแบบ คิวบิก (Cubic structure) และไม่มีการเกิดเฟสของโลหะออกไซด์เดี่ยว แต่อาจมีการปนเปื้อนของออร์แกนิกคอมพาวด์ (Organic compound) เนื่องจากกราฟที่ได้มีนอยด์เกิดขึ้น เมื่อทำการเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง [21] พบว่า มีความสอดคล้องกันกับผล XRD ของงานวิจัยทุกประการ

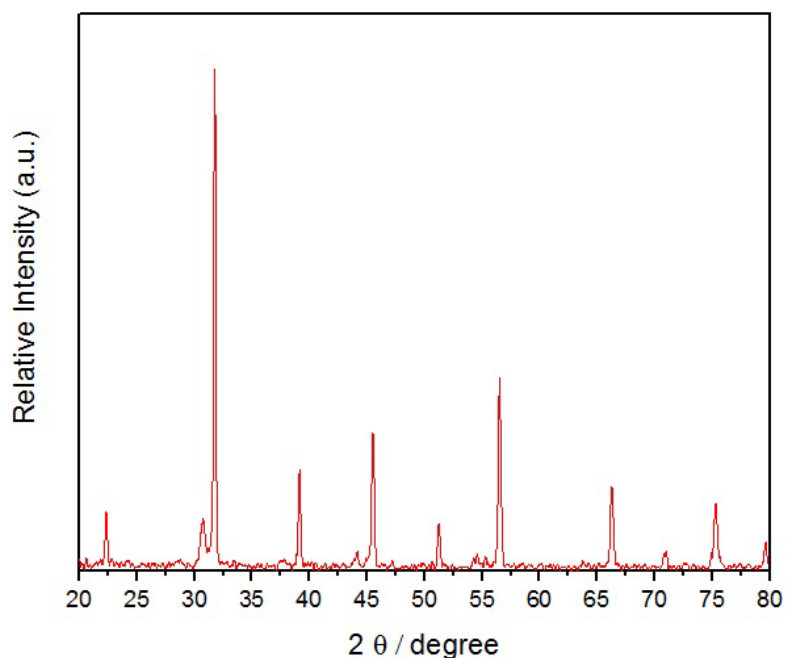


รูปที่ 23 รูปแบบ XRD ของผงอนุภาค  $\text{BaFeO}_{3.6}$

จากผลการทดสอบ XRD ของผงอนุภาคตัวอย่างสามารถนำมาคำนวณหาค่าขนาดจุลผลึก (Crystallite size) ได้จากสมการของ Scherrer โดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดจุลผลึกและความกว้างที่สูงครึ่งหนึ่งของพีค ดังนั้นผงอนุภาค  $\text{BaFeO}_{3.8}$  มีขนาดผลึกเท่ากับ 12.91 นาโนเมตร

#### 5.1.1.2) ผงอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเพอโรฟสไกต์ออกไซด์ โครงสร้าง $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3.8}$

ผงอนุภาคโครงสร้าง  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3.8}$  ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี โซลเจล ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 24 พบว่าเกิดโครงสร้างผลึกแบบ คิวบิก (Cubic structure) และไม่มีเฟสของโลหะออกไซด์เดี่ยวเกิดขึ้น เมื่อทำการเปรียบเทียบกับผล XRD ของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง [12] พบว่ามีความสอดคล้องกันของผล XRD กับงานวิจัยทุกประการ

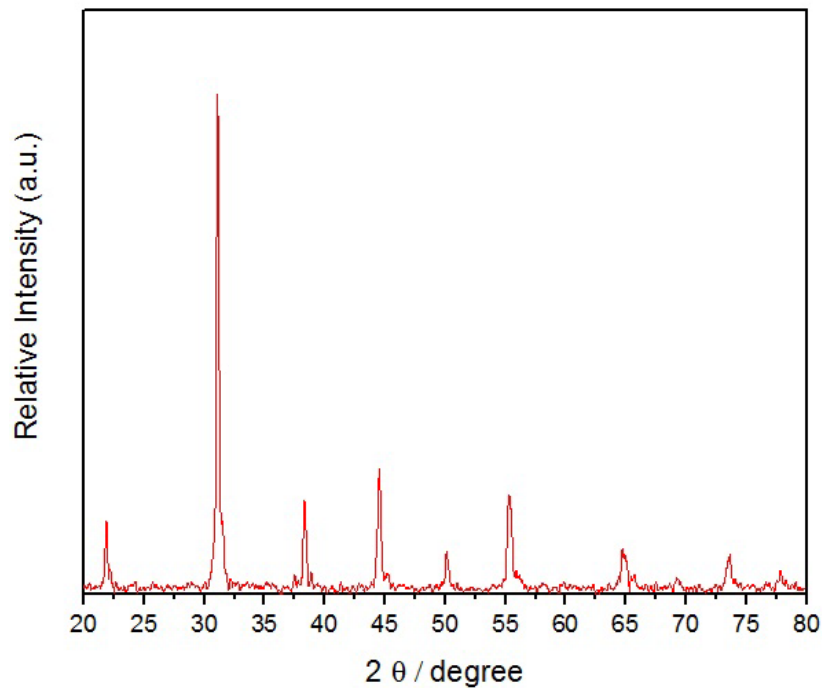


รูปที่ 24 รูปแบบ XRD ของผงอนุภาค  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3.8}$

จากผลการทดสอบ XRD ของผงอนุภาคตัวอย่างสามารถนำมาคำนวณหาค่าขนาดจุลผลึกได้ จากสมการของ Scherrer โดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดจุลผลึกและความกว้างที่สูงครึ่งหนึ่งของพีค ดังนั้น ผงอนุภาค  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3.8}$  มีขนาดจุลผลึก เท่ากับ 39.48 นาโนเมตร

#### 5.1.1.3) ผงอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเพอโรฟสไกต์ออกไซด์ โครงสร้าง $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3.8}$

ผงอนุภาคเพอโรฟสไกต์ออกไซด์โครงสร้าง  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3.8}$  ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีโซลเจล ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 25 พบว่า เกิดโครงสร้างผลึกแบบ คิวบิก (Cubic structure) และไม่เกิดเป็นเฟสของโลหะออกไซด์เดี่ยวเกิดขึ้น เมื่อทำการเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง [22] พบว่า ผลที่ได้จากการทดสอบ XRD ของผงอนุภาคที่เตรียมได้ มีความสอดคล้องกับ ผล XRD ของงานวิจัยทุกประการ

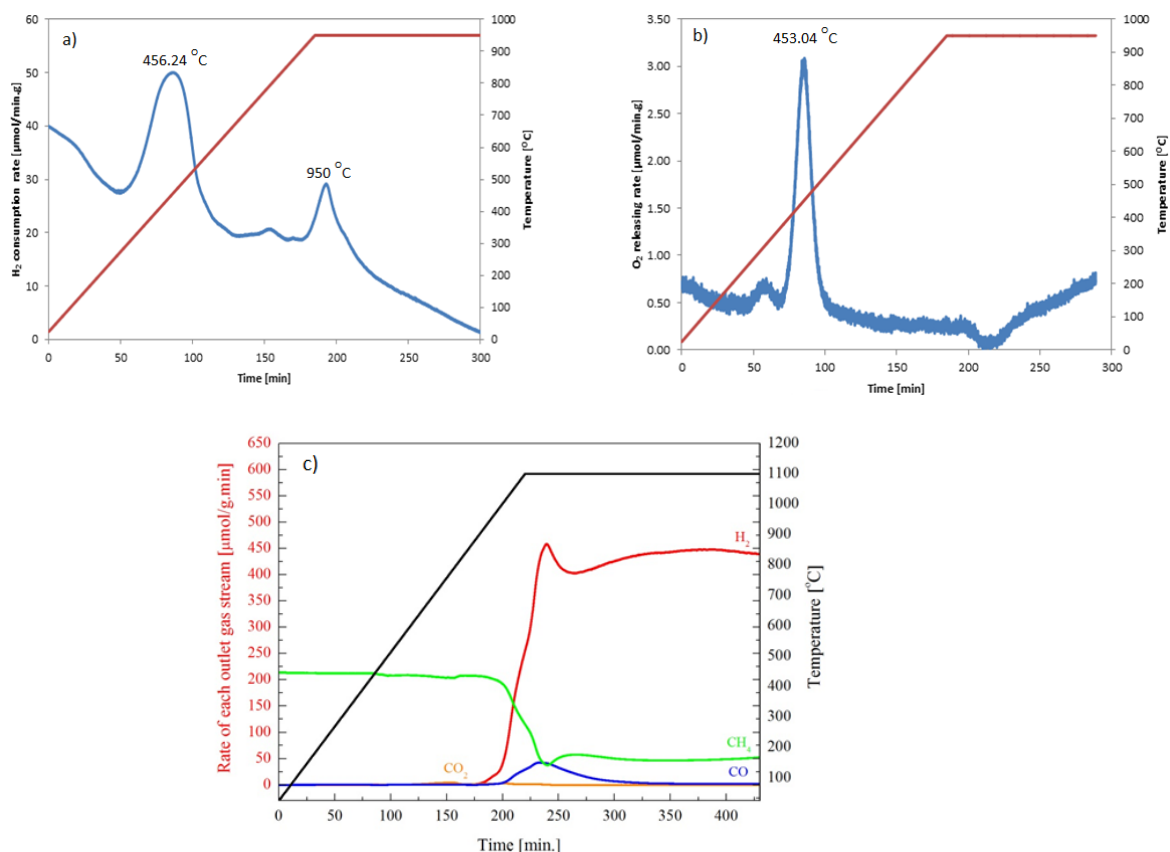


รูปที่ 25 รูปแบบ XRD ของผงอนุภาค  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3.6}$

#### 5.1.2) การรีดิวซ์สารประกอบโลหะออกไซด์ ด้วยเทคนิคการรีดักชันด้วยก๊าซรีดิวซ์ (Temperature Programmed Reduction, TPR)

##### 5.1.2.1) ผลอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเพอร์ออกไซด์ออกไซด์ โครงสร้าง $\text{BaFeO}_3$

จากการทดสอบอุณหภูมิในการรีดิวซ์ของผงอนุภาคตัวอย่างโดยใช้ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซอาร์กอน และก๊าซมีเทนเป็นก๊าซรีดิวซ์ดังแสดงในรูปที่ 26 พบว่าอุณหภูมิของผงอนุภาค  $\text{BaFeO}_3$  เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่างกันเมื่อใช้ก๊าซรีดิวซ์ที่ต่างกัน โดยอุณหภูมิจากการรีดิวซ์ของผงอนุภาคตัวอย่างจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 456.24 และ 950 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะก๊าซไฮโดรเจน เมื่อรีดิวซ์ด้วยก๊าซอาร์กอนจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 452 องศาเซลเซียส และเมื่อรีดิวซ์ด้วยก๊าซมีเทนจะเกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส ซึ่งจากการรีดิวซ์ของผงอนุภาค พบว่าอุณหภูมิจากการรีดิวซ์มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของธาตุโลหะ Fe กล่าวคือ ไอออนของธาตุ Fe จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน (Oxidation number) จาก +4 เป็น +3 ที่อุณหภูมิรีดิวซ์ระหว่าง 300 -700 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิที่อุณหภูมิมากกว่า 700 องศาเซลเซียส เลขออกซิเดชันของธาตุ Fe จะเปลี่ยนจาก +3 เป็น +2 [22]

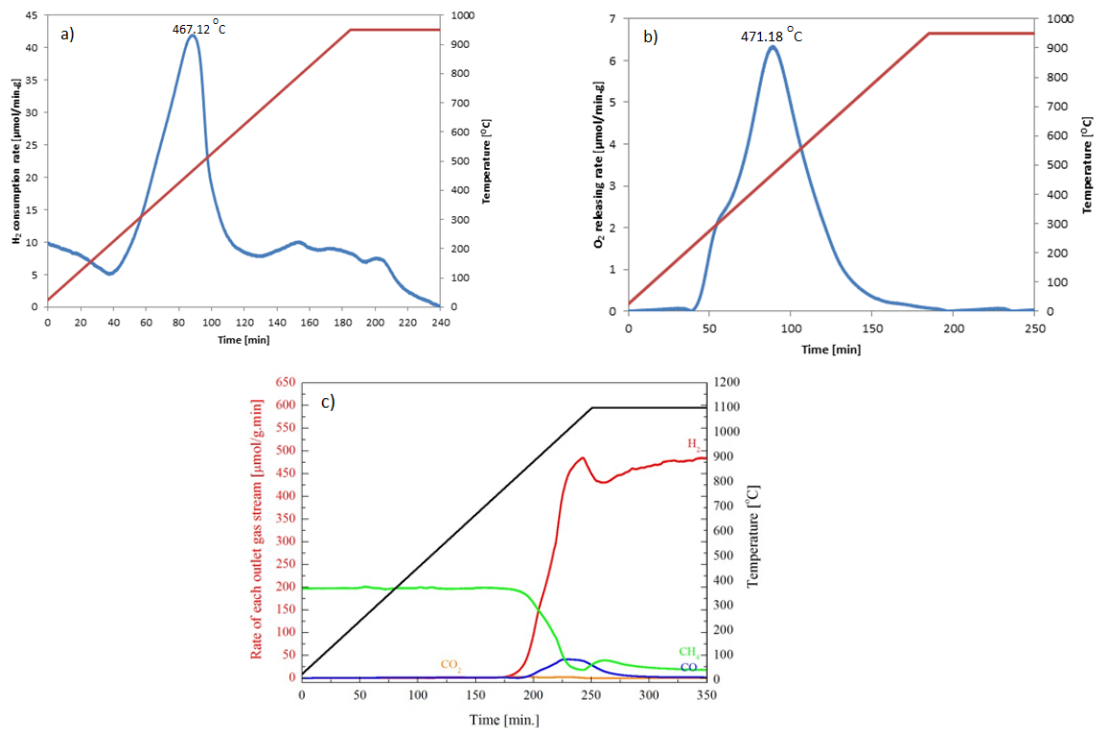


รูปที่ 26 TPR ของสารตัวอย่าง  $\text{BaFeO}_3$  โดยใช้ก๊าซรีดิวซ์ที่ต่างกัน a) ทดสอบโดยใช้ก๊าซไฮโดรเจน b) ทดสอบโดยใช้ก๊าซอาร์กอน และ c) ทดสอบโดยใช้ก๊าซมีเทน

เมื่อนำผลการรีดิวซ์ของสารตัวอย่าง  $\text{BaFeO}_{3.8}$  ด้วยก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซอาร์กอนมาทำการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟ เพื่อประมาณค่าปริมาณออกซิเจนในโครงผลึกของสารตัวอย่าง พบว่า เมื่อรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 456.24 และ 950 องศาเซลเซียส จะมีปริมาณออกซิเจนในโครงผลึกเท่ากับ 1170.99 และ 277.68  $\mu\text{mol}/\text{g}$  ตามลำดับ การรีดิวซ์ด้วยก๊าซอาร์กอนที่อุณหภูมิ 453.04 องศาเซลเซียส จะมีปริมาณออกซิเจนในโครงผลึกเท่ากับ 40.34  $\mu\text{mol}/\text{g}$  ซึ่งเมื่อทำการเทียบปริมาณออกซิเจนในโครงผลึกของสารตัวอย่างทางทฤษฎี พบว่า ปริมาณของออกซิเจนในโครงผลึก  $\text{BaFeO}_{3.8}$  มากที่สุดที่เป็นไปได้เท่ากับ 2080  $\mu\text{mol}/\text{g}$  ดังนั้นผลการทดสอบ TPR ของสารตัวอย่างจึงมีความเป็นไปได้

#### 5.1.2.2) ผลอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเพอรอฟสไกต์ออกไซด์ โครงสร้าง $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3.8}$

จากการทดสอบอุณหภูมิรีดิวซ์ของผงอนุภาคเพอรอฟสไกต์ออกไซด์  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3.8}$  โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซอาร์กอน และก๊าซมีเทน เป็นก๊าซรีดิวซ์ดังแสดงในรูปที่ 27 พบว่า อุณหภูมิในการรีดิวซ์ของผงอนุภาค  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3.8}$  เกิดที่อุณหภูมิต่างกัน เมื่อใช้ก๊าซรีดิวซ์ต่างกัน โดยเมื่อรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซอาร์กอน และก๊าซมีเทน อุณหภูมิของการรีดิวซ์จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 467.12, 471.81 และ 1,100 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในการรีดิวซ์ผงอนุภาค  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3.8}$  จะส่งผลต่อไอออนของโลหะ Fe ภายในโครงสร้างเหมือนกับผงอนุภาค  $\text{BaFeO}_3$  และจากการศึกษาของ Jian Wang และคณะ พบว่า การเติมธาตุโลหะ La ลงใน A-site ของโครงสร้าง  $\text{BaFeO}_3$  จะทำให้โครงสร้างมีความเสถียรมากยิ่งขึ้น [16]

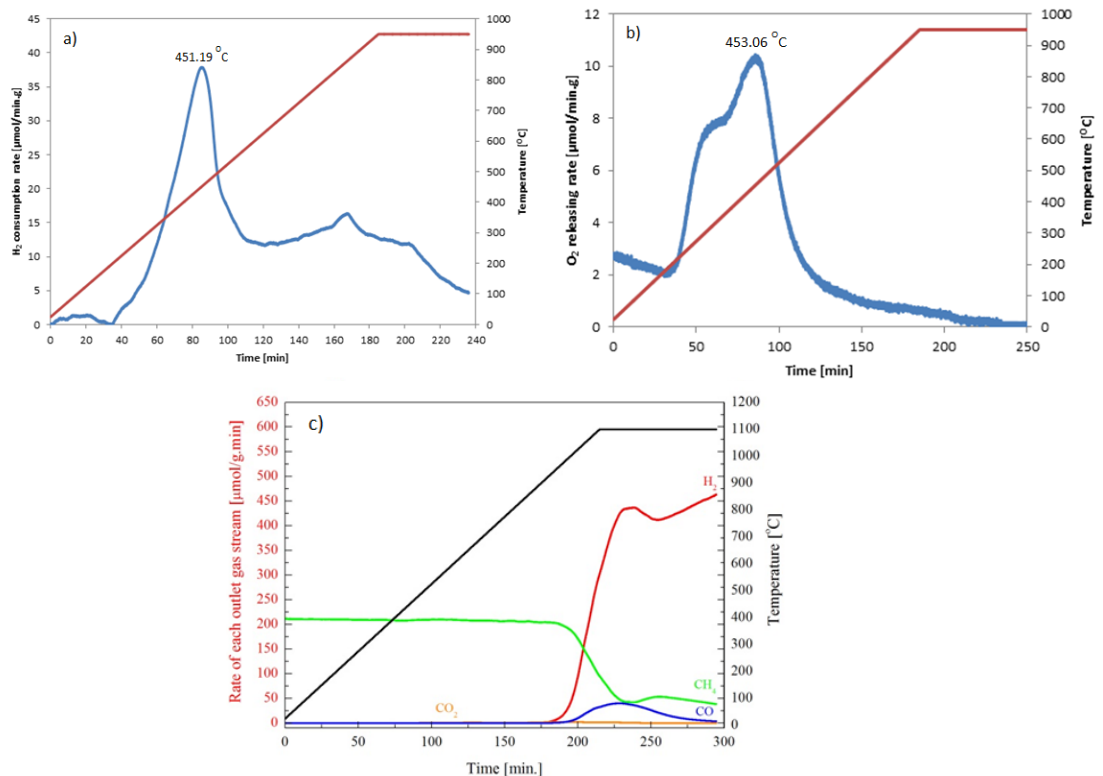


รูปที่ 27 TPR ของสารตัวอย่าง  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  โดยใช้ก๊าซรีดิวซ์ที่ต่างกัน a) ทดสอบโดยใช้ก๊าซไฮโดรเจน b) ทดสอบโดยใช้ก๊าซอาร์กอน และ c) ทดสอบโดยใช้ก๊าซมีเทน

เมื่อนำผลการรีดิวซ์ของสารตัวอย่าง  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  ด้วยก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซอาร์กอนมาทำการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟ เพื่อประมาณค่าปริมาณออกซิเจนในโครงผลึกของสารตัวอย่าง พบว่า เมื่อรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 467.12 องศาเซลเซียส และ รีดิวซ์ด้วยก๊าซอาร์กอนที่อุณหภูมิ 471.81 องศาเซลเซียส จะมีปริมาณออกซิเจนในโครงผลึกเท่ากับ 1217.51 และ 316.54  $\mu\text{mol}/\text{g}$  ตามลำดับ ซึ่งเมื่อทำการเทียบปริมาณออกซิเจนในโครงผลึกของสารตัวอย่างทางทฤษฎี พบว่า ปริมาณของออกซิเจนในโครงผลึก  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  มากที่สุดที่เป็นไปได้เท่ากับ 2080  $\mu\text{mol}/\text{g}$  ดังนั้นผลการทดสอบ TPR ของสารตัวอย่างจึงมีความเป็นไปได้

### 5.1.2.3) ผลอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเพอโรฟสไกต์ออกไซด์ โครงสร้าง $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$

การทดสอบอุณหภูมิการรีดิวซ์ของผงอนุภาคตัวอย่าง  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซอาร์กอน และก๊าซมีเทนเป็นก๊าซรีดิวซ์ ดังแสดงในรูปที่ 28 พบว่า อุณหภูมิการรีดิวซ์ของผงอนุภาค  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  จะเกิดที่อุณหภูมิ 451.19, 453.06 และ 1,100 องศาเซลเซียส ตามลำดับ การรีดิวซ์ของอนุภาคตัวอย่างจะส่งผลต่อไอออนของโลหะ Fe ภายในโครงสร้างของ  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  โดยโลหะ Fe จะเกิดการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันซึ่งจะเป็นไปตามการเปลี่ยนแปลงของผงอนุภาค  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$



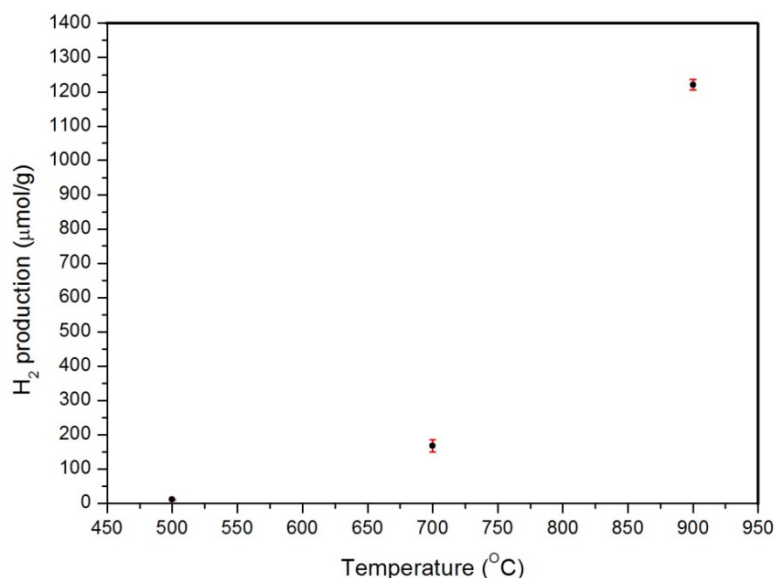
รูปที่ 28 TPR ของสารตัวอย่าง  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  โดยใช้ก๊าซรีดิวซ์ที่ต่างกัน a) ทดสอบโดยใช้ก๊าซไฮโดรเจน b) ทดสอบโดยใช้ก๊าซอาร์กอน และ c) ทดสอบโดยใช้ก๊าซมีเทน

## 5.2) ผลการทดสอบปฏิกิริยาเบื้องต้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Packed-bed reactor)

ในการทดสอบปฏิกิริยาเบื้องต้นของสารตัวอย่าง ได้แก่  $\text{BaFeO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง จะทำการรีดิวซ์สารตัวอย่างโดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นก๊าซรีดิวซ์ ที่อุณหภูมิ 500, 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และนำสารตัวอย่างที่ถูกรีดิวซ์แล้วทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ที่อุณหภูมิเดียวกัน เช่น รีดิวซ์สารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ดังนั้น การทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันจะใช้อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นต้น ในการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันจะทำการป้อนน้ำ ด้วยอัตราการไหล 0.07 มิลลิลิตรต่อนาที ผ่านเครื่อง steam generator และถูกพาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ด้วยก๊าซอาร์กอน ซึ่งอัตราการไหลรวมของก๊าซที่เข้าสู่ระบบ เท่ากับ 200 มิลลิลิตรต่อนาที สำหรับก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Mass spectrometer และนำค่าที่ได้จากการวิเคราะห์หาคำนวนหาปริมาณของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น ( $\text{H}_2$  Production)

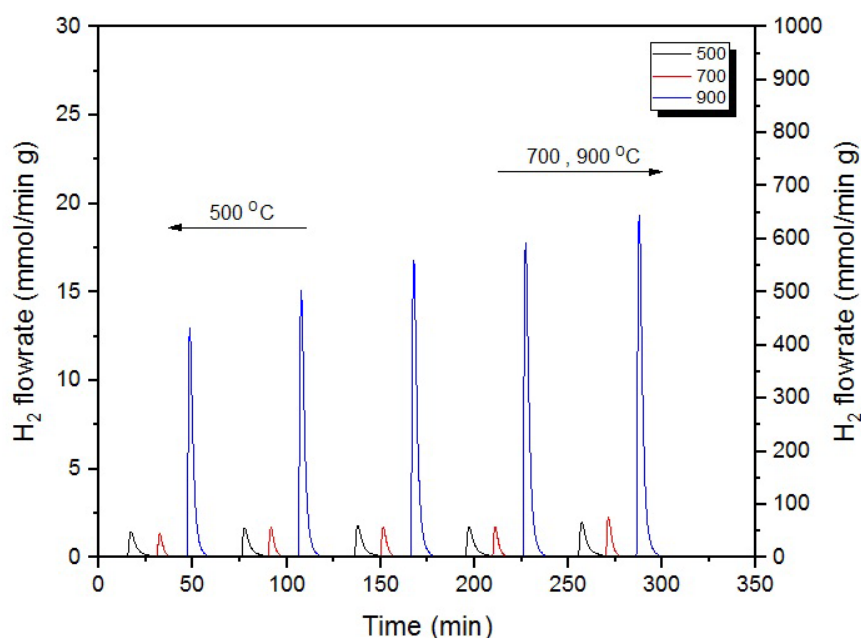
### 5.2.1) ผลอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเพอร์อฟสไกต์ออกไซด์ โครงสร้าง $\text{BaFeO}_3$

จากการทดสอบปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง  $\text{BaFeO}_3$  ที่อุณหภูมิรีดิวซ์และออกซิเดชัน เท่ากับ 500 700 และ 900 องศาเซลเซียส พบว่า ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เกิดเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์น้อยที่สุด อาจเนื่องมาจากที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเกิดการแลกเปลี่ยนออกซิเจนในโครงผลึก (Oxygen storage capacity) ได้น้อยกว่าที่อุณหภูมิสูง เช่น 700 และ 900 องศาเซลเซียส โดยการทดสอบที่อุณหภูมิ 500 700 และ 900 องศาเซลเซียส จะมีปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนประมาณ 10.61, 167.32, และ 1220.97  $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$  โดยผลการทดสอบปฏิกิริยาจะแสดงในรูปที่ 29 และเมื่อนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับปริมาณออกซิเจนในโครงผลึกทางทฤษฎี พบว่า การแลกเปลี่ยนออกซิเจนในโครงผลึกจากการทดลองมีปริมาณน้อยกว่าค่าออกซิเจนที่คำนวณได้ทางทฤษฎี โดยค่าออกซิเจนที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 2073  $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$

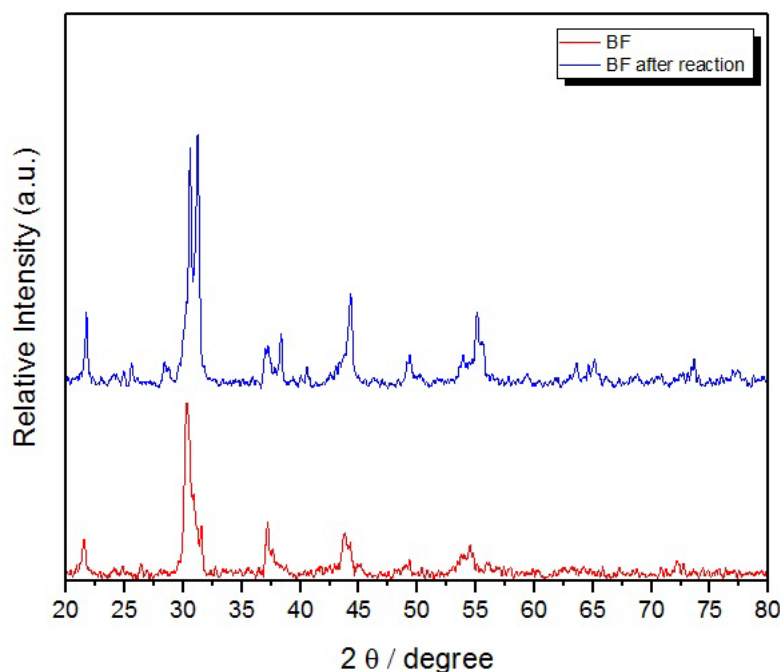


**รูปที่ 29** ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาของอนุภาคตัวอย่าง  $\text{BaFeO}_3$

จากรูปที่ 30 แสดงปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นที่ระยะเวลาต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_3$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบว่า จากการทดสอบ 5 ไซเคิลที่ทดสอบโดยใช้อุณหภูมิออกซิเดชัน 500, 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นเฉลี่ย คือ 8.49, 184.25 และ 1691.51 ไมโครโมลต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งจากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_3$  ที่เผาแคลไซน์ 1000 องศาเซลเซียส โดยใช้ อุณหภูมิรีดิวซ์ 900 องศาเซลเซียสภายใต้สภาวะ 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  และอุณหภูมิออกซิเดชัน 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการไหลรวม 200 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นสภาวะที่ให้อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์สูงที่สุด และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทดสอบ 5 ไซเคิล ไปตรวจคุณสมบัติทางกายภาพด้วยวิธี XRD พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนรูปแบบของโครงสร้างไปจากเดิม แสดงในรูปที่ 31 อาจเนื่องมาจากการแลกเปลี่ยนออกซิเจนภายในโครงสร้าง



รูปที่ 30 อัตราการผลิตของก๊าซ  $H_2$  ที่อัตราการไหล 200 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิรีดิวซ์และออกซิเดชัน 500, 700 และ 900 องศาเซลเซียส บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $BaFeO_3$  ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

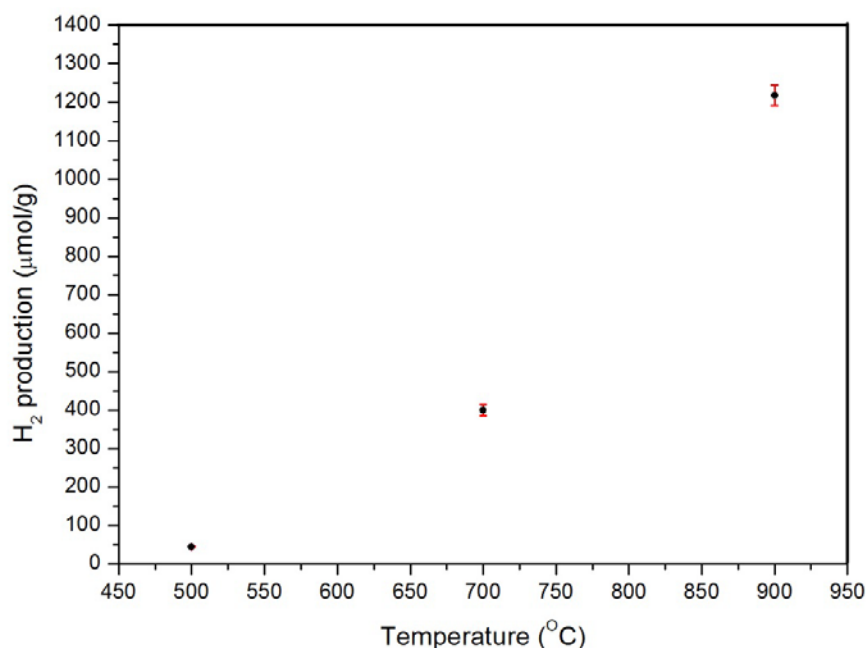


รูปที่ 31 รูปแบบ XRD ของผงอนุภาค  $BaFeO_{3.6}$  หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ ผงอนุภาค  $BaFeO_{3.6}$  หลังทดสอบปฏิกิริยา

### 5.2.2) ผลอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเพอร์อฟสไกต์ออกไซด์ โครงสร้าง $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3.6}$

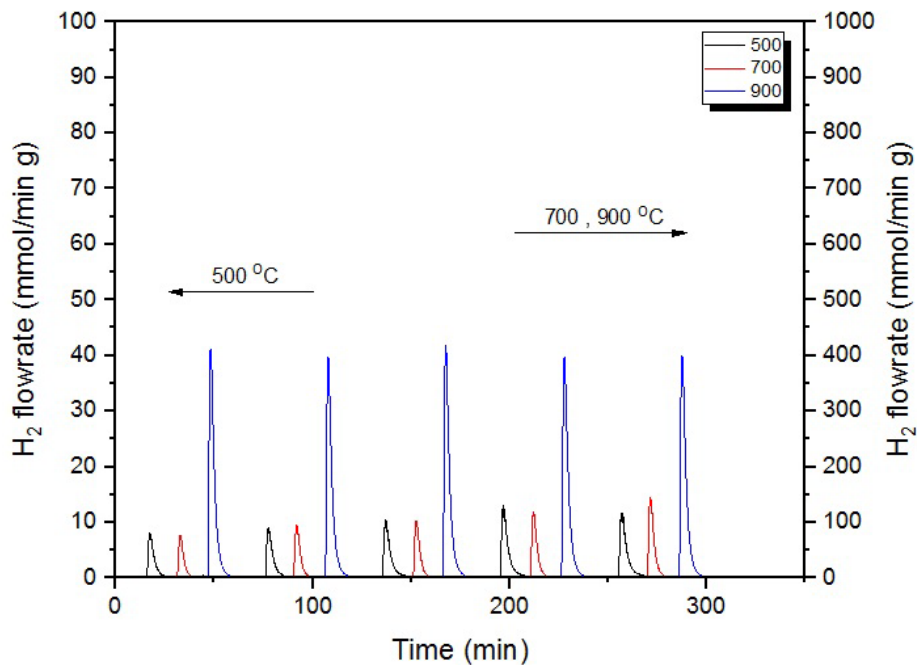
จากการทดสอบปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง  $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3.6}$  ที่อุณหภูมิรีดิวซ์และออกซิเดชัน เท่ากับ 500 700 และ 900 องศาเซลเซียส พบว่า ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เกิดเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์น้อย ที่สุดเช่นเดียวกับสารตัวอย่าง  $BaFeO_3$  โดยการทดสอบที่อุณหภูมิ 500 700 และ 900 องศาเซลเซียส จะมีปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนประมาณ 44.06, 399.74, และ 1,218.32  $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$  โดยผลการทดสอบ ปฏิกิริยาจะแสดงในรูปที่ 32 และเมื่อนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับปริมาณออกซิเจนในโครงผลึกทางทฤษฎี

พบว่า การแลกเปลี่ยนออกซิเจนในโครงผลึกจากการทดลองมีปริมาณน้อยกว่าค่าออกซิเจนที่คำนวณได้ทางทฤษฎี โดยค่าออกซิเจนที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ  $2080 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$

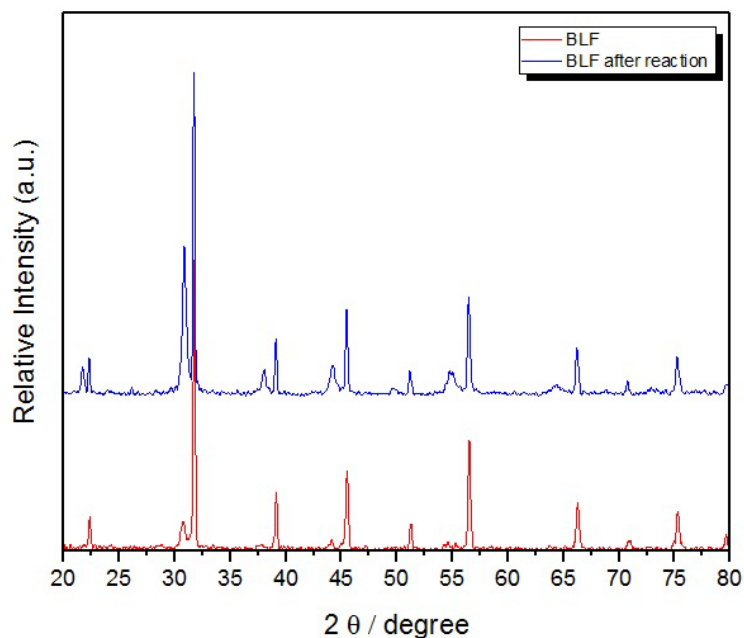


**รูปที่ 32** ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาของอนุภาคตัวอย่าง  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$

จากรูปที่ 33 แสดงปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นที่ระยะเวลาต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบว่า จากการทดสอบ 5 ไซเคิลที่ทดสอบโดยใช้ อุณหภูมิออกซิเดชัน 500, 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นเฉลี่ย คือ 41.31, 452.52 และ 1283.22 ไมโครโมลต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งจากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  ที่เผาแคลไซน์ 1000 องศาเซลเซียส โดยใช้ อุณหภูมิรีดิวซ์ 900 องศาเซลเซียสภายใต้สภาวะ 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  และอุณหภูมิออกซิเดชัน 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการไหลรวม 200 มิลลิลิตรต่อ นาที เป็นสภาวะที่ให้อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์สูงที่สุด แต่เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_3$  พบว่าที่อุณหภูมิทดสอบที่ให้ผลิตภัณฑ์สูงที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  เกิดเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนได้น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_3$  อาจเนื่องมาจากโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  มีโครงสร้างที่เสถียรมากกว่า แต่ที่อุณหภูมิการทดสอบ 500 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  ให้ก๊าซผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนมากกว่า เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทดสอบ 5 ไซเคิล ไปตรวจคุณสมบัติทางกายภาพด้วยวิธี XRD พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของโครงสร้างไปจากเดิมเล็กน้อยแสดงในรูปที่ 34 อาจเนื่องมาจากการแลกเปลี่ยนออกซิเจนภายในโครงสร้าง



รูปที่ 33 อัตราการผลิตของก๊าซ  $H_2$  ที่อัตราการไหล 200 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิรีดิวซ์และออกซิเดชัน 500, 700 และ 900 องศาเซลเซียส บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$  ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

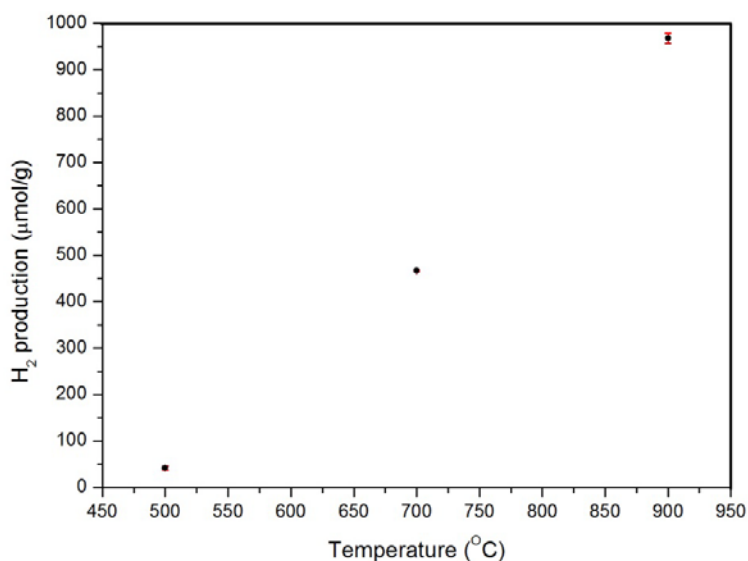


รูปที่ 34 รูปแบบ XRD ของผงอนุภาค  $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$  หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ ผงอนุภาค  $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$  หลังทดสอบปฏิกิริยา

### 5.2.3) ผลอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเพอร์อฟสไกต์ออกไซด์ โครงสร้าง $BaFe_{0.075}Gd_{0.025}O_{3-\delta}$

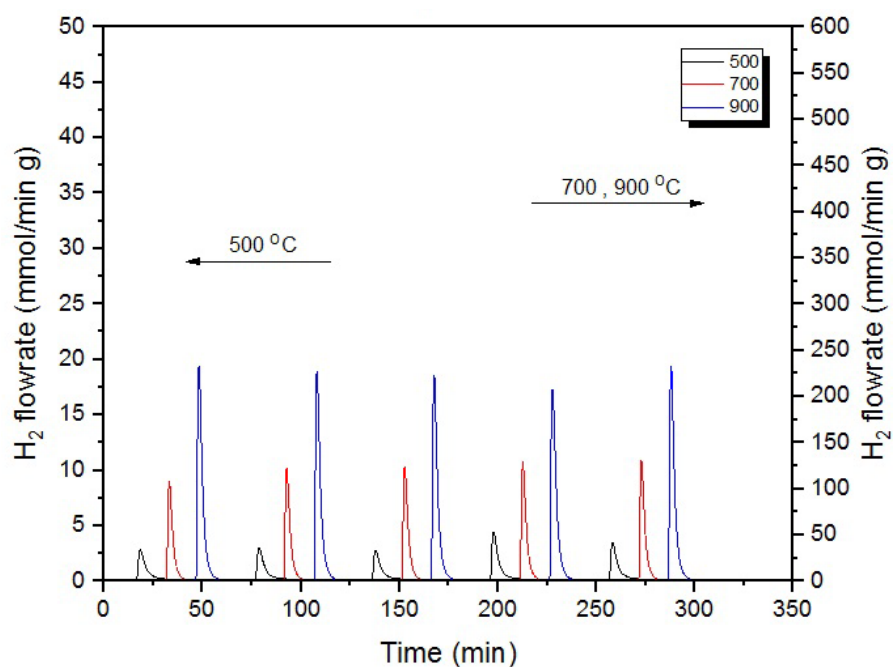
จากการทดสอบปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง  $BaFe_{0.075}Gd_{0.025}O_{3-\delta}$  ที่อุณหภูมิรีดิวซ์และออกซิเดชันเท่ากับ 500 700 และ 900 องศาเซลเซียส พบว่า ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เกิดเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์น้อยที่สุดเช่นเดียวกับสารตัวอย่าง  $BaFeO_3$  และ  $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$  โดยการทดสอบที่อุณหภูมิ 500 700 และ 900 องศาเซลเซียส จะมีปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนประมาณ 41.68, 467.08, และ 967.82

$\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$  โดยผลการทดสอบปฏิกิริยาจะแสดงในรูปที่ 35 และเมื่อนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับปริมาณออกซิเจนในโครงผลึกทางทฤษฎี พบว่า การแลกเปลี่ยนออกซิเจนในโครงผลึกจากการทดลองมีปริมาณน้อยกว่าค่าออกซิเจนที่คำนวณได้จากทางทฤษฎี โดยค่าออกซิเจนที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ  $2030 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$

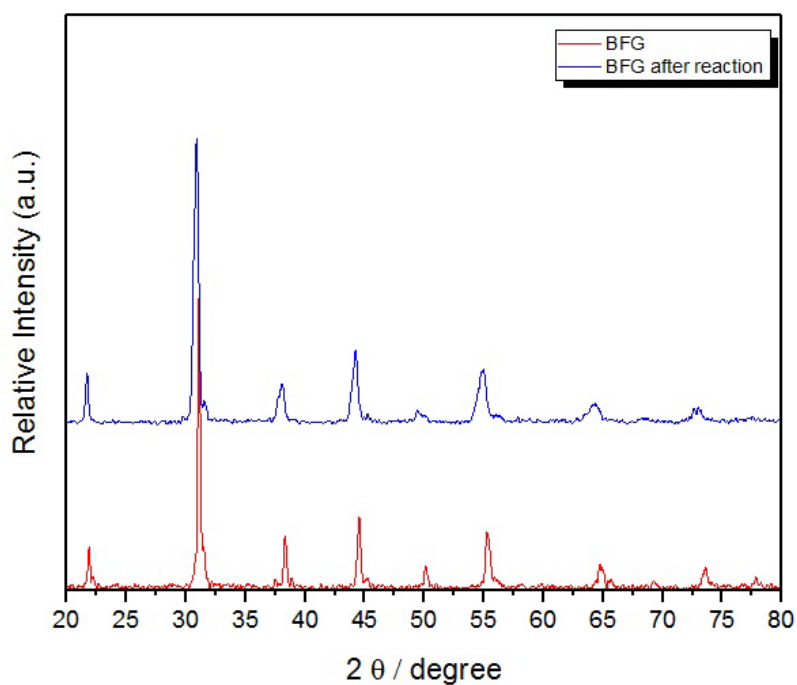


**รูปที่ 35** ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาของอนุภาคตัวอย่าง  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$

จากรูปที่ 36 แสดงปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นที่ระยะเวลาต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบว่า จากการทดสอบ 5 ไซเคิลที่ทดสอบโดยใช้อุณหภูมิออกซิเดชัน 500, 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นเฉลี่ย คือ 16.61, 366.23 และ 687.46 ไมโครโมลต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งจากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  ที่เผาแคลไซน์ 1000 องศาเซลเซียส โดยใช้ อุณหภูมิรีดิวซ์ 900 องศาเซลเซียสภายใต้สภาวะ 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  และอุณหภูมิออกซิเดชัน 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการไหลรวม 200 มิลลิลิตรต่อ นาที เป็นสภาวะที่ให้อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์สูงที่สุด แต่เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_3$  พบว่าที่อุณหภูมิทดสอบที่ให้ผลิตภัณฑ์สูงที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  เกิดเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนได้น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_3$  และ  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  อาจเนื่องมาจากโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  มีโครงสร้างที่เสถียรมากทำให้การแลกเปลี่ยนออกซิเจนในโครงผลึกเกิดได้น้อย และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทดสอบ 5 ไซเคิล ไปตรวจคุณสมบัติทางกายภาพด้วยวิธี XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเปลี่ยนรูปแบบของโครงสร้างไปจากเดิม แสดงในรูปที่ 37



รูปที่ 36 อัตราการผลิตของก๊าซ  $H_2$  ที่อัตราการไหล 200 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิรีดิวซ์และออกซิเดชัน 500, 700 และ 900 องศาเซลเซียส บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $BaFe_{0.075}Gd_{0.025}O_{3-\delta}$  ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส



รูปที่ 36 รูปแบบ XRD ของผงอนุภาค  $BaFe_{0.075}Gd_{0.025}O_{3-\delta}$  หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับ ผงอนุภาค  $BaFe_{0.075}Gd_{0.025}O_{3-\delta}$  หลังทดสอบปฏิกิริยา

## 6.สรุปและอภิปรายผล

คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ ลักษณะโครงสร้างผลึก ขนาดของผลึก และอุณหภูมิรีดักชัน ได้ถูกทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD และ TPR ตามลำดับ ซึ่งจากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  มีโครงสร้างผลึกแบบ คิวบิก โดยมีขนาดโครงสร้างผลึกที่คำนวณด้วยสมการ Scherer เท่ากับ 12.91, 39.48 และ 34.05 นาโนเมตร ตามลำดับ สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ที่มีผลต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากน้ำ ได้ถูกทำการทดสอบโดยใช้เตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง จากการทดสอบพบว่า ที่อุณหภูมิออกซิเดชันและรีดักชัน 900 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ได้แก่  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  ให้ค่าอัตราการเกิดไฮโดรเจนมากที่สุด และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดมาทำการทดสอบอย่างต่อเนื่อง โดยทำซ้ำเป็นจำนวน 5 ครั้ง หรือ 5 ไซเคิล พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ให้ค่าอัตราการเกิดก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุดที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยมีค่าของค่าเฉลี่ยของก๊าซไฮโดรเจนเท่ากับ 1691.51, 1283.22 และ 687.46 ไมโครโมลต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  ให้ค่าก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุดที่อุณหภูมิออกซิเดชันและรีดักชัน 900 องศาเซลเซียส แต่เมื่อใช้อุณหภูมิ 500 และ 700 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  และ  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  จะให้ค่าอัตราการเกิดก๊าซไฮโดรเจนมากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดสอบทั้ง 3 ชนิดไปทำการทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพด้วยวิธี XRD พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  มีโครงสร้างที่เสถียรมากที่สุด ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  และ  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  พบว่า เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างขึ้น อาจเนื่องมาจากการแลกเปลี่ยนออกซิเจนภายในโครงสร้างมากจึงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกขึ้น (topotactic transition) จากการทดสอบทั้งหมดจะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ที่นำมาทดสอบมีคุณสมบัติที่แตกต่างกัน กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  และ  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  จะให้ค่าการผลิตไฮโดรเจนมากที่สุด แต่มีโครงสร้างที่ไม่ค่อยเสถียรเท่าที่ควร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BaFe}_{0.075}\text{Gd}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$  มีโครงสร้างที่มีความเสถียรมาก แต่ให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนน้อยที่สุด

## 7. เอกสารอ้างอิงที่

- [1] กระทรวงพลังงาน, *No Title*. 2007.
- [2] ดัชนีวิเชฐ.ดร.นิสิต, “เทคโนโลยีผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่สะอาดและยั่งยืน,” *Technol. Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 59–62, 2010.
- [3] Ratchaneekorn Wanchanthuek, “Hydrogen Gas: The Expectation to Be a Promising Sustainable Energy Source,” *Burapha Sci. J.*, vol. 16, pp. 131–140, 2011.
- [4] International Energy Agency, *Hydrogen Production and Storage. R&D Priorities and Gaps*, vol. 13. 2006.
- [5] A. Demont, S. Abanades, and E. Beche, “Investigation of perovskite structures as oxygen-exchange redox materials for hydrogen production from thermochemical two-step water-splitting cycles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 24, pp. 12682–12692, 2014.
- [6] and C. P. Christos Agrafiotis, Alexandra Zygogianni, “Hydrogen Production via Solar-Aided

- Water Splitting Thermochemical Cycles with Nickel Ferrite: Experiments and Modeling,” *Am. Inst. Chem. Eng.*, vol. 59, no. 504, pp. 1213–1225, 2012.
- [7] H. Kaneko *et al.*, “Reactive ceramics of CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> (M=Mn, Fe, Ni, Cu) for H<sub>2</sub> generation by two-step water splitting using concentrated solar thermal energy,” *Energy*, vol. 32, no. 5, pp. 656–663, 2007.
- [8] J. R. Scheffe and A. Steinfeld, “Oxygen exchange materials for solar thermochemical splitting of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>: A review,” *Mater. Today*, vol. 17, no. 7, pp. 341–348, 2014.
- [9] J. Li, “Ruddlesden-Popper type phases in the Ln-Sr-Fe-O (Ln= La, Nd; n= 3) system- Synthesis & Characterization,” 2013.
- [10] A. Kumar, “Synthesis and Characterization of LaFeO<sub>3</sub> using High Energy Ball Milling,” 2011.
- [11] อารณ.วรรณกัษมา, “การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของ LaFeO<sub>3</sub> ที่มีการเจือไอออนของโลหะทรานซิชัน โดยกระบวนการขั้นตอนเดียว,” 2550.
- [12] T. Kida *et al.*, “Oxygen Permeation Properties of Partially A-Site Substituted BaFeO<sub>3-δ</sub> Perovskites,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 12, pp. E187–E191, 2009.
- [13] M. Brisotto *et al.*, “High temperature stability of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>1-y</sub>FeyO<sub>3-δ</sub> oxygen separation perovskite membranes,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1679–1690, 2015.
- [14] R. Michalsky, V. Botu, C. M. Hargus, A. A. Peterson, and A. Steinfeld, “Design principles for metal oxide redox materials for solar-driven isothermal fuel production,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 7, pp. 1–10, 2015.
- [15] M. Ezbiri, K. M. Allen, M. E. Gálvez, R. Michalsky, and A. Steinfeld, “Design principles of perovskites for thermochemical oxygen separation,” *ChemSusChem*, vol. 8, no. 11, pp. 1966–1971, 2015.
- [16] J. Wang, M. Saccoccio, D. Chen, Y. Gao, C. Chen, and F. Ciucci, “The effect of A-site and B-site substitution on BaFeO<sub>3-δ</sub>: An investigation as a cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 297, pp. 511–518, 2015.
- [17] C. Chen and F. Ciucci, “Designing Fe-based oxygen catalysts by density functional theory calculations,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 19, pp. 7058–7065, 2016.
- [18] กฤษดา นุรักษ์จิตุพร. วิทยาคุณ นุรักษ์, *การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์ Catalysis: Fundamental and application*, 1st ed. โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- [19] อัครทิวาสมชัย, *ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง*. บริษัทสำนักพิมพ์ท็อป จำกัด, 2546.
- [20] A. Monshi, M. R. Foroughi, and M. R. Monshi, “Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD,” *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 154–160, 2012.
- [21] F. Dong, Y. Chen, D. Chen, and Z. Shao, “Surprisingly high activity for oxygen reduction reaction of selected oxides lacking long oxygen-ion diffusion paths at intermediate temperatures: A case study of cobalt-free BaFeO<sub>3-δ</sub>,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 14, pp. 11180–11189, 2014.
- [22] Y. Lu *et al.*, “Novel cobalt-free BaFe<sub>1-x</sub>GdxO<sub>3-δ</sub> perovskite membranes for oxygen

separation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 27, pp. 10454–10466, 2016.

#### 8. กิจกรรมอื่นๆที่เกี่ยวข้อง ได้แก่

- (1) ผลงานอื่นๆ เช่น การไปเสนอผลงาน การได้รับเชิญไปเป็นวิทยากร  
วิทยากรเรื่อง Solar thermal process for CO<sub>2</sub> utilization ที่มหาวิทยาลัย Oregon state  
university ประเทศสหรัฐอเมริกา วันที่ 30 กรกฎาคม 2557
- (2) การเชื่อมโยงทางวิชาการกับนักวิชาการอื่นๆทั้งในและต่างประเทศ
  - Prof. Suttichai Assabamrungrat, CU, Thailand (fuel cells, hydrogen productions, catalysis)
  - Assoc. Prof. Navadol Laosiripojana, JGSEE, KMUTT, Thailand (fuel cells, hydrogen productions, catalysis, bio-diesel, bio-refineries, cellulosic biomass conversions)
  - Prof. Goran N. Jovanovic, OSU, U.S.A. (micro-device, coating techniques for catalyst deposition, computational catalysis)
  - Prof. Aldo Steinfeld; ETH Zurich, Switzerland (Solar thermal technology)
  - Prof. David Chadwick; Imperial College London, UK (catalysis, reaction engineering, steam reforming, hydrogen production)
  - Assoc. Prof. Michael Oelgemoeller, James Cook University, Australia (Solar chemistry, photo catalysis)
  -

#### 9. ปัญหาและอุปสรรค (ถ้ามี)

-

#### 10. ความเห็นและข้อเสนอแนะ

-

#### 11. ภาคผนวก

-