รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

# โครงการการพัฒนาซีเรียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวและเสถียรภาพสูงเพื่อใช้ประโยชน์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

โดย ดร. วีรวรรณ สุทธิศรีปก และคณะ

เมษายน 2550

# บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้สารประกอบซีเรียมออกไซด์สามารถถูกเตรียมขึ้นได้จากกระบวนการ 3 กระบวนการหลักๆ คือ Precipitation, Templating และ Surfactant assisted approach ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่าสารประกอบซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมขึ้นโดยกระบวนการ Cationic surfactant assisted method จะมีขนาดของอนุภาคที่เล็กที่สุด และมีพื้นที่ผิวสูงที่สุด จากการทดสอบคุณสมบัติรีดักซ์ (Redox Property) ของสารประกอบซีเรียมออกไซด์ถูกเตรียมขึ้นจากกระบวนการต่างๆ ซึ่งคุณสมบัติรีดักซ์สามารถทำการศึกษาได้จากกระบวนการ Temperature Programmed Reduction (TPR) และกระบวนการ Temperature Programmed Oxidation (TPO) พบว่าคุณสมบัติ Redox (ปริมาณออกซิเจนที่ผิวที่สามารถใช้ไประหว่างกระบวนการ Reduction และสามารถ recover กลับมาได้อีกครั้งด้วยกระบวนการ Oxidation) จะแปรผันตามค่าพื้นที่ผิวของสาร โดยสารประกอบซีเรียมออกไซด์ซึ่งถูกเตรียมขึ้นได้จากกระบวนการ Surfactant assisted approach จะมีปริมาณออกซิเจนที่ผิว 2084 mmol/g ในขณะที่สารประกอบซีเรียมออกไซด์ที่ถูกเตรียมขึ้นได้จากกระบวนการ Precipitation และ Templating จะมีปริมาณออกซิเจนที่ผิวเพียง 781 และ 1724 mmol/g ตามลำดับ

จากการทดสอบศักยภาพของสารประกอบซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการต่างๆ กันต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยน้ำสรุปได้ว่าสารประกอบซีเรียมออกไซด์ที่มีอนุภาคที่เล็กที่สุด และมีพื้นที่ผิวที่สูงที่สุดจะมีศักยภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยน้ำสูงที่สุด นั่นแสดงว่าศักยภาพต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งแปรผันโดยตรงกับปริมาณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั่นเอง จากการศึกษาศักยภาพในการต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมขึ้นด้วยกระบวนการต่างๆ ซึ่งกระบวนการที่ใช้ในการศึกษาคือ Temperature Programmed Oxidation (TPO) โดยการป้อนออกซิเจนเข้าสู่ระบบหลังกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยมีเทน พบว่าซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธี Surfactant assisted method มีศักยภาพในการต้านทานการเกิดคาร์บอนที่ผิวสูงที่สุดเช่นกัน

อนึ่งการเติม $ZrO_2$ เพื่อสังเคราะห์ $Ce\text{-}ZrO_2$ จะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของสารได้ อีกทั้งเสถียรภาพต่อความร้อนยังดีขึ้นอีกด้วย โดยจากผลการศึกษาศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $Ce\text{-}ZrO_2$ ต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ และ $Ni/Al_2O_3$ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Ce\text{-}ZrO_2$ มีศักยภาพต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งสูงมากกว่าอย่างชัดเจน

**Keywords:** ซีเรียมออกไซด์; คุณสมบัติรีดักซ์; กระบวนการรีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยน้ำ

## Abstract

In the present work, cerium oxide (ceria) was prepared by 3 different methods, precipitation, templating, and surfactant-assisted methods. After calcination at 900°C, ceria prepared by Surfactant-assisted method (SF) was observed from the present work to have significantly higher surface area than those prepared by Templating (TP) and Precipitation (PP) methods. It was found from the work that the specific surface area of ceria presents an important role on the oxygen storage capacity (OSC), the reactivity toward methane steam reforming, and the resistance toward carbon formation of this material. Ceria prepared by Surfactant-assisted method (SF) showed strong OSC and good reforming reactivity in terms of thermal stability and resistance toward carbon formation compared to others. In detail, the degree of OSC was measured by the number of hydrogen uptake from the temperature programmed reduction (TPR-1). It was found that the value of hydrogen uptake from the TPR-1 of ceria prepared by SF was 2084 mmol/g, whereas those of ceria prepared by TP and PP were 1724 and 781 mmol/g, respectively.

According to the reactivity toward methane steam reforming, after purging in 3 kPa methane and 9 kPa steam at 900°C for 8h, the methane conversion at steady state of ceria prepared by SF was approximately 38% with very low amount of carbon formed on the surface (0.16 mmol/g), whereas those of ceria prepared by TP and PP were 22% (with the amount of carbon formation of 0.30 mmol/g) and 13% (with the amount of carbon formation of 0.33 mmol/g), respectively.

It should be noted that the doping of Zr on the surface of ceria, forming Ce-$ZrO_2$, can increase the specific surface area of the material. In addition, according to the reforming testing, the reactivity toward steam reforming of Ce-$ZrO_2$ is significantly higher than that over ceria and Ni/$Al_2O_3$.

**Keywords:** cerium oxide, redox property, methane steam reforming

อีกตัวอย่างหนึ่งสำหรับการใช้งานของซีเรียมออกไซด์ซึ่งได้มีการทำวิจัยอย่างแพร่หลายในปัจจุบันและเป็นจุดมุ่งหมายสำคัญสำหรับโครงการนี้ คือใช้ซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้ไฮโดรเจนซึ่งไม่มีองค์ประกอบของคาร์บอนอยู่เป็นเชื้อเพลิง และประสิทธิภาพการใช้งานสามารถเพิ่มขึ้นได้สูงถึง 65% มีการตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานในวารสารนานาชาติว่าซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งซึ่งมีกระบวนการปฏิรูปน้ำเพื่อผลิตไฮโดรเจนอยู่ภายใน (Internal Reforming) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีความต้านทานการเกิดคาร์บอนที่ผิว (Carbon formation) สูงมาก แต่ปัญหาใหญ่ของการซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคือความว่องไวต่อกระบวนการปฏิรูปน้ำ (Steam Reforming) ต่ำเกินไป และส่งผลให้สารไฮโดรคาร์บอนเช่น มีเทนที่เหลือจากปฏิกิริยาหลุดเข้าไปยังส่วนหลักของเซลล์เชื้อเพลิงและส่งผลให้ปริสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง สาเหตุที่ความว่องไวของซีเรียมออกไซด์ต่อกระบวนการปฏิรูปน้ำ (Steam Reforming) ต่ำเกินไปได้มีรายงานว่าเนื่องมาจากพื้นที่ผิว (Specific Surface Area) ของสารชนิดนี้ต่ำมากเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วๆไป โดยซีเรียมออกไซด์ซึ่งเตรียมโดยวิธี co-precipitation ธรรมดาจะมีพื้นที่ผิว (Specific Surface Area) หลังทำการ calcinations ที่ 1173 K ประมาณ 2.6 $m^2/g$ เท่านั้น ดังนั้นเพื่อการพัฒนาเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell) ในอนาคต และเพื่อสามารถใช้ประโยชน์จากซีเรียมออกไซด์ในภาคอุตสาหกรรมได้มากขึ้นกว่าในปัจจุบัน การพัฒนาซีเรียมออกไซด์ให้มีพื้นที่ผิว (Specific Surface Area) และเสถียรภาพสูงขึ้นจึงเป็นสิ่งที่จำเป็นที่ควรทำการวิจัย