

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 เซลล์เชื้อเพลิง [1, 15, 16]

**เซลล์เชื้อเพลิง** คืออุปกรณ์หรือเครื่องมือที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า โดยอาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ส่วนประกอบสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยแก๊สเชื้อเพลิง และแก๊สออกซิไดซ์ จึงทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงไม่มีมลภาวะ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงอาศัยปฏิกิริยาเคมีเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง ซึ่งจะได้ผลผลิตเป็น ความร้อน น้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีนี้จะนำไปใช้ให้ความร้อนกับอุปกรณ์หรือเครื่องมือหากมีปริมาณความร้อนมากพอ หรืออาจนำมาเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานอื่น ๆ เพื่อใช้ประโยชน์อื่น ๆ ได้อีก

#### ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง (Type of Fuel Cells)

การแบ่งประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงในปัจจุบันแบ่งออกเป็น 6 ชนิด ตามชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์และสภาวะการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด ดังตารางที่ 2.1

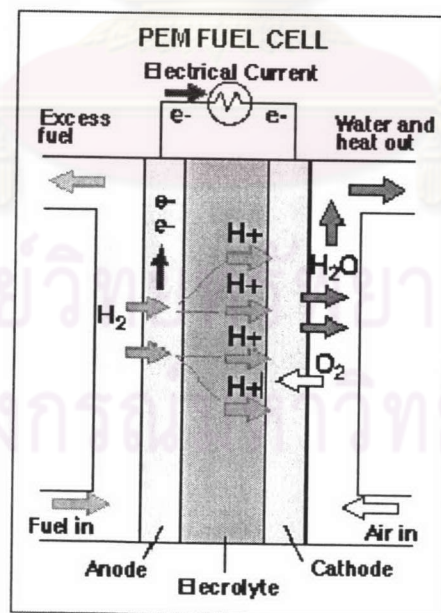
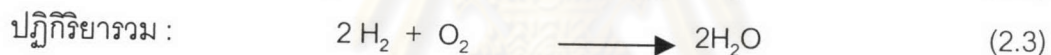
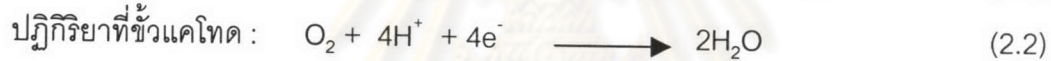
ตารางที่ 2.1 ชนิดและสภาวะการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ

Fuel Cell Type	Electrolyte	Anode Gas	Cathode Gas	Temperature
Proton Exchange Membrane (PEM)	Solid polymer membrane	Hydrogen	Pure or atmospheric oxygen	75 °C (180 °F)
Alkaline (AFC)	Potassium Hydroxide	Hydrogen	Pure oxygen	Below 80 °C
Direct Methanol (DMFC)	Solid polymer membrane	Methanol solution in water	Atmospheric oxygen	75 °C (180 °F)
Phosphoric Acid (PAFC)	Phosphoric Acid	Hydrogen	Atmospheric oxygen	210 °C (400 °F)
Molten Carbonate (MCFC)	Alkali Carbonates	Hydrogen, Methane	Atmospheric oxygen	650 °C (1200 °F)
Solid Oxide (SOFC)	Ceramic Oxide	Hydrogen, Methane	Atmospheric oxygen	800-1000 °C (1500-1800 °F)

### 2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนหรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมกับลักษณะการใช้งานที่กำลังเคลื่อนที่ เช่น รถยนต์ หรือเครื่องใช้ไฟฟ้าที่มีขนาดเล็กต่างๆ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความหนาแน่นของกำลังไฟสูง และมีสภาวะการทำงานที่อุณหภูมิและความดันต่ำ คืออยู่ในช่วง 60 – 100 °C

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว คือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด วางประกบกันโดยตรงกลางจะมีแผ่นพอลิเมอร์ของแข็งซึ่งเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนโปรตอนดังแสดงในรูป 2.1 ขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ขั้วจะต้องมีความพรุนสูงและมีตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะอยู่ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับขั้วไฟฟ้านี้จะต้องสามารถทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชันได้ดี เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะมีตระกูล ปฏิกิริยาทางด้านขั้วแอโนดและแคโทดแสดงดังสมการ 2.1 ถึง 2.3

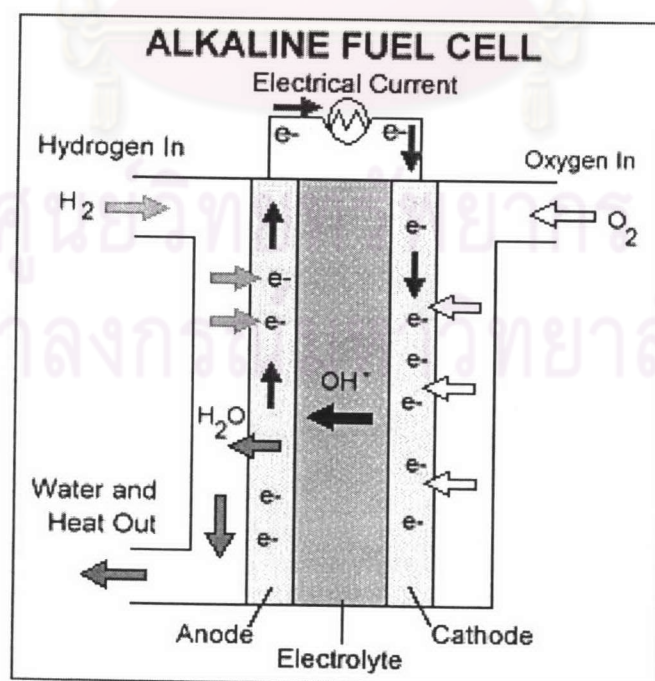
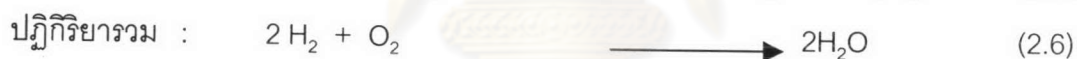
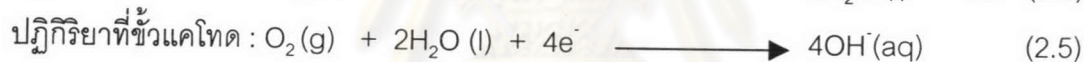


รูปที่ 2.1 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน [15]

### 2.1.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ มีสารอิเล็กโทรไลต์เป็นพวกต่าง เช่นโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ไม่จำเป็นต้องใช้โลหะตระกูลสูงในการเร่งปฏิกิริยาก็สามารถมีประสิทธิภาพในการทำงานสูงได้ เช่น ใช้นิกเกิล (Ni) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ดังแสดงในรูป 2.2 เนื่องจากสารละลายโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ มีสมบัติในการนำไอออนไฮดรอกไซด์ได้สูงที่สุดในบรรดาไฮดรอกไซด์ของธาตุในกลุ่มอัลคาไลน์ โดยที่สารละลายโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 30 % จะให้ค่าการนำไอออนที่เหมาะสม ซึ่งจะให้ค่าความต่างศักย์สูงที่สุดที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกัน (Current Density) นอกจากนี้โปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ควรมีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากถ้ามีสิ่งเจือปนจะมีความเป็นพิษกับตัวเร่งปฏิกิริยา และไม่ควรใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากว่าหากมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) เข้ามาในระบบจะทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ เกิดเป็นโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ซึ่งไม่ละลายในสารโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น ทำให้ไปอุดรูพรุนของขั้วไฟฟ้าและประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้านลดลง การกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากระบบได้โดยการดูดซับกับน้ำซาดา

ปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ดังสมการ 2.4 ถึง 2.6

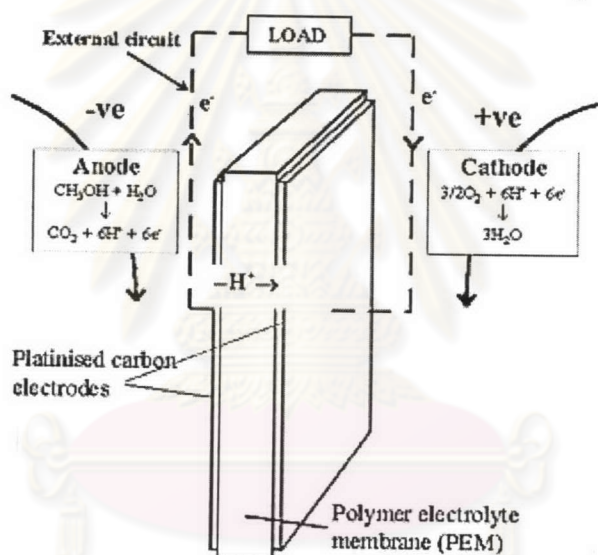


รูปที่ 2.2 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ [15]



### 2.1.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรงจะมีหลักการทำงานคล้ายๆกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ดังแสดงในรูป 2.3 สร้างขึ้นเพื่อให้สามารถใช้เชื้อเพลิงจากเมทานอลได้โดยตรง โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเปลี่ยนรูป (Reforming) เพื่อให้เกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนสำหรับนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแล้วมีปัญหาการปนเปื้อนของแก๊สเชื้อเพลิงตามมา แต่จากการทดลองใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้ในรถแข่งแบบโกคาร์ท (Go-Cart) ในปัจจุบันพบว่าให้ประสิทธิภาพค่อนข้างต่ำ ยังต้องการการคิดค้นและพัฒนาเพื่อให้สามารถให้ใช้งานได้ดีขึ้นอีกในอนาคต นอกจากนี้ปัญหาหลักของการใช้เมทานอลซึ่งประกอบด้วยคาร์บอน จะปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาโดยตรง จึงทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และเมทานอลยังเป็นเชื้อเพลิงที่ค่อนข้างมีพิษอีกด้วย ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการด้านล่าง 2.7 ถึง 2.9

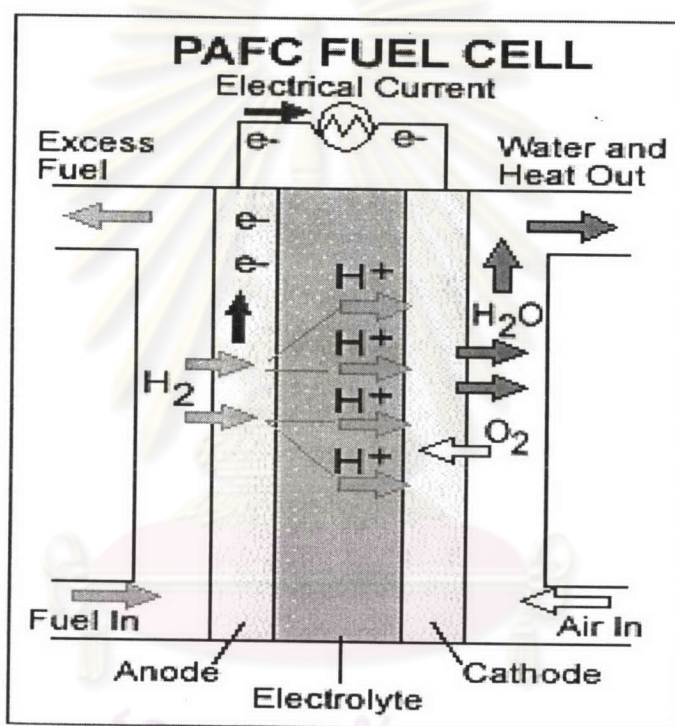


รูปที่ 2.3 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง [16]



### 2.1.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารอิเล็กโทรไลต์โดยที่กรดฟอสฟอริกจะถูกบรรจุอยู่ในเมทริกซ์ของซิลิคอนคาร์ไบด์ (Silicon Carbide) ซึ่งถูกประกบด้วยอิเล็กโทรไลต์ทั้ง 2 ด้าน แก๊สเชื้อเพลิงที่ใช้ทางด้านแอโนดคือแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการเปลี่ยนรูป ส่วนแก๊สทางแคโทด คือแก๊สออกซิเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกคือแพลทินัม ซึ่งกระจายตัวอยู่บนคาร์บอนแบล็ค (carbon black) โดยมีสาร PTFE (Teflon) ทำหน้าที่ในการประสาน โครงสร้างและการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกแสดงดังรูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการ 2.10 ถึง 2.12



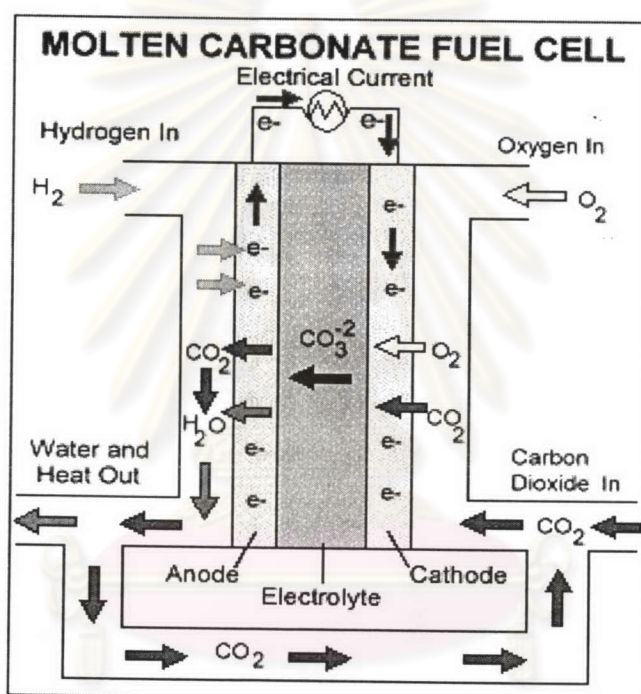
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก [15]



อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกจะอยู่ในช่วง  $170 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$  ซึ่งที่สภาวะนี้สารละลายอิเล็กโทรไลต์จะมีความเสถียร เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกจึงสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงปานกลาง

### 2.1.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอม (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

โครงสร้างและการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมแสดงดังรูปที่ 2.5 แก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิไดซ์จะถูกป้อนเข้าทางด้านหลังของขั้วแอโนด และขั้วแคโทดตามลำดับ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 600 – 800 °C โดยสารอิเล็กโทรไลต์จะต้องอยู่ที่อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง และคาร์บอนเนตไอออน ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) จะมีการเคลื่อนที่จากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วอิเล็กโทรดดังแสดง ในสมการ 2.13 ถึง 2.14



รูปที่ 2.5 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอม [15]



ที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สเชื้อเพลิง ซึ่งให้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง พื้นฐาน แก๊สไฮโดรเจนที่อยู่ในแก๊สเชื้อเพลิงจะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนเนตไอออน ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) เกิดเป็นน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ลักษณะของขั้วแอโนดจะเป็นโลหะที่มีความพรุนสูง ประกอบด้วยโลหะผสมของนิกเกิล ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน ขั้วแอโนดต้องมีพื้นที่ผิวและค่าการนำไฟฟ้าสูง และถูกเตรียมโดยการเผาผืนิก (Sintering) ของนิกเกิล



กับผงโครเมียมในบรรยากาศแบบรีดักชันที่อุณหภูมิ 900 – 1000 °C ปัจจุบันได้นำวัสดุอื่นที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับวัสดุเดิมมาใช้งาน เช่น โลหะออกไซด์ผสม Sb Sn Ta และ

Ru



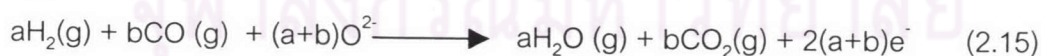
ที่ขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดเป็นคาร์บอเนตอิออนตามสมการ ขั้วแคโทดเป็นวัสดุที่มีความพรุนตัวทำจากสารประกอบของลิเทียม (Li) ที่เติมลงในนิกเกิลออกไซด์ที่มีความพรุนตัวสูง ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดรีดักชันของตัวออกซิไดซ์ ขั้วแคโทดควรมีค่าการนำไฟฟ้าสูงและทนทานต่อการกัดกร่อน ปัจจุบันได้มีการนำวัสดุอื่นที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงมาใช้แทนขั้วแคโทด เช่นการเติมนิกเกิลลงในสารละลายของเหล็ก

จากปฏิกิริยาจะเห็นว่าน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ จะเป็นองค์ประกอบที่มีความสำคัญของแก๊สเชื้อเพลิง โดยน้ำจะถูกผลิตขึ้นจากปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดและทำให้เกิดไฮโดรเจนจำนวนมาก ส่วนคาร์บอเนตอิออนซึ่งถูกใช้ในปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดจะเกิดขึ้นใหม่ที่ขั้วแคโทด และถูกส่งไปยังขั้วแอโนดโดยแรงทางไฟฟ้าเคมี แก๊สออกซิเจนที่ต้องการใช้ในปฏิกิริยาจะถูกป้อนเข้ามาโดยใช้อากาศ ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากขั้วแอโนดจะนำมาจากกาป้อนเวียนไปที่ขั้วแคโทด

### 2.1.6 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

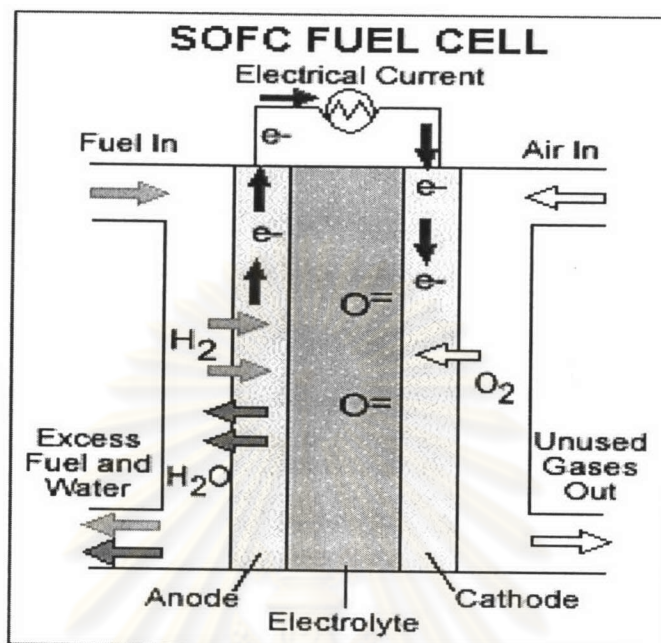
เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งได้รับความสนใจที่จะนำมาพัฒนาในการผลิตกระแสไฟฟ้าเชิงอุตสาหกรรมเนื่องจากมีสภาวะการทำงานที่สูง และทนต่อสิ่งเจือปนในสารตั้งต้น ทำให้สามารถใช้กับไฮโดรเจนที่มาจากกระบวนการเปลี่ยนรูป (Reforming) ได้ ปฏิกิริยาการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแสดงดังสมการ

ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด:



ในระบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งทั้งขั้วไฟฟ้าและสารอิเล็กโทรไลต์ดังแสดงในรูป 2.6 ทำมาจากวัสดุเซรามิกพวกออกไซด์ของแข็ง เช่น Ytria หรือ เซอโคเนีย (Zirconia) โดยจะมีความสามารถเป็นตัวนำ อิออน  $\text{O}^{2-}$  ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 °C การไหลเวียนกลับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด สิ่งที่ไม่จำเป็นเช่น แก๊สธรรมชาติ แก๊สจาก

ถ่านหินหรือเชื้อเพลิงที่สามารถระเหยได้จะถูกเปลี่ยนให้กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนในตัวเซลล์เชื้อเพลิง และความร้อนที่เกิดจากกระบวนการสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้



รูปที่ 2.6 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง [15]

## 2.2 กระบวนการเกิดปฏิกิริยาของ Preferential Oxidation

สมการที่เกิดปฏิกิริยาในกระบวนการ Preferential Oxidation มี 2 สมการดังแสดงในสมการ 2.16 และ 2.17 คือ



โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาถึงวิธีการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ปนมากับแก๊สที่ได้จากกระบวนการวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water gas shift) เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงให้เพิ่มขึ้น โดยศึกษาถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ในบรรยากาศของไฮโดรเจน เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่เกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด



### 2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา [2]

เป็นสารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาในจำนวนน้อยมากเมื่อเทียบกับสารตั้งต้นแล้วทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นโดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหลังจากปฏิกิริยาเสร็จสิ้น โดยสมมูลของปฏิกิริยาไม่เปลี่ยน

#### คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ไม่รบกวนสมมูลของปฏิกิริยา
2. ช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา ( $E_a$ )
3. ต้องเป็นสสารเสมอ

ปฏิกิริยาอะคะตะไลซิส (Catalytic reaction หรือ Catalysis) สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท คือ

1. ปฏิกิริยาอะคะตะไลซิสแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalytic Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในสถานะเดียวกัน เช่น การสังเคราะห์  $\text{CH}_3\text{COOH}$  จาก  $\text{CH}_3\text{OH}$  และ  $\text{CO}$  โดยใช้ rhodium complex ประเภทของปฏิกิริยาอะคะตะไลซิสแบบเอกพันธ์
  - 1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส ได้แก่ Nitrogen oxide ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Sulfur dioxide ในกระบวนการผลิตกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - 1.2 สภาพที่เป็นของเหลว เช่น การใช้กรดและเบสในกระบวนการไฮโดรลิซิสของพวกเอสเทอร์
2. ปฏิกิริยาอะคะตะไลซิสแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalytic Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะต่างกัน ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยา ดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพน
3. Enzymatic Catalysis ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเอนไซม์ (enzyme) มีทั้งแบบเอกพันธ์ และแบบวิวิธพันธ์ ส่วนใหญ่ที่ใช้กันในปัจจุบันเป็นแบบเอกพันธ์ (เอนไซม์เป็น mobilized enzyme) แต่ได้มีการพัฒนา immobilized enzyme ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst)

### 2.2.2 ตัวรองรับ [3]

เป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง อาจอยู่ในรูปของเม็ด (Pellet) หรือผง (Powder) ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม คือ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alumina),  $\text{SiO}_2$  (Silica) และ Activated carbon

#### หน้าที่ของตัวรองรับ (Support)

- ทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะ (Metal active site) ได้ดีที่สุด
- เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวที่มีโครงสร้างไม่แข็งแรง
- เพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างของตำแหน่งว่างในการเกิดปฏิกิริยา (Active site)
- เพิ่มความสามารถในการต้านทานภาวะ การรวมตัวกันเนื่องจากความร้อน (Agglomeration)

#### การเลือกตัวรองรับ (Support)

- เชื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
- มีสมบัติเชิงกลที่ต้องการ เช่น ทนต่อการขัดสี, มีความแข็งแรง หรือ ทนต่อแรงกด เป็นต้น
- เสถียรภายใต้ภาวะของปฏิกิริยาและภาวะที่ใช้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่
- ควรมีพื้นที่ผิวมาก แต่ต้องคำนึงถึงขนาดของโมเลกุล
- มีรูพรุน ประกอบด้วยขนาดรูพรุนเฉลี่ยและการกระจายตัวของรูพรุน
- ราคาถูก

ตัวรองรับที่ศึกษาในกระบวนการ Preferential Oxidation ส่วนใหญ่เป็นพวกอะลูมินาจากคุณสมบัติที่ได้กล่าวแล้วในส่วนข้างบน

ส่วนงานวิจัยนี้ได้ศึกษาตัวรองรับซีเรีย ( $\text{CeO}_2$ ) ซึ่งมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

1. สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีในกระบวนการ CO Oxidation
2. มีคุณสมบัติเก็บออกซิเจนได้ดีบนตัวรองรับ
3. ป้องกันการรวมตัวเป็นก้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิว
5. ช่วยสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟ

### 2.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและเตรียมตัวรองรับ[4, 5]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและเตรียมตัวรองรับโดยทั่วไปมี 2 แบบ คือ

1. วิธีการตกตะกอน (Precipitation Method) เป็นการผสมสารละลายตั้งแต่ 2 ชนิด เป็นต้นไป เพื่อทำให้เกิดการตกตะกอนแล้วตามด้วย การกรอง การล้าง การทำให้แห้ง การจัดรูปร่าง และการให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดเป็นสารเนื้อเดียวและเกิดเป็นสารประกอบขึ้นโดยการแพร่กระจายของความร้อน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแบบตกตะกอน สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

#### 1.1. การตกตะกอนแบบธรรมดา

##### การเตรียม

เติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงในสารละลายพวกแอลคาไลน์ไฮดรอกไซด์ (Alkaline hydroxide) หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide) หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium carbonate) จะทำให้เกิดการตกตะกอนในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ (Metal hydroxide) แล้วให้ความร้อนเปลี่ยนตะกอนให้อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ (Metal oxide)

#### 1.2. การตกตะกอนร่วม (Coprecipitation)

##### การเตรียม

เตรียมสารละลายของเกลือโลหะ 2 ชนิด เช่น การเตรียมโลหะบนตัวรองรับแมกนีเซียมออกไซด์ ต้องเตรียมสารละลายเกลือโลหะ และเกลือแมกนีเซียมก่อน จากนั้นเติมสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอน (Precipitation agent) เช่น โลหะอัลคาไลน์คาร์บอเนต ( $\text{NaCO}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ) ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้น (Catalyst precursor) แล้วให้ความร้อนเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้น (Catalyst precursor) สลายตัว ได้โลหะออกไซด์บนตัวรองรับ (Support) ที่ต้องการ เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ และอะลูมินา เป็นต้น

##### ข้อควรระวังในการเตรียม

1. ควบคุมภาวะในการเตรียม เช่น ความเป็นกรด-เบส (pH) อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน เป็นต้น ซึ่งตัวแปรเหล่านี้ มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก
2. การเลือกเกลือโลหะเริ่มต้น จะต้องเป็นประเภทที่หาง่ายและละลายน้ำได้ดี บางกรณีต้องหลีกเลี่ยงการใช้ธาตุที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น คลอไรด์ เนื่องจากกรดที่มาจากกรดคลอไรด์ที่อุณหภูมิสูงมีฤทธิ์กัดกร่อน หรือไฮเดียม ซึ่งสารประกอบไฮเดียมจะช่วยให้เกิดการรวมตัวที่อุณหภูมิสูงได้



3. ตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ ไม่สามารถใช้เป็นโลหะซัลเฟตได้ เนื่องจากโลหะซัลเฟตสามารถถูกรีดิวซ์ไปเป็นซัลไฟด์ที่เป็น สารพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้

## 2. วิธีการแบบฝัง (Impregnation Method)

เป็นวิธีการที่ง่าย และใช้กันมากที่สุด ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้โดยการเติมตัวรองรับ (Support) เช่น อะลูมินาในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรท เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้เกลือโลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแบบฝังตัว สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

### - การฝังตัวแบบเปียก (Wet-Impregnation)

เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ โดยปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ จะหาจากปริมาณที่แตกต่างของเกลือโลหะก่อนและหลัง

### - การฝังตัวชนิดแห้ง (Dry-Impregnation or Impregnation to incipient wetness)

ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัวและพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณเท่ากับ ปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งสามารถควบคุมปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้แห้งและเผาที่อุณหภูมิสูง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังชนิดแห้งและเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีโซลเจล

คุณสมบัติที่ดีของการเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีโซลเจล คือ

1. ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิว
2. สามารถควบคุมขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา
3. มีการกระจายของรูพรุนได้ดี

## 2.2.4 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### 1. การทำให้แห้ง (Drying)

ทำในตู้อบหรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่นิยมทำในตู้อบที่ 100 °C ประมาณ 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2. การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง มีเหตุผลหลายประการ ดังนี้

1. เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการ เช่น ตัวประสาน (Binder) สารหล่อลื่นของไอออนบวก/ไอออนลบที่ไม่เสถียร และสารที่ระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในช่วงต้นแรก

2. อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอที่จะทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมของผลึกของความร้อนที่มากเกินไป (Excessive sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัว (Sintering) จะทำให้พื้นที่ผิว (Surface area) ลดลง ผลทำให้ตำแหน่งที่ว่างไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) ลดลง และอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่เล็กลง
3. การเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ โดยการเลือกใช้อุณหภูมิขึ้นกับโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) ปัญหาที่พบในระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง คือ อาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์กับอะลูมินา ได้โลหะอะลูมินेट ( $\text{MeAl}_2\text{O}_4$ ) โลหะออกไซด์กับซิลิกา ได้โลหะซิลิเกต เป็นต้น

### 2.2.5 การรีดิวซ์เป็นโลหะ (Reduction to the Metal)

การรีดิวซ์สามารถทำได้ทั้งในเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) หรือเตาเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination) ทั้งนี้ขึ้นกับความว่องไวของโลหะหลังจากการรีดิวซ์ โดยบางชนิดสามารถลุกติดไฟได้เอง จึงควรทำในเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เผาในบรรยากาศไฮโดรเจน หรือ ไนโตรเจน บริสุทธิ์ หรือไฮโดรเจนในฮีเรียม ดังสมการ 2.18



อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์โลหะหมู่ VIII B ประมาณ 300-400 องศาเซลเซียส โดยอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการรีดิวซ์ต้องไม่มากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.3 เครื่องมือที่สำคัญในการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ [6]

### 2.3.1 เครื่องวัดพื้นที่ผิว(Surface Area Analyzer )

พื้นที่ผิว (surface area) ของสาร เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ ประกอบกับการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้ อาศัยการวัดจากปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (adsorb) บนผิวของสาร แล้วนำมาคำนวณเป็นพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของสารต่อไป

#### ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการเบื้องต้น

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์ และ เทลเลอร์ (Brunauer, S., Emmett, P.h., and Teller, e., BET) ได้ศึกษาการดูดซับ (adsorption) แก๊สไนโตรเจนบนผิวของสารที่อยู่ในสถานะของแข็งที่มีลักษณะเป็นโมเลกุลหลายชั้น (multilayer) ภายใต้อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (Standard Temperature and Pressure, STP) พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (monolayer) และในขณะเดียวกันแก๊สไนโตรเจนส่วนที่เหลือจะเคลือบบนผิวของสารในลักษณะ ที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนเป็นสมการที่เรียกว่า “ สมการของBET ” (BET equation) ได้แสดงในสมการ 2.19

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left[ \frac{1}{V_m C} \right] + \left[ \frac{C-1}{V_m C} \right] \left[ \frac{P}{P_0} \right] \quad (2.19)$$

โดยที่

- P คือ ความดันของแก๊ส (ตัวถูกดูดซับ) ที่ใช้ขณะทำการทดลอง (มิลลิเมตรปรอท)
- $P_0$  คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ (มิลลิเมตรปรอท)
- V คือ ปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับทั้งหมดที่ความดัน P (ลูกบาศก์เมตร)
- $V_m$  คือ ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร ด้วยความหนา 1 ชั้นโมเลกุลเต็มพอดี (ลูกบาศก์เมตร)
- C คือ ค่าคงที่ที่อยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ



จากสมการของ BET สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้ โดยนำค่าปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร หรือค่า  $V_m$  ที่ได้จากสมการ 2.19 ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุล ของแก๊ส ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพความหนา 1 ชั้นโมเลกุล แล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ ดังสมการ 2.20

$$S_{sp} = \frac{N_A a_{max} S_0}{W} \quad (2.20)$$

โดยที่	$S_{sp}$	คือ	พื้นที่จำเพาะของสาร (ตารางเมตรต่อกรัม)
	$N_A$	คือ	เลขอาโวคาโดรน์มเบอร์ ( $6.023 \times 10^{23}$ ) (โมเลกุลต่อกรัมโมล)
	$A_{max}$	คือ	จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับในสภาพความหนา 1 ชั้นโมเลกุล
	$S_0$	คือ	พื้นที่ตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ ( $16.2 \times 10^{-20}$ ) (ตารางเมตร)
	$W$	คือ	น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (กรัม)

#### การคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยนัยใช้ทฤษฎีของ BET

ในการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสารสามารถวัดได้โดยวิธีวัดจุดเดียว (single point method) หรือวิธีวัดหลายจุด (multipoint method) แต่โดยทั่วๆ ไปจะใช้วิธีวัดหลายจุดเพราะให้ผลที่ถูกต้องแม่นยำกว่าวิธีวัดจุดเดียว สำหรับวิธีวัดหลายจุดจะใช้ความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนในอัตราส่วนตามต้องการ (ไม่เกิน 30 เปอร์เซ็นต์) ดังนั้นข้อมูลที่ได้จะเป็นปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับหรือคาย (desorb) ออกจากผิวของสารที่เข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนต่างๆ กัน หลังจากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้ในแต่ละจุด หรือความเข้มข้นของไนโตรเจนไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้ทฤษฎีของ BET ซึ่งสามารถเขียนในรูปของสมการเส้นตรงดังสมการ 2.21 ได้ดังนี้

$$Y = a + bx \quad (2.21)$$

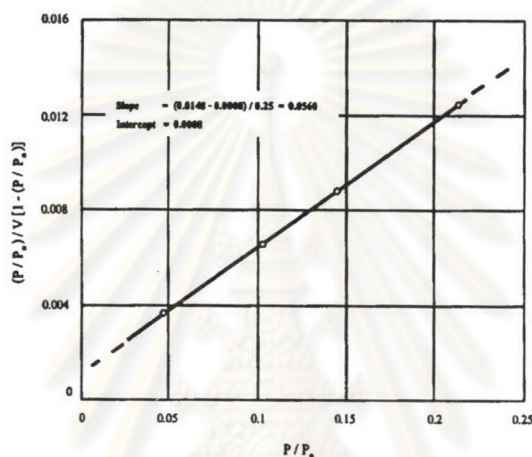
$$\text{โดยที่} \quad Y = \frac{P}{V(P_0 - P)} \quad (2.22)$$

$$X = \frac{P}{P_0} \quad (2.23)$$

$$a = \frac{1}{V_m C} \quad (2.24)$$

$$b = \frac{C-1}{V_m C} \quad (2.25)$$

ซึ่งมีส่วนตัด (intercept) แกน Y เป็น  $1 / (V_m C)$  และความชัน (slope) เป็น  $(C-1) / (V_m C)$  และค่าความเข้มข้นของไนโตรเจนแต่ละค่าที่ใช้ในการวัดสามารถนำไปคำนวณเป็นค่า  $P/P_0$  ได้ ในขณะที่ค่า  $V$  เป็นค่าที่ได้จากเครื่อง ดังนั้นเมื่อนำข้อมูลที่ได้ไปเขียนกราฟระหว่าง  $P/P_0$  กับ  $PV/(P_0 - P)$  หรือ  $P/P_0$  กับ  $(P/P_0) / V[1-(P/P_0)]$  จะได้กราฟเส้นตรงดังแสดงในรูป 2.7 ที่สามารถหาค่า  $V_m$  และค่า  $C$  ได้จากส่วนตัดแกน Y และความชัน แล้วจึงนำค่า  $V_m$  ที่ได้จากกราฟนี้ ไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร



รูปที่ 2.7 กราฟที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการของ BET [6]

### หลักการเบื้องต้น

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสารจะอาศัยหลักการวัดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊ส ในขณะที่แก๊สมีการเคลื่อนที่ (dynamic analysis) โดยแก๊สที่เป็นตัวดูดซับ (แก๊สไนโตรเจน) จะถูกผสมกับแก๊สเฉื่อย (inert gas) (แก๊สฮีเลียม) ในอัตราส่วนที่เหมาะสม และในการวัดปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสาร จะอาศัยความแตกต่างของสมบัติด้านการนำความร้อนของแก๊สแต่ละชนิด ทั้งนี้เพราะปริมาตรการนำความร้อนของแก๊สแปรผันโดยตรงกับปริมาตรของแก๊สที่ไหลผ่านเซลล์นำความร้อน (Thermal Conductivity Cell, TCD) ซึ่งสามารถตรวจวัดได้

ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง โดยทั่ว ๆ ไปเครื่องจะประกอบด้วย

- ตัวจ่ายแก๊ส (gas supplier)
- เครื่องควบคุมการไหล (flow controller) ของแก๊ส
- ระบบใส่ตัวอย่าง
- เซลล์นำความร้อน

**ตัวจ่ายแก๊ส** ทำหน้าที่จ่ายแก๊สไปสู่ระบบต่างๆ ของเครื่อง

**เครื่องควบคุมการไหลของแก๊ส** ทำหน้าที่ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สผสม 2 ชนิด คือแก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมซึ่งเป็นแก๊สพาหะ (carrier gas) ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ซึ่งอัตราการไหลของแก๊สผสมที่ไหลเข้าเครื่องจะถูกควบคุมอยู่ที่ประมาณ 12 ถึง 15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

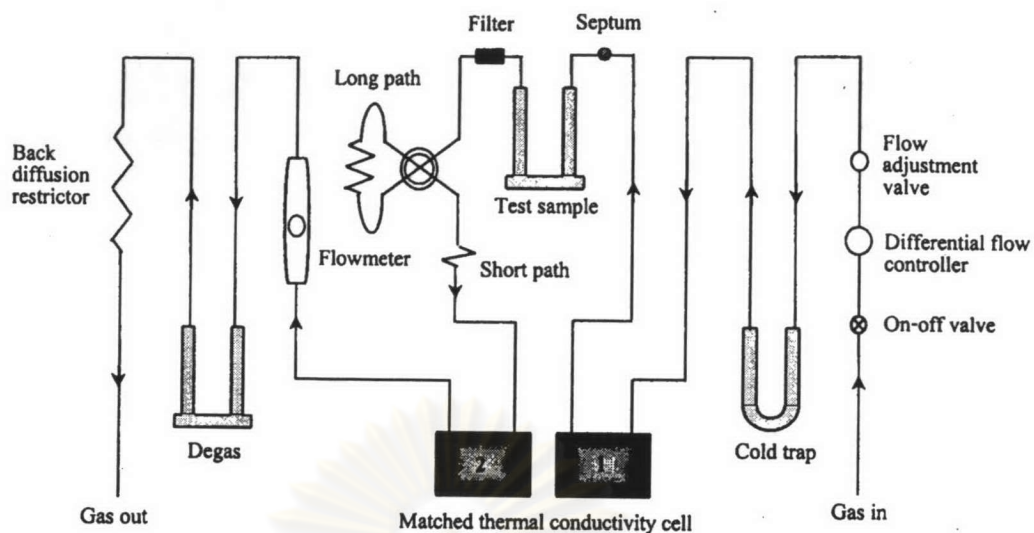
**ระบบใส่ตัวอย่าง** เป็นส่วนที่ใช้สำหรับใส่ตัวอย่างที่ต้องการวัดพื้นที่ผิว ซึ่งจะอยู่ระหว่างหัวเซลล์นำความร้อนด้านขวาและด้านซ้าย

**เซลล์นำความร้อน** มีด้วยกัน 2 ชุด ทำหน้าที่เป็นตัววัดปริมาณการนำความร้อนที่แตกต่างกันระหว่างหัวเซลล์นำความร้อนทั้งสอง (ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของปริมาณความเข้มข้นของแก๊สผสมของเซลล์นำความร้อนทั้งสอง) เมื่อเกิดการดูดซับและการคายแก๊สออกมา แล้วจึงแปลงสัญญาณนั้นออกมาเป็นปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและคายออกมา

สำหรับเครื่องวัดของสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ใช้อยู่ในปัจจุบันเป็นรุ่น FlowSorb II 2300 ซึ่งสามารถวัดพื้นที่ผิวจำเพาะได้ต่ำสุด 0.01 ตารางเมตรต่อกรัม และสามารถวัดปริมาณรูพรุนทั้งหมด (total pore volume) ได้ต่ำสุด 0.005 ลูกบาศก์เซนติเมตร

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





รูปที่ 2.8 หลักการทำงานของเครื่องวัดพื้นที่ผิว [6]

แก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมจะถูกผสมในอัตราส่วนที่เหมาะสมตามที่ต้องการโดยเครื่องควบคุมการไหลของแก๊ส แก๊สผสมที่ได้จะไหลผ่านโคลแทร์พ (cold trap) ที่หล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลว เพื่อให้สิ่งปนเปื้อนหรือแก๊สอื่นๆ ที่ไม่ต้องการควบแน่นอยู่ในหลอดแก้วโคลแทร์พนี้ ส่วนแก๊สที่ผ่านเข้าไปยังระบบจะเป็นแก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์เท่านั้น ซึ่งแก๊สผสมนี้จะถูกส่งผ่านไปยังหัวเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) ผ่านหลอดใส่ตัวอย่าง และหัวเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) หลังจากนั้นจะผ่านตัววัดอัตราการไหลของแก๊ส (flowmeter) แล้วไหลสู่บรรยากาศภายนอก ณ อุณหภูมิห้องโดยที่แก๊สไนโตรเจนจะยังไม่มีการดูดซับบนผิวของตัวอย่าง เนื่องจากแก๊สไนโตรเจนมีอุณหภูมิไม่ต่ำพอที่จะถูกดูดซับบนผิวของสารหรือมีน้อยมากจนไม่สามารถวัดความแตกต่างของปริมาณการนำความร้อนระหว่างเซลล์นำความร้อนทั้งสองได้ ดังนั้นปริมาณการนำความร้อนของแก๊สในเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) จึงเท่ากับเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) และถือว่าสัญญาณนี้เป็น “ สภาวะเส้นฐาน ” (base line) ดังแสดงในรูป 2.8

เมื่อเริ่มทำการวิเคราะห์จะใช้ภาชนะบรรจุไนโตรเจนเหลวหล่อใส่สารตัวอย่างซึ่งขณะนี้สารตัวอย่างจะอยู่ภายใต้อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว (ประมาณ 77 องศาเซลเซียส หรือ -196 องศาเซลเซียส) แก๊สไนโตรเจนในแก๊สผสมจะควบแน่นแล้วถูกดูดซับลงบนผิวของสารตัวอย่างโดยมีแก๊สฮีเลียมจะไม่มีการควบแน่น ทำให้ปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ไหลผ่านมายังเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) น้อยกว่าเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) จนกระทั่งแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับครอบคลุมทั่วผิวของสารตัวอย่างแล้ว ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่เซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) จึงกลับสู่สภาวะเส้นฐาน ซึ่งขั้นตอนนี้เรียกว่า “การดูดซับ”

หลังจากนั้นจะทำการทดสอบเพื่อเป็นการยืนยันผลการวัดปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง โดยนำภาชนะบรรจุไนโตรเจนเหลวออกจากหลอดใส่สารตัวอย่าง เพื่อให้อุณหภูมิของสารตัวอย่างสูงขึ้นและกลับสู่อุณหภูมิห้องอย่างรวดเร็วในขณะเดียวกันแก๊สไนโตรเจนที่ควบแน่น และ ถูกดูดซับอยู่บนผิวของสารตัวอย่างก็จะกับคืนสู่สภาวะแก๊สอย่างรวดเร็วเช่นกัน ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนนี้จะไหลผ่านไปยังเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) ทำให้เกิดความแตกต่างของปริมาณการนำความร้อนระหว่างเซลล์นำความร้อนทั้งสองอีกครั้งหนึ่ง และเมื่อเวลาผ่านไปสัญญาณนี้จะกลับสู่สภาวะเสถียร ดังเดิม ซึ่งเรียกว่าขั้นตอนนี้ว่า "การคาย" (desorption)

สัญญาณที่ได้จากขั้นตอนการคายนี้ จะมีความคมชัดกว่าสัญญาณในขั้นตอนของการดูดซับ ดังนั้นจึงมักนำข้อมูลจากขั้นตอนการคายนี้ไปประมวลผลเพื่อหาปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง

#### การเตรียมตัวอย่าง

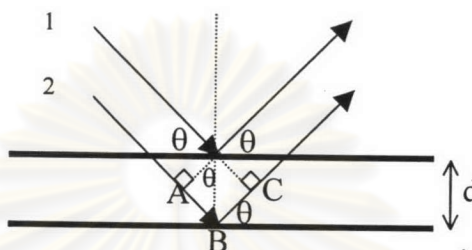
ก่อนที่จะทำการวัดพื้นที่ผิวของสาร สิ่งสำคัญที่ควรคำนึงถึง คือสารที่ใช้ในการวัดต้องแห้งและปราศจากสิ่งปนเปื้อนที่อาจเป็นสาเหตุที่ผิวของสารก่อนทุกครั้งที่จะนำมาวัด โดยใช้อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมกับสารนั้น นั่นคือ ต้องไม่ทำให้โครงสร้างผิวของสารเปลี่ยนไป

#### 2.3.2 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-Ray Diffractometer)

X-ray diffraction (XRD) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น เมื่อรังสีเอกซ์ตกลงบนผลึก (Crystal) ของตัวอย่าง แล้วคลื่นเกิดการเสริมสร้างหรือหักล้างกัน โดยมีเงื่อนไขตามกฎของ Bragg

XRD เป็นการใช้ประโยชน์จากรังสีในอีกแง่หนึ่ง โดยอาศัยความเป็นคลื่นของรังสี ซึ่งจะแตกต่างจาก X-ray fluorescence (XRF) และ Neutron activation analysis (NAA) ตรงที่ 2 เทคนิคนี้ใช้ความเป็นพลังงานของรังสีในการทำให้เกิดปฏิกิริยาทางนิวเคลียร์ และข้อแตกต่างอีกข้อหนึ่ง คือ ในการวิเคราะห์โดยเทคนิค XRF และ NAA จะได้ผลการวิเคราะห์ออกมาเป็นธาตุ เนื่องจากปฏิกิริยานิวเคลียร์นี้เกิดขึ้นที่อะตอมของธาตุโดยตรง แต่ในการวิเคราะห์โดย XRD จะเกิดอันตรกิริยาที่โครงสร้างผลึก ซึ่งในที่นี้อาจเป็นผลึกของธาตุ (ในกรณีที่มีธาตุเป็นองค์ประกอบชนิดเดียว) หรือเป็นผลึกของสารประกอบ โดยส่วนมากแล้วตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์มักอยู่ในรูปของสารประกอบ เช่นโซเดียมคลอไรด์ ซิลิกา เป็นต้น ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า ในการวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD จะได้ผลการวิเคราะห์ออกมาในรูปของสารประกอบ

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่ง สามารถเลี้ยวเบนได้เช่นเดียวกับคลื่นทั่วไป เมื่อรังสีเอกซ์ขนานตกกระทบลงบนระนาบของผลึก การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นเมื่อเส้นทางเดินของรังสีทั้งสองต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น จากรูปที่ 2.9 จะเห็นว่า เมื่อรังสีเอกซ์ขนาน 1 และ 2 ตกลงทำมุม  $\theta$  กับระนาบขนานของผลึกซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบ  $d$



รูปที่ 2.9 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากระนาบของผลึก [6]

เงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสี เป็นไปตามสมการ 2.26 และ 2.27

$$AB + BC = n\lambda \quad (2.26)$$

แต่  $AB = BC = d \sin\theta \quad (2.27)$

ดังนั้นจะได้ว่า  $2d \sin\theta = n\lambda$  **Bragg's law** (2.28)

เมื่อ  $d$  : Interplanar spacing ( $\text{\AA}$  ;  $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ )

$\lambda$  : Wavelength ( $\text{\AA}$ )

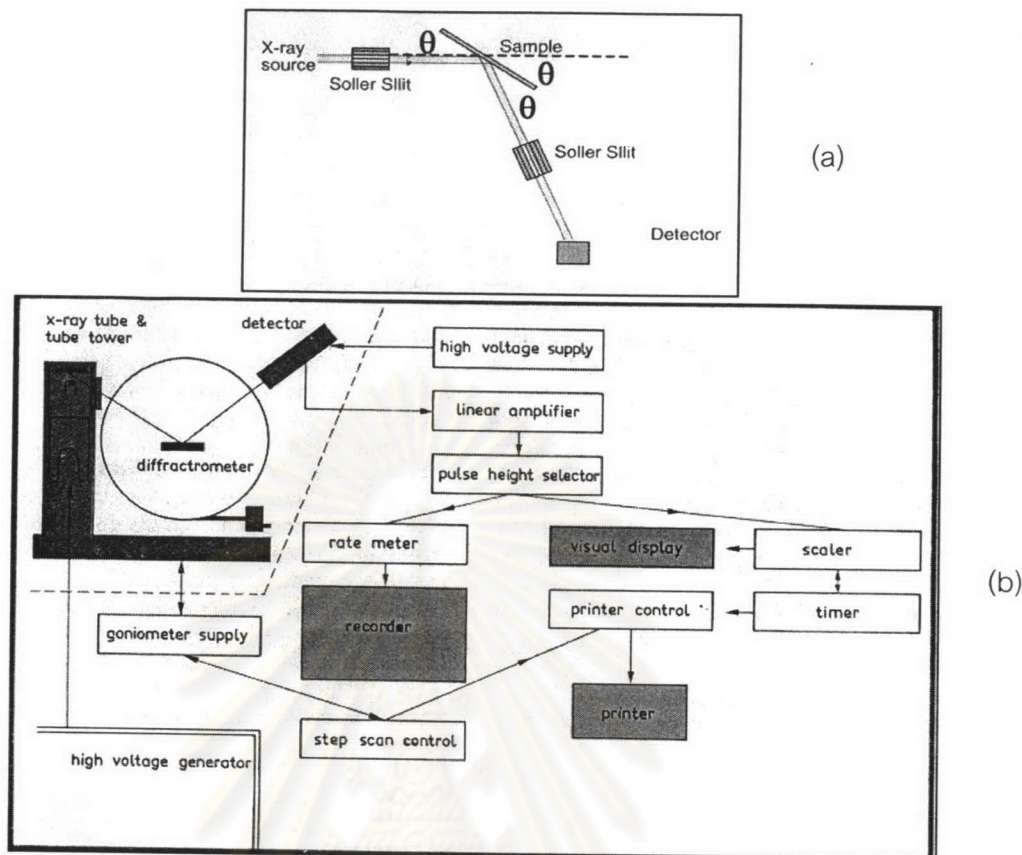
$\theta$  : Angle between X-ray and crystal planes (degree)

$n$  : an integer

ค่ามุมที่วัดได้จากเครื่องเป็นมุม  $2\theta$  เนื่องจากเทียบกับรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ

ส่วนประกอบที่สำคัญของ Diffractometer ได้แก่ Goniometer, X-ray source, sample holder และ detector ซึ่ง Goniometer เป็นแกนหมุนระบบให้รังสีเอกซ์ตกกระทบตัวอย่างและเลี้ยวเบนเข้าหัววัดรังสี ในมุมตั้งแต่ 0-100 องศา การออกแบบระบบวัดสามารถทำได้หลายแบบ โดยเลือกจุดใดจุดหนึ่งในระบบเป็นจุดหมุน





รูปที่ 2.10 (a) X-ray beam diffracted [6]

(b) XRD Instrumentation [6]

ดังนั้นในการวัดตัวอย่าง เราจะได้ข้อมูลมาในรูปของ Spectrum ระหว่าง มุมกับความเข้มของรังสี แต่จากการออกแบบ Goniometer ที่นิยมใช้ (ดังรูปที่ 2.10) เราจะได้เป็นมุม  $2\theta$  กราฟ XRD จึงอยู่ในรูปของ มุม  $2\theta$  กับค่า I

ผลึกแต่ละชนิดมีขนาดของหน่วยเซลล์ไม่เท่ากัน และประกอบด้วยอะตอมที่แตกต่างกัน เมื่อรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียว (Monochromatic) ตกลงบนผลึก ก็จะมีการเลี้ยวเบน และได้ pattern การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction pattern) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ( $2\theta$ ) กับความเข้มสัมพัทธ์ของรังสีเอกซ์ ผลที่ได้คือชุดพีคของการเลี้ยวเบนของสารประกอบแต่ละชนิดที่มีลักษณะเฉพาะตัว ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ pattern การเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานที่เก็บรวบรวมไว้แล้ว จะสามารถจำแนกชนิดของสารประกอบนั้นได้ไม่ว่าสารนั้นจะอยู่ในรูปสารประกอบตัวเดียวหรือของผสมก็ตาม

การคำนวณหาขนาดที่เรียจะคำนวณมาจากสมการ Scherrer equation ดังสมการ 2.29

$$D_b = \frac{K\lambda}{B_d \cos \theta} \quad (2.29)$$

$\lambda$  = ความยาวคลื่น (อังสตรอม)

K = ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 1

$B_d$  = ความกว้างของกราฟ ณ ตำแหน่งกึ่งกลางของกราฟ (Radian)

$\theta$  = มุมที่ตกกระทบบนผิวผลึก

$D_b$  = ขนาดของผลึก (อังสตรอม)

### 2.3.3 เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิซชัน (Transmission Electron Microscope, TEM)

กล้อง TEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำมาจากทังสเตน (W) แลนธานัมเฮกซะโบไรด์ ( $\text{LaB}_6$ ) หรือ ทังสเตนเคลือบเซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) ในลักษณะเดียวกันกับกล้อง SEM แต่ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนในกล้อง TEM สูงถึง 100-400 กิโลโวลต์ (kv) กล้อง TEM ทำงานโดยการใช้เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) 2 อันโฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ขนานกับคอลัมน์ของกล้อง จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะผ่านชิ้นงานที่เตรียมให้บาง (<500 นาโนเมตร) และเกิดการเลี้ยวเบน ลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจะถูกโฟกัสมารวมกันเป็นจุดเลี้ยวเบน (diffraction spots) ที่ระนาบโฟกัสด้านหลัง (back focal plane) โดยเลนส์วัตถุ (objective lens) จากนั้นจะผ่านไปยังเลนส์แม่เหล็กเพื่อขยายภาพและแสดงภาพบนจอของกล้อง TEM

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Manasilp และคณะ [7] ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในกระบวนการ Preferential Oxidation ของแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินาด้วยวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโซลเจล และศึกษาผลกระทบของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า 2% ของแพลทินัมบนอะลูมินา โดยวิธีเตรียมแบบโซลเจล ให้ความว่องไวการเกิดปฏิกิริยาดีกว่า 1% ของแพลทินัมบนอะลูมินา และศึกษาผลกระทบความเข้มข้นไอน้ำ ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจน จากการทดลองพบว่า การเพิ่มความเข้มข้นของไอน้ำทำให้อัตราการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้นแต่การเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าไม่แตกต่างกับ



ผลที่ได้จากการไม่มีไอน้ำในสารตั้งต้น และการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้อัตราการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง แต่การเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าไม่แตกต่างกับการไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนการเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนทำให้อัตราการเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น แต่อัตราการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง

Son และคณะ [8] ศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาของ 5% ของแพลทินัมบนแกมมาอะลูมินาในปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้แก๊สเริ่มต้น 1% ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% ของแก๊สออกซิเจนผสมกับแก๊สไฮโดรเจน ช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาตั้งแต่ 27 ถึง 250 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าหลังจากการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัมมีขนาดเล็กลงเมื่อวัดด้วย XRD กับ TEM การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนแกมมาอะลูมินามีขนาดเล็กส่งผลให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนพื้นที่ผิวรูพรุนมาก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี

Watanabe และคณะ [9] ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในกระบวนการ Preferential Oxidation ของแพลทินัมผสมกับเหล็กบนซีโอไลต์ โดยใช้แก๊สเริ่มต้น 1% ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 1% ของแก๊สออกซิเจน 25% ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และ 20% ของไอน้ำผสมกับแก๊สไฮโดรเจน จากทดลองพบว่าสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมผสมกับเหล็กบนซีโอไลต์ที่อัตราส่วน 2 ต่อ 1 ที่ อุณหภูมิ 80-150 องศาเซลเซียส มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาดีที่สุด และเมื่อทำการตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและแพลทินัมผสมกับเหล็กบนซีโอไลต์ที่อัตราส่วน 2 ต่อ 1 พบว่าแพลทินัมผสมกับเหล็กบนซีโอไลต์ที่อัตราส่วน 2 ต่อ 1 มีขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กกว่าแพลทินัมและมีการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากกว่าโดยทดสอบด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิSSION

Luengnaruemitchai และคณะ [10] ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในกระบวนการ Preferential Oxidation ของทองบนซีเรีย และศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของไอน้ำ ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจน จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีแบบตกตะกอนร่วมมีความไวในการเกิดปฏิกิริยาดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีโซลเจลและวิธีฝังตัวชนิดแห้ง การเพิ่มความเข้มข้นของไอน้ำ ทำให้ความไวในการเกิดปฏิกิริยาดีขึ้น แต่การเพิ่มความเข้มข้นคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้ความไวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง ส่วนการเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนทำให้อัตรา



การเปลี่ยนแปลงของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์เพิ่มขึ้น แต่ร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง

Rosso และคณะ [11] ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในกระบวนการ Preferential Oxidation บนแพลทินัม แพลเลเดียมและรูทีเดียมบนซีโอไลต์ จากการทดลองพบว่า แพลทินัมบนซีโอไลต์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดีสุดที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมมีการดูดซับกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าแพลเลเดียมและรูทีเดียมบนซีโอไรต์ โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดีที่สุด

Panzer และคณะ [12] ศึกษาการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในกระบวนการ Preferential Oxidation ของทองบนซีเรีย และศึกษาผลกระทบอุณหภูมิและความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาจะมีความว่องไวการเกิดปฏิกิริยาดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเผา เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้วจะสามารถกำจัดไอออนที่อยู่ในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้หมด ทำให้ไม่มีไอออนตัวใดไปบดบังตำแหน่งความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และการเพิ่มขึ้นความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง ทั้งร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

Khumuilaisak, K. [13] ศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียมบนตัวรองรับซีเรีย ตัวรองรับเซอร์โคเนีย และตัวรองรับผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนีย จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมจะมีความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีอิมเพกเนชันบนโซลเจล แต่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับทั้งซีเรีย เซอร์โคเนีย และบนตัวรองรับผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนีย มีความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำ