

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

การทดสอบการหาพื้นที่ผิวตามทฤษฎีของบีอีที

การทดสอบการหาพื้นที่ผิวตามทฤษฎีของบีอีที เป็นการศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางกายภาพ โดยแสดงทั้งปริมาณพื้นที่ผิวของตัวรองรับและพื้นที่ผิวของโลหะที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงการทดสอบการหาพื้นที่ผิวตามทฤษฎีของบีอีที

ตัวอย่าง	โครงสร้างของผลึก		พื้นที่ผิว (m^2/g)
	ZrO ₂	La ₂ O ₃	
10Co/ZrO ₂	T,M	A	40
10Co/ La ₂ O ₃	-	A	5
10Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	48
10Co/P25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	28
10Co/P50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	6
10Co/P75La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	6
10Co/I10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	51
10Co/I25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	29
10Co/I50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	23
10Co/M10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	46
10Co/M25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	38
10Co/M50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	14

T: Tetragonal, M: Monoclinic, A: Amorphous

จากตารางที่ 2 แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ เมื่อพิจารณาตามวิธีการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 วิธี ดังต่อไปนี้ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ความเข้มข้นของแลนทาเนียมไอออน (La^{3+}) ที่ปริมาณ 10%, 25%, 50% และ 75 % โดยโมล พบว่าความเข้มข้นของ La^{3+} ที่ปริมาณ 10% โดยโมล มีค่าพื้นที่ผิว (Surface Area) เท่ากับ $48 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ซึ่งเป็นค่าพื้นที่ผิวมากที่สุด สำหรับการเตรียมด้วยวิธีนี้ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ La^{3+} ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา สังเกตเห็นว่า ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง แสดงดังตารางที่ 2

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝัง ที่ความเข้มข้นของแลนทาเนียมไอออน (La^{3+}) ปริมาณ 10%, 25% และ 50 % โดยโมล พบว่า ความเข้มข้นของ La^{3+} ที่ปริมาณ 10 % โดยโมล มีค่าพื้นที่ผิว เท่ากับ $51 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ซึ่งเป็นค่าพื้นที่ผิวมากที่สุด สำหรับการเตรียมด้วยวิธีอิมเพอร์เนชัน และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ La^{3+} สังเกตเห็นว่า ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง แสดงดังตารางที่ 2 ซึ่งสอดคล้องกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ที่กล่าวมาข้างต้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการผสมเชิงกล ความเข้มข้นของแลนทาเนียมไอออน (La^{3+}) ที่ปริมาณ 10%, 25% และ 50 % โดยโมล พบว่า ความเข้มข้นของ La^{3+} ที่ปริมาณ 10 % โดยโมล มีค่าพื้นที่ผิว เท่ากับ $46 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ซึ่งเป็นค่าพื้นที่ผิวมากที่สุด สำหรับการเตรียมด้วยวิธีผสมเชิงกล และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ La^{3+} สังเกตเห็นว่า ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง แสดงดังตารางที่ 2 ซึ่งสอดคล้องกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 วิธี ที่กล่าวมาข้างต้น

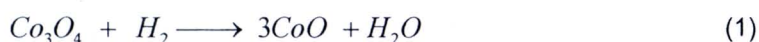
ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ เมื่อพิจารณาตามวิธีการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้ง 3 วิธี พบว่าค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสอดคล้องกัน พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ความเข้มข้นของ La^{3+} 10 % โดยโมล มีค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ ในทางตรงกันข้าม เมื่อความเข้มข้นของ La^{3+} มีปริมาณ

มากกว่า 10 % โดยโมล ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง แสดงว่า การเติมแลนทาเนียมในปริมาณน้อยกว่า 10% โดยโมล สามารถปรับปรุงโครงสร้างของตัวรองรับ แต่การเตรียมที่แลนทาเนียม มีปริมาณมากกว่า 10% โดยโมล พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง เนื่องจากมีปริมาณแลนทาเนียมไอออนเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับพื้นที่ผิวของ $\text{Co/La}_2\text{O}_3$

เมื่อพิจารณาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด พบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอิมเพรคเนชัน และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการผสมเชิงกลมีค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงใกล้เคียงกัน ส่วนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจะให้ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าการเตรียมด้วยวิธีที่กล่าวมาแล้วข้างต้นอย่างเห็นได้ชัดเจน

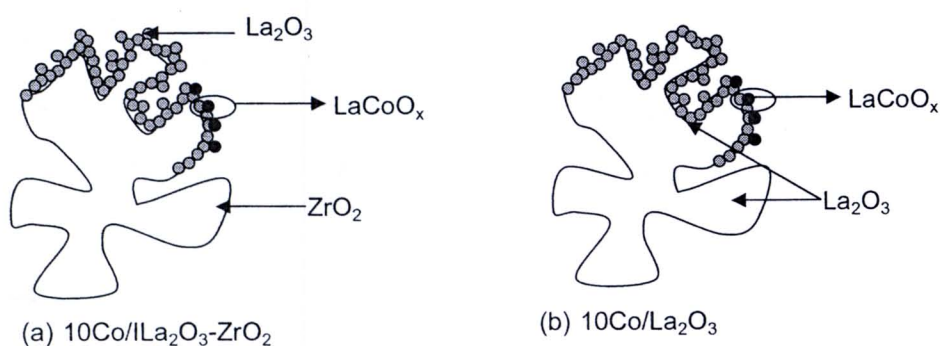
การหาตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาด้วยการดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจน

การทดสอบหาปริมาณโลหะโดยวิธีการดูดซับด้วยแก๊สไฮโดรเจน (H_2 Chemisorption) เป็นการทดสอบหาปริมาณโลหะ ซึ่งการเปลี่ยนรูปของโคบอลต์ออกไซด์ให้อยู่ในรูปของโลหะโคบอลต์ สามารถสังเกตได้จากปฏิกิริยา (1) และ (2)



จากตารางที่ 3 แสดงค่าการดูดซับด้วยแก๊สไฮโดรเจน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ มีค่าการดูดซับไฮโดรเจนมากที่สุด เท่ากับ 3437×10^{15} molecules/g_{cat} ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแลนทาเนียมออกไซด์เป็นตัวรองรับ มีการดูดซับไฮโดรเจนน้อยมากหรือไม่เกิดการดูดซับไฮโดรเจน เมื่อพิจารณาค่าการดูดซับไฮโดรเจน ตามวิธีการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 วิธี คือ วิธีการตกตะกอนร่วม, วิธีการเคลือบผงและวิธีการผสมเชิงกล ค่าการดูดซับไฮโดรเจนมีค่าลดลง เมื่อความเข้มข้นของแลนทาเนียม

(La^{3+}) เพิ่มมากขึ้น โดยการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจะมีค่าการดูดซับไฮโดรเจนสูงสุด รองลงมาคือ การเตรียมด้วยการผสมเชิงกลและการเตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง ตามลำดับ นอกจากนี้ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการเคลือบฝังที่ ความเข้มข้นของแลนทาเนียมไอออน (La^{3+}) แตกต่างกัน แต่ค่าการดูดซับไฮโดรเจนมีค่าใกล้เคียงกัน สันนิษฐานว่าแลนทาเนียมไอออนบนผิวของตัวรองรับที่เตรียมโดยกรรมวิธีนี้ สามารถเกิดสารประกอบกับโลหะโคบอลต์ เป็นสารประกอบแลนทานัมโคบอลต์ออกไซด์ (LaCoO_x) [27] แสดงดังรูปจำลองที่ 1 เมื่อผ่านกระบวนการรีดักชันจึงไม่เกิดโลหะโคบอลต์อิสระ จากการทดลองพบว่าปริมาณแลนทาเนียมไอออนในการเตรียมตัวรองรับเพิ่มขึ้น ค่าการดูดซับไฮโดรเจนมีค่าลดลง



รูปที่ 1 แสดงภาพจำลองของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10Co/ILa₂O₃-ZrO₂ และ (b) 10Co/La₂O₃

เมื่อทราบค่าการดูดซับด้วยก๊าซไฮโดรเจนแล้ว สามารถนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของโลหะ(%Co Dispersion) ซึ่งแสดงดังตารางที่ 3 จากการคำนวณ พบว่า 10Co/ZrO₂ มีค่าเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของโลหะมากที่สุดคือ 9.2 % เมื่อพิจารณาจากวิธีการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะพบว่า ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมตัวรองรับด้วยวิธีตกตะกอนร่วมโดยที่ความเข้มข้นของแลนทาเนียมไอออนเท่ากับ 10% โดยโมล มีค่าเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของโลหะดีที่สุด คือ 7.9% ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาดังอื่นๆ ค่าเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของโลหะมีค่าต่ำและมีค่าใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 3 แสดงการหาตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับทางเคมีด้วยแก๊สไฮโดรเจน

Sample	Identification phase		H ₂ Chemisorption (molecules/g _{cat}) × 10 ¹⁵	%Dispersion
	ZrO ₂	La ₂ O ₃		
10Co/ZrO ₂	T,M	A	3437	9.2
10Co/ La ₂ O ₃	-	A	0	0
10Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	1895	7.9
10Co/P25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	180	0.5
10Co/P50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	596	1.5
10Co/P75La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	2.2	0
10Co/I10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	219	0.6
10Co/I25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	119	0.3
10Co/I50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	205	0.6
10Co/M10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	452	0.5
10Co/M25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	238	1.0
10Co/M50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	50	0.1

(T: Tetragonal, M: Monoclinic, A: Amorphous)

การส่องกราดอิเล็กตรอนและ การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่มีกำลังขยายขยายสูงกว่ากล้องปกติ ดังนั้น เราจึงใช้เครื่องมือนี้ ในการถ่ายพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไป การส่องกราดอิเล็กตรอนสามารถใช้ควบคู่กับเครื่องวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ปริมาณธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดสอบการส่องกราดอิเล็กตรอน ลักษณะภาพถ่ายที่แสดงในภาคผนวก จ สังเกตเห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการตกตะกอนร่วม, การอิมเพรคเนชัน และการผสมเชิงกล ที่ปริมาณความเข้มข้นแลนทาเนียมไอออนที่แตกต่างกัน ผลการทดลองแสดงปริมาณของธาตุที่ประกอบอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วยธาตุ Zr, La, Co, และ O และแสดง

การกระจายตัวของธาตุ Zr, La และ Co ตามลำดับ จากรูปพบว่า การเตรียมตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาและความเข้มข้นแลนทาเนียมไอออนที่แตกต่างกัน ส่งผลต่อปริมาณธาตุ Zr, La และ Co ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นธาตุ O ซึ่งมีค่าเฉลี่ยประมาณ 25 % โดยน้ำหนัก แสดงในภาคผนวก จ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์ พบส่วนประกอบของธาตุแลนทาเนียมเจือปนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 5 % โดยโมล เมื่อคำนวณหาปริมาณโมลของแลนทาเนียมไอออนที่ผสมในออกไซด์ผสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 3

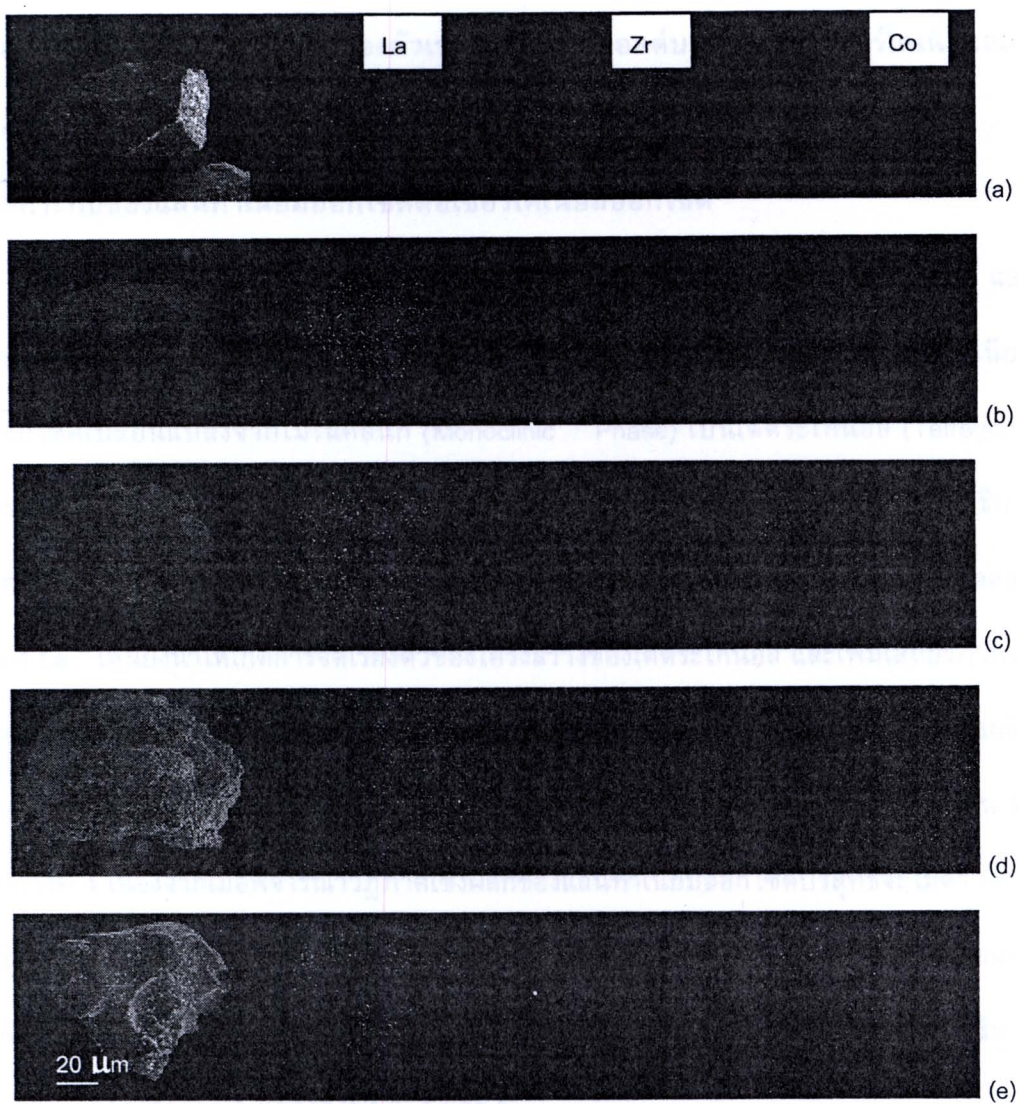
เมื่อคำนวณเทียบปริมาณตัวรองรับ พบว่า การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีความคลาดเคลื่อนเมื่อพิจารณาจากตารางที่ 3 การเตรียมตัวรองรับโดยวิธีการตกตะกอนที่ความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้น 10%, 25% และ 75% โดยโมลของ La^{3+} ผสมอยู่กับสารละลายเริ่มต้นของ Zr^{4+} พบว่า %โดยโมลของ La^{3+} ในออกไซด์ผสมจากตาราง มีค่าสูงกว่าเปอร์เซ็นต์ โดยโมลของ La^{3+} ในสารละลายเริ่มต้น ทั้งนี้แสดงว่าการตกตะกอนของ La^{3+} มีโอกาสเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ในขณะที่การตกตะกอนของ Zr^{4+} จากสารละลายเริ่มต้น เกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ หรือไม่สามารถตกตะกอนจากสารละลายเริ่มต้นจนหมด จึงทำให้ เปอร์เซ็นต์โดยโมลของ La^{3+} ในออกไซด์ผสมมีค่าสูงกว่าเปอร์เซ็นต์ โดยโมลของ La^{3+} ในสารละลายเริ่มต้น จากการเตรียมตัวรองรับโดยวิธีการตกตะกอนร่วม เมื่อเปอร์เซ็นต์โดยโมลของ La^{3+} ของสารละลายเริ่มต้นเพิ่มขึ้น พบว่า เปอร์เซ็นต์โดยโมลของ La^{3+} ในออกไซด์ผสมเพิ่มขึ้น ออกไซด์ผสมจึงแสดงคุณสมบัติของแลนทานัมออกไซด์ สังเกตได้จากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างชัดเจน รูปที่ 2 แสดงภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิด และการกระจายตัวของธาตุ

ตารางที่ 3 แสดงปริมาณตัวรองรับแลนทาเนียมที่ผสมในเซอร์โคเนียม

Sample	% โมลของ La^{3+} เทียบกับ โมลของ La^{3+} และ Zr^{4+} จากผลการ ทดลองของ SEM/EDX
10Co/ZrO ₂	5
10Co/ La ₂ O ₃	100
10Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	16
10Co/P25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	36
10Co/P50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	49
10Co/P75La ₂ O ₃ -ZrO ₂	89
10Co/I10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	15
10Co/I25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	28
10Co/I50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	41
10Co/M10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	9
10Co/M25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	25
10Co/M50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	83



สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ	
ห้องสมุดงานวิจัย	
วันที่.....	15 ต.ค. 2555
เลขทะเบียน.....	248948
เลขเรียกหนังสือ.....	

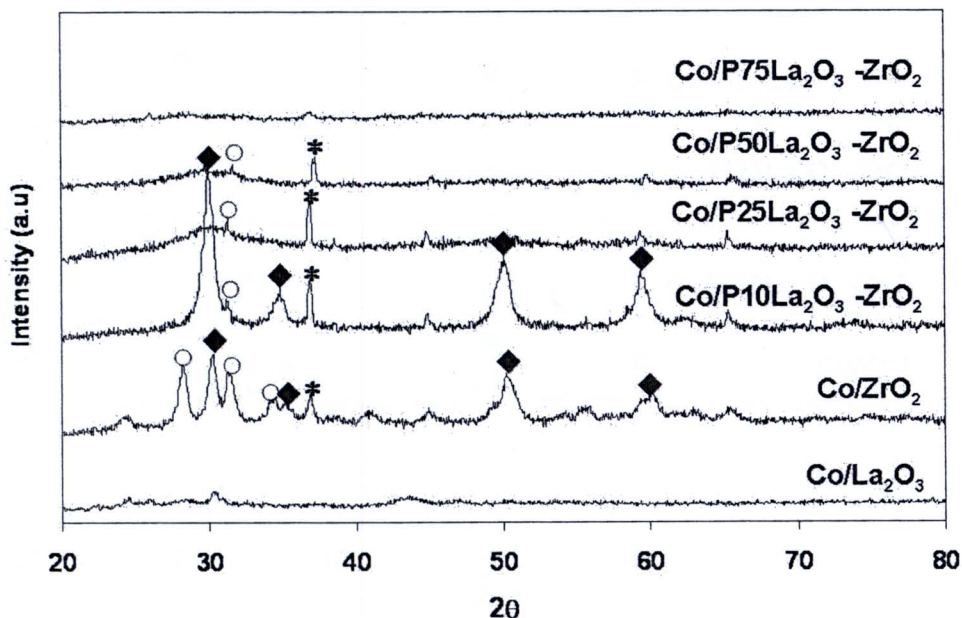


รูปที่ 2 ตัวอย่างภาพถ่ายจาก Scanning Electron Microscopy(SEM) (a) Co/ZrO₂, Co/P10La₂O₃-ZrO₂, Co/l10La₂O₃-ZrO₂, Co/M10La₂O₃-ZrO₂ and Co/La₂O₃.

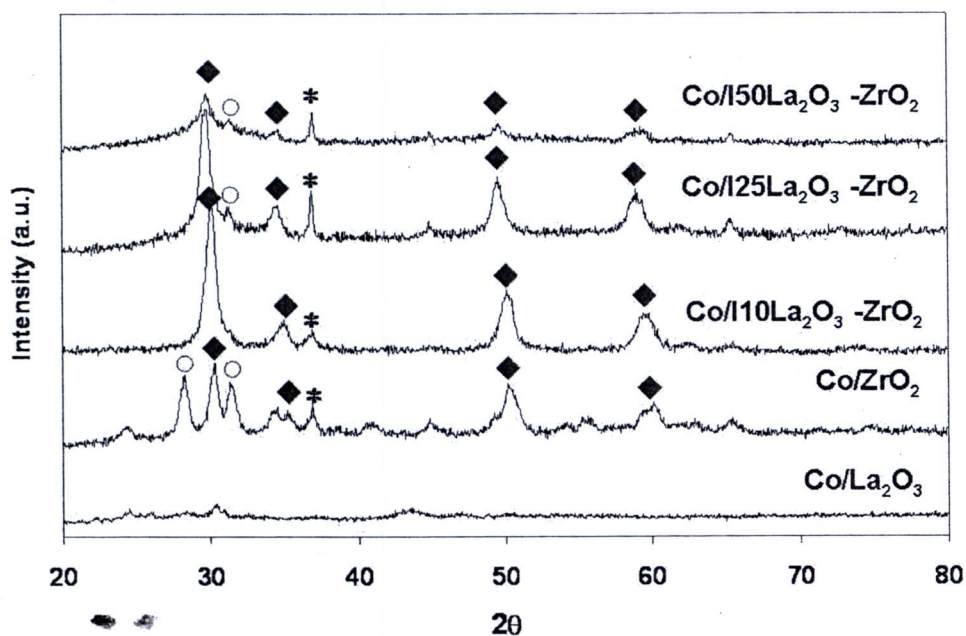
ผลการทดสอบวัฏภาคเชิงผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียและ
แลนทาเนียด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ผลกระทบของแลนทาเนียมออกไซด์ต่อเซอร์โคเนียออกไซด์

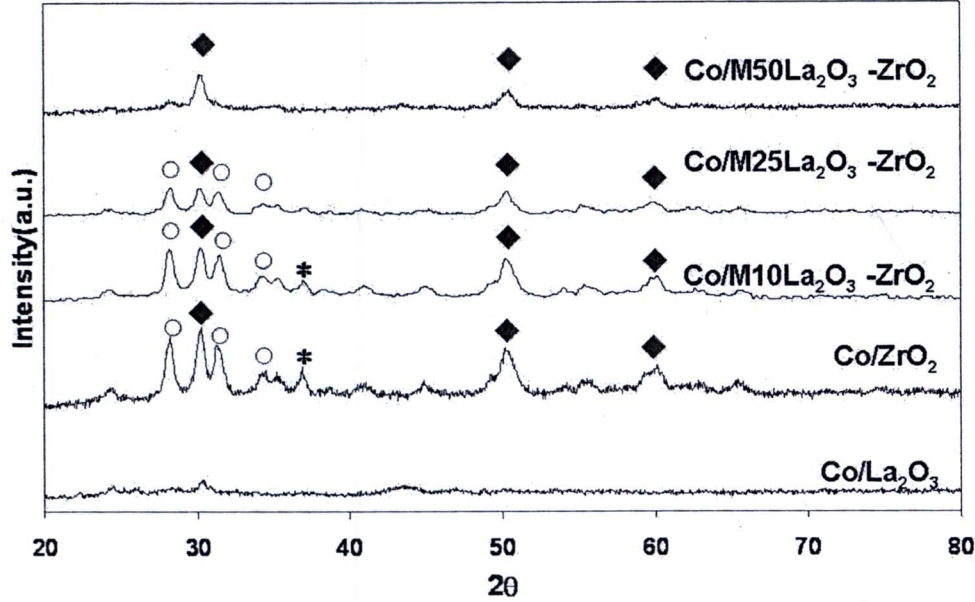
ผลการทดสอบวัฏภาคเชิงผลึกของเซอร์โคเนียออกไซด์ แลนทาเนียมออกไซด์ และ
โคบอลต์ออกไซด์ จะแสดงดังรูปที่ 3 และ 4 ซึ่งจะพบว่าวัฏภาคเชิงผลึกของเซอร์โคเนีย
ออกไซด์เปลี่ยนแปลงจากโมนอคลินิก (Monoclinic Phase) เป็นเตตระโกนอล (Tetragonal
Phase) เมื่อเติมแลนทาเนียมออกไซด์ 10 และ 25% ในวิธีการเคลือบฝัง และ 10% ในวิธีการ
ตกตะกอนร่วม เนื่องจากเมื่อเติมแลนทาเนียมออกไซด์ในปริมาณที่น้อย (~10%) จะทำให้ไอออน
ของ La^{3+} เหลือทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโครงสร้างของเตตระโกนอล และเพิ่มเสถียรภาพสูง
ของเตตระโกนอล [28] แต่เมื่อปริมาณของแลนทาเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น พบว่าวัฏภาคเชิงผลึก
ของเซอร์โคเนียออกไซด์ไม่ชัดเจน เนื่องจากมีแลนทาเนียมออกไซด์กระจายตัวเพิ่มขึ้น ดัง
ตารางที่ 4 เนื่องจากเมื่อพิจารณาวัฏภาคเชิงผลึกของแลนทาเนียมออกไซด์บริสุทธิ์จะไม่ตรวจพบ
สัญญาณการเกิดวัฏภาค จึงทำให้เมื่อปริมาณแลนทาเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น คุณสมบัติของแลนทา
เนียมออกไซด์จึงเพิ่มขึ้นตามลำดับ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่
เตรียมโดยวิธีการต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 3, 4 และ 5



รูปที่ 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับแลนทาเนียม ออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม



รูปที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับแลนทาเนียม ออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการเคลือบผง



รูปที่ 5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับแลนทาเนียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมเชิงกล

ตารางที่ 4 ภูมิภาคเชิงผลึกของออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ภูมิภาคเชิงผลึกของโลหะออกไซด์	
	เซอร์โคเนียมออกไซด์	แลนทาเนียมออกไซด์
10Co/ZrO ₂	T,M	A
10Co/ La ₂ O ₃	-	A
10Co/10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A
10Co/25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A
10Co/50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A
10Co/75La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A
10Co/10La ₂ O ₃ /ZrO ₂	T	A
10Co/25La ₂ O ₃ /ZrO ₂	T	A
10Co/50La ₂ O ₃ /ZrO ₂	T	A
10Co/M50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A

ผลกระทบของแลนทาเนียมออกไซด์ที่มีต่อโครงสร้างผลึกของโคบอลต์ออกไซด์

จากรูปที่ 3, 4 และ 5 จะพบว่าสัญญาณการเกิดวัฏภาคเชิงผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ที่อยู่ในรูป Co_3O_4 และช่วงที่สามารถตรวจพบความเป็นผลึกของโคบอลต์ออกไซด์จะอยู่ในช่วง 10-50% ของแลนทาเนียมออกไซด์ ในตัวรองรับ แต่เมื่อปริมาณของแลนทาเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น จะไม่สามารถตรวจพบวัฏภาคเชิงผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ อาจจะมีสาเหตุดังต่อไปนี้ 1) เนื่องจากแลนทาเนียมออกไซด์สามารถเกิดสารประกอบกับโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งมีโครงสร้างแบบอัญฐาน จึงไม่สามารถตรวจพบโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หรือ 2) แลนทาเนียมออกไซด์ส่งผลให้โคบอลต์ออกไซด์กระจายตัวได้ดี โครงสร้างผลึกมีขนาดเล็ก หรือ มีโครงสร้างแบบอัญฐาน จนไม่สามารถตรวจสอบได้โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ผลการทดสอบพฤติกรรมการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ เซอร์โคเนียและแลนทาเนียด้วยวิธีการรีดักชันตามแบบอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Reduction)

โคเนียและแลนทาเนียด้วยวิธีการรีดักชันตามแบบอุณหภูมิที่โปรแกรม (Temperature Programmed Reduction)

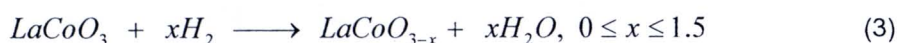
วิธีการรีดักชันตามแบบโปรแกรมที่อุณหภูมิ (Temperature-programmed reduction - TPR) เป็นวิธีการที่ใช้ศึกษาพฤติกรรมการรีดักชันของโลหะออกไซด์ได้เป็นอย่างดี และการหาค่าเปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์ (%Reducibility) สามารถหาได้จากการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟของกราฟสัญญาณที่ได้มาจากเครื่องมือ ซึ่งค่าดังกล่าวสามารถบ่งบอกถึงปริมาณโลหะโคบอลต์ที่นำไปใช้สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์

รูปที่ 6, 7 และ 8 แสดงถึงข้อมูลที่ได้จากเครื่องที่ใช้วัดค่าการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียและแลนทาเนียด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม, วิธีการเคลือบฝัง และวิธีการผสมเชิงกล จากงานวิจัยที่ผ่านมาจะพบว่าขั้นตอนการรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์ ดังสมการที่ (1) และ (2) ความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับแต่ละชนิดจะมีความแตกต่างกันด้วยปัจจัยหลายอย่าง อาทิเช่น ขนาดอนุภาคของโลหะ การเกิดแรง

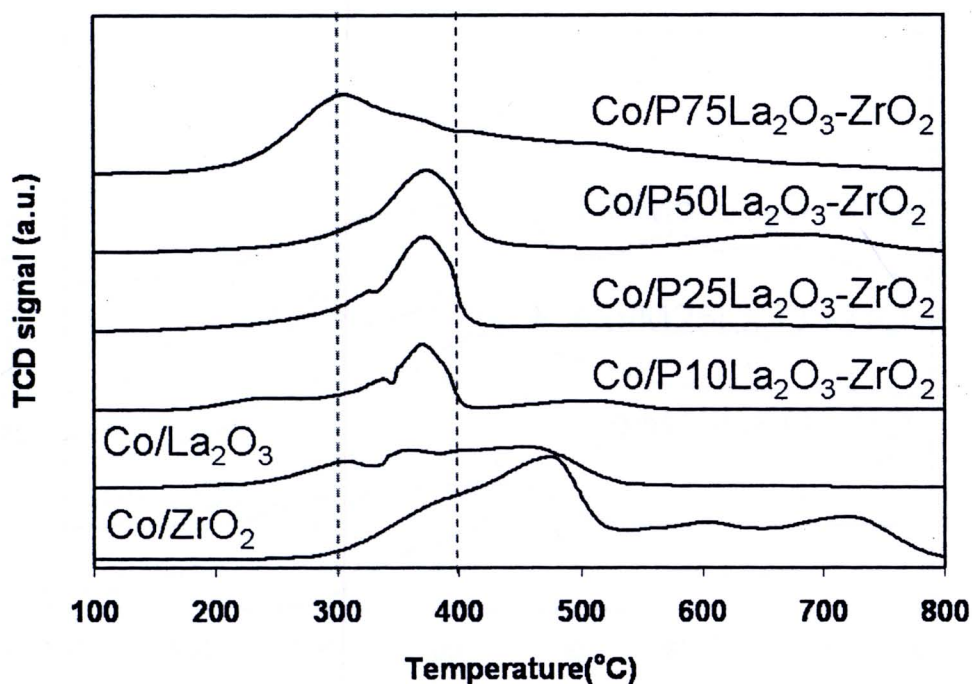
กระทำระหว่างโลหะโคบอลต์และตัวรองรับ (Metal-Support Interaction) ความพรุนของตัวรองรับ เป็นต้น ผลของการรีดักชันออกเป็น 2 ส่วน คือส่วนที่ 1 จะกล่าวถึงผลกระทบของปริมาณแลนทาเนียมออกไซด์ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ และส่วนที่ 2 จะกล่าวถึงผลกระทบของปริมาณแลนทาเนียมออกไซด์ที่มีต่ออุณหภูมิในการรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์ ผลกระทบของแลนทาเนียมออกไซด์ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์ (%Reducibility) ของโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งค่าเปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์สามารถคำนวณได้ ดังต่อไปนี้

$$\%reducibility = \frac{\text{Amount of } H_2 \text{ used for reduction of catalyst 0.1 gram}}{\text{Amount of theoretical } H_2 \text{ used for reduction of } Co_3O_4 \text{ 0.1 g to } Co^0} \times 100$$

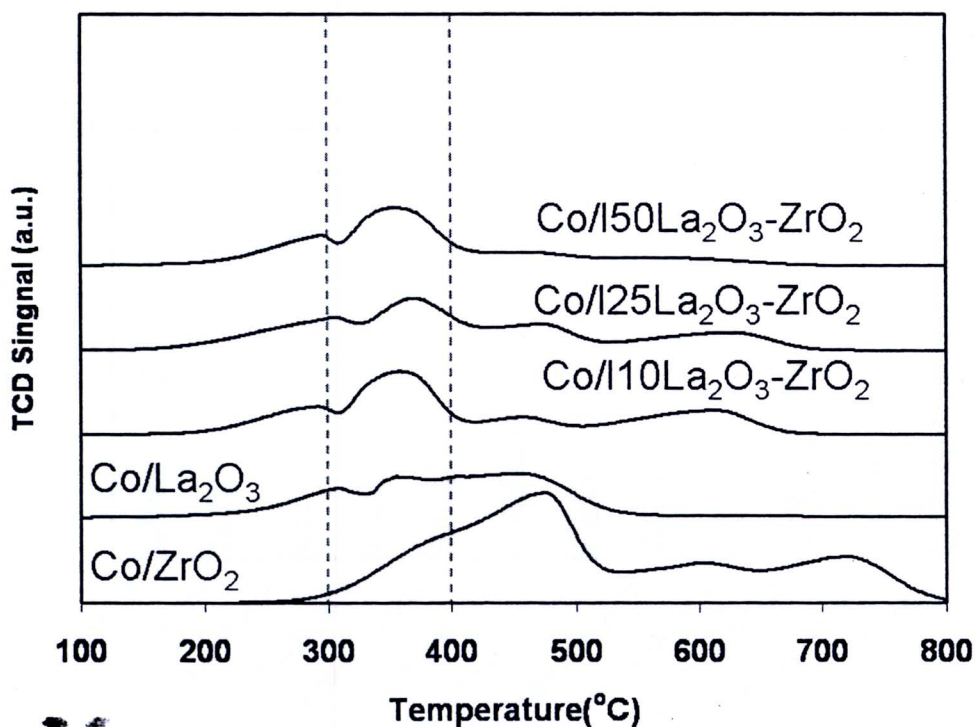
การหาค่าเปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์ (%Reducibility) จะสามารถบอกถึงปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์โคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งจากรูปที่ 6, 7 และ 8 เมื่อนำมาคำนวณค่า % Reducibility พบว่าเปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณของแลนทาเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 9 ทั้งนี้เนื่องจาก โคบอลต์ออกไซด์อาจจะเกิดสารประกอบกับแลนทาเนียมออกไซด์ ซึ่งอยู่ในรูปของ โคบอลต์แลนทาเนียมออกไซด์ ($CoLaO_3$) หรือแลนทาเนียมออกไซด์ ($LaCoO_3$) ซึ่งโคบอลต์จะอยู่ในรูปของ Co^{3+} สารประกอบดังกล่าว 3 โมล และมี Co^{3+} จำนวน 3 โมล และใช้ไฮโดรเจนในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน มากกว่า Co_3O_4 1 โมล ซึ่งประกอบด้วย Co^{3+} 2 โมล และ Co^{2+} 1 โมล ดังสมการการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ 3 เปรียบเทียบกับสมการที่ 1 และ 2 [29]



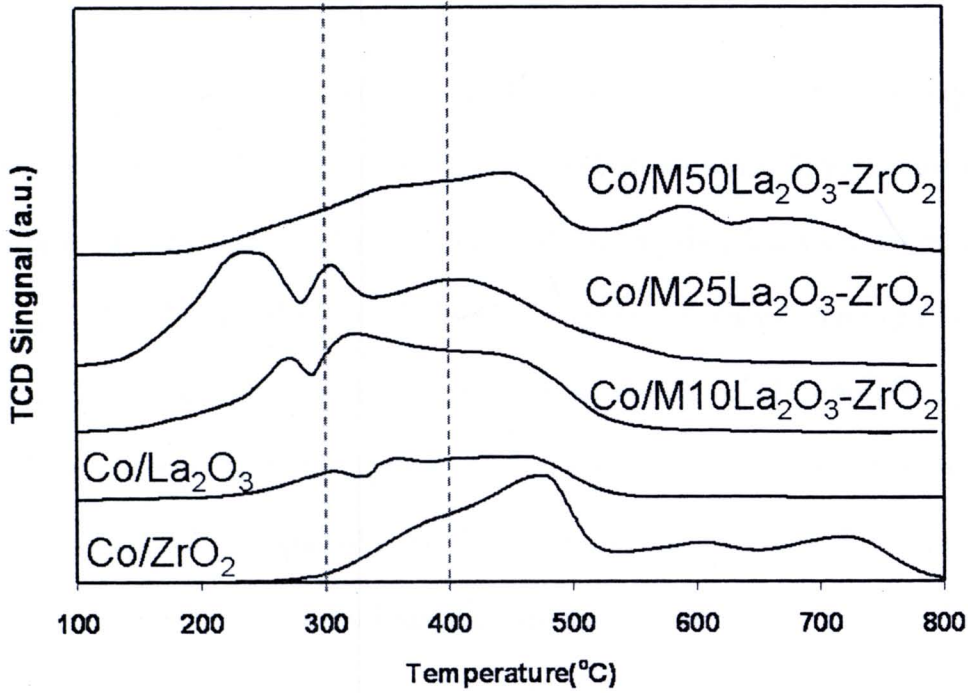
$$x = 1.5 \equiv 3 \text{ electrons (e)/molecule}$$



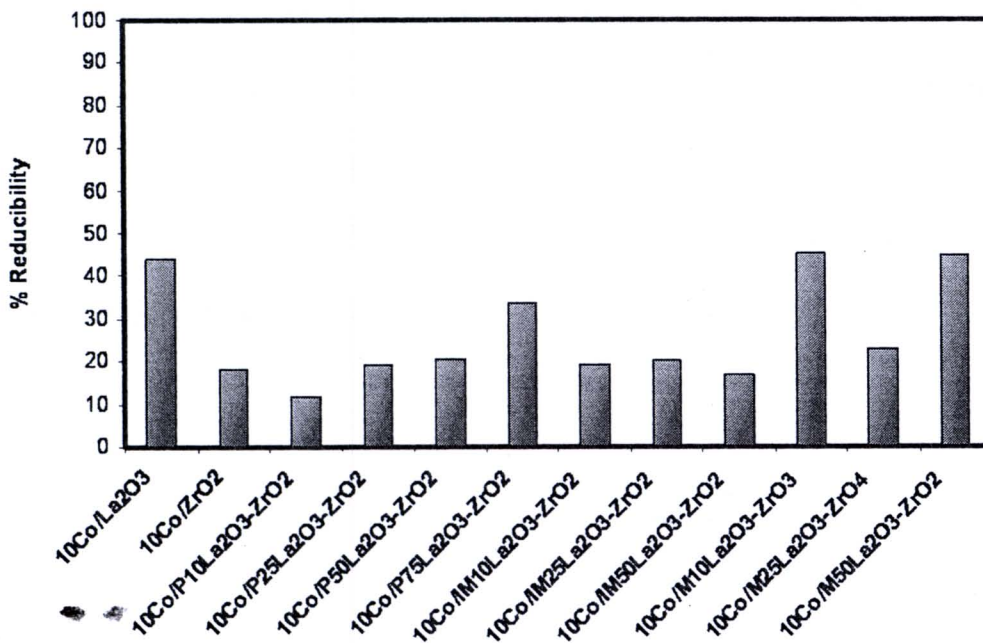
ปที่ 6 กราฟสัญญาณ TPR ของตัวเร่งโคบอลต์บนตัวรองรับที่เตรียมโดยการวิธีตกตะกอนร่วม



รูปที่ 7 กราฟสัญญาณ TPR ของตัวเร่งโคบอลต์บนตัวรองรับที่เตรียมโดยการวิธีเคลือบฝัง



รูปที่ 8 กราฟสัญญาณ TPR ของตัวเร่งโคบอลต์บนตัวรองรับที่เตรียมโดยการวิธีผสมเชิงกล



รูปที่ 9 การเปรียบเทียบ % Reducibility ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับ



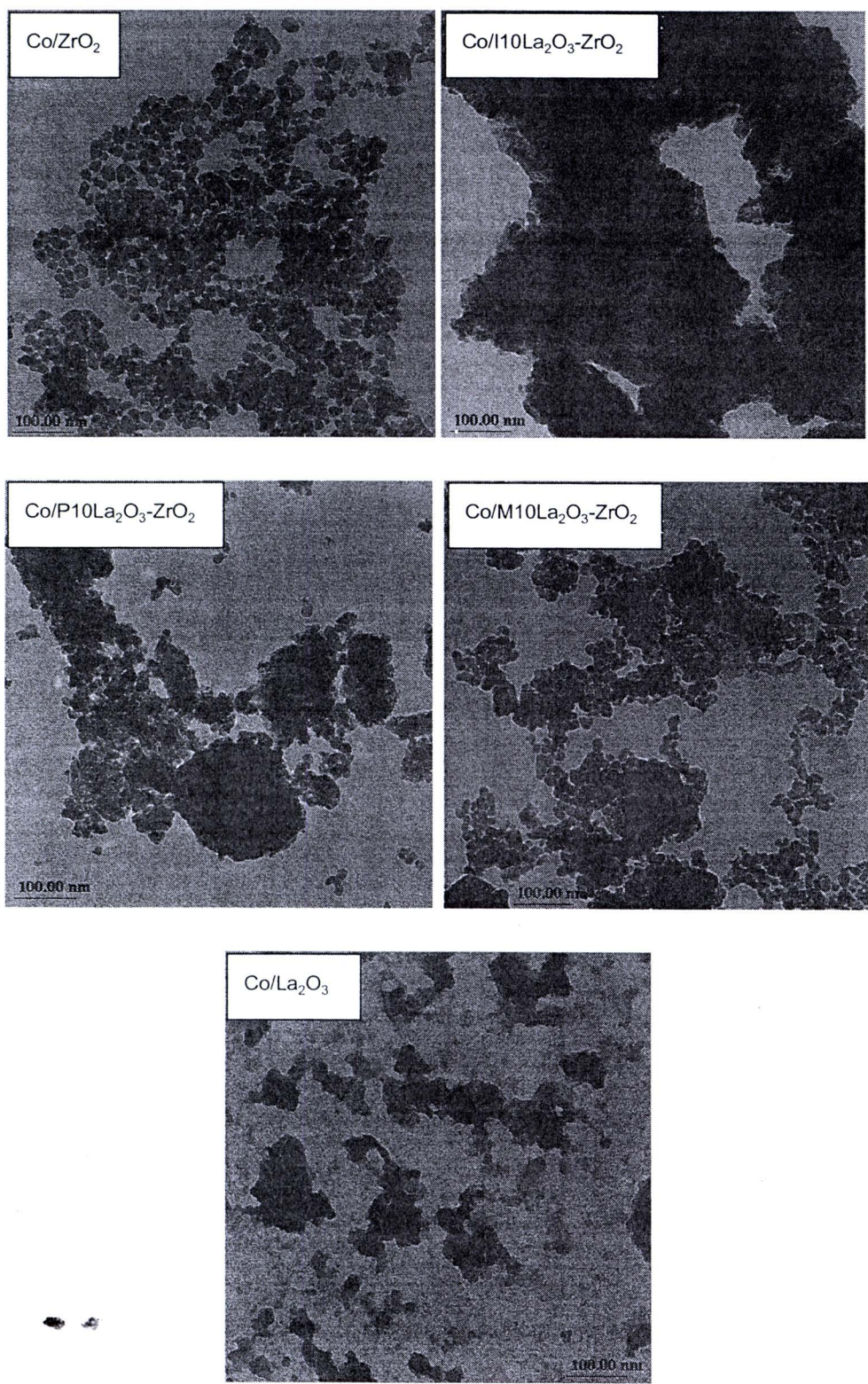
ผลกระทบของแลนทาเนียมออกไซด์ที่มีต่ออุณหภูมิในการรีดักชันของโคบอลต์ ออกไซด์

จากรูปที่ 6, 7 และ 8 แสดงให้เห็นว่าเส้นประสีแดงจะบ่งบอกถึง อุณหภูมิมาตรฐานในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมและแลนทาเนียมออกไซด์ (400 °C) และตารางที่ 5 ซึ่งบอกถึงเปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์ในแต่ละช่วงอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันในช่วงอุณหภูมิต่างๆ นั้นสามารถคำนวณได้จากวิธีการ Deconvolution ของกราฟแสดงปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในปฏิกิริยารีดักชัน ตามอุณหภูมิที่โปรแกรม ในรูปที่ 6, 7 และ 8 โดยใช้โปรแกรม Fityk จำลองลักษณะของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นไปตามสมการทางคณิตศาสตร์แบบ Gaussian พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นเซอร์โคเนียมออกไซด์จะมีช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันกว้างมาก (320-500°C) แต่ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับเป็นแลนทาเนียมออกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันจะสูง (500°C) เมื่อดูสัญญาณกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับแลนทาเนียมจะพบว่าช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันจะสูงกว่าอุณหภูมิในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียม ซึ่งอาจเกิดจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างโคบอลต์ออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ (Metal-Support Interaction) เกิดเป็นแลนทานัมโคบอลออกไซด์ (LaCoO_3) ที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดการรีดักชันได้ยากในช่วงอุณหภูมิต่ำ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมและแลนทาเนียมจะมีการรีดักชันมากที่สุดในช่วงอุณหภูมิน้อยกว่า 400 °C

ตารางที่ 5 % Reducibility ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ

สารตัวอย่าง	เปอร์เซ็นต์การถูกรีดิวซ์ (%Reducibility)			
	$T \leq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$	$400 \geq T \leq 600$	$T > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$	Total
10Co/ZrO ₂	13	5	0	18
10Co/ La ₂ O ₃	0	37	7	44
10Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	10	2	0	12
10Co/P25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	15	4	0	19
10Co/P50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	14	0	6	20
10Co/P75La ₂ O ₃ -ZrO ₂	17	17	0	34
10Co/I10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	12	2	3	17
10Co/I25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	12	5	3	20
10Co/I50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	14	2	0	16
10Co/M10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	38	7	0	45
10Co/M25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	23	0	0	23
10Co/M50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	28	10	7	45

ผลการศึกษาลักษณะอนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์และตัวรองรับโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ TEM



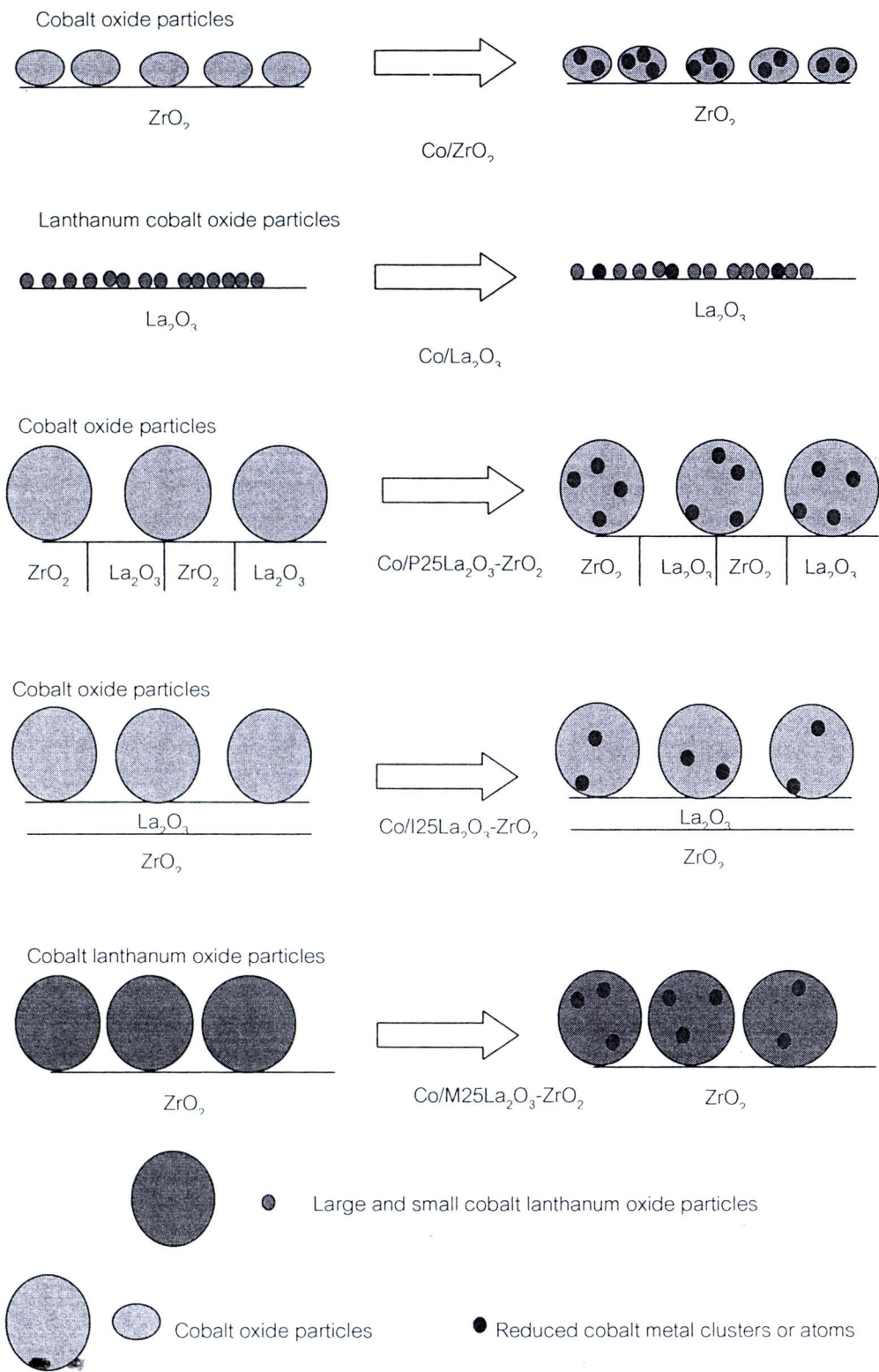
รูปที่ 10 ลักษณะอนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์และตัวรองรับโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ TEM

ผลกระทบของ La^{3+} ต่อขนาดอนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์ หรือสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์ที่ตรวจพบโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิชชัน

จากการศึกษาขนาดของอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิชชัน สามารถสรุปผลกระทบของ La^{3+} ต่อขนาดอนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์ หรือสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์ ดังนี้ คือ La^{3+} ที่อยู่ในรูปของแลนทานัมออกไซด์จะมีผลต่อการรวมตัวของโคบอลต์ออกไซด์ หรือสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์ ทำให้อนุภาคของสารประกอบดังกล่าวมีขนาดใหญ่ กว่าโคบอลต์ออกไซด์บนเซอร์โคเนียออกไซด์ (Co/ZrO_2) ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับค่าการกระจายตัวของโคบอลต์ที่ตรวจสอบโดยวิธีการดูดซับโดยแก๊สไฮโดรเจน สำหรับ $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ ไม่สามารถบอกขนาดของอนุภาคที่แน่นอนได้ เนื่องจากสันนิษฐานว่าการเกิดสารประกอบระหว่างโคบอลต์และแลนทานัมออกไซด์ หรือขนาดอนุภาคของโคบอลต์อาจจะมีขนาดเล็กมาก จนเข้าแทรกในตัวรองรับแลนทานัมออกไซด์และเกิดปฏิกิริยาเป็นโคบอลต์แลนทานัมออกไซด์ ตารางที่ 6 แสดงขนาดของโครงสร้างผลึกคำนวณจากสมการ Scherrer และขนาดของอนุภาควัดได้จาก TEM รูปแบบของขนาดของอนุภาคสารประกอบโคบอลต์บนตัวรองรับต่างๆ ก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน จำลองจากข้อมูลของที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิชชัน และ ผลการทดลองของ Temperature Programmed Reduction และ การดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจน แสดงได้ดังรูป ที่ 11

ตารางที่ 6 ขนาดของโครงสร้างผลึกโคบอลต์ออกไซด์คำนวณจากสมการของ Scherrer และขนาดอนุภาคที่ได้จาก TEM

Sample	Crystal size of Co_3O_4 (XRD) ^a (nm)	Average crystalline cobalt oxide diameter (TEM) ^b (nm)
Co/ZrO ₂	6	17
Co/La ₂ O ₃	-	-
Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	15	132
Co/I10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	5	160
Co/M10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	8	124



รูปที่ 11 แบบจำลองขนาดอนุภาคสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ ก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

ผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

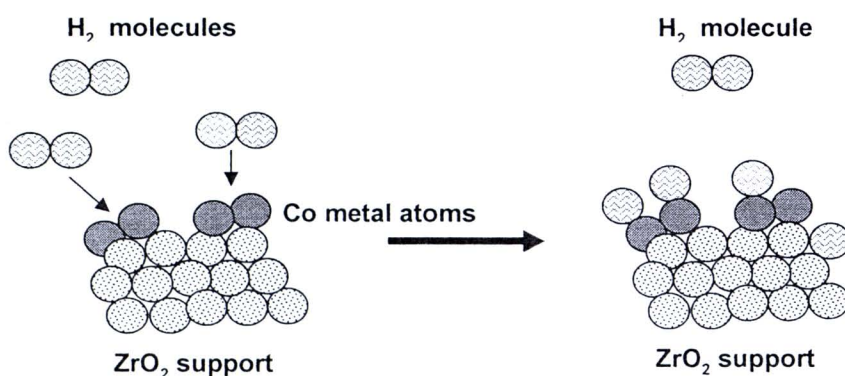
การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เป็นปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซไฮโดรเจน (H₂) เพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยกำหนดให้ ณ เวลา 3 นาที เป็น เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้น และ ณ เวลา 6 ชั่วโมงเป็น เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันสุดท้าย แสดงดังตารางที่ 7

ตารางที่ 7 แสดงค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเมื่อทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน

Sample	Identification Phase		%Conversion		การลดลงของ% Conversion (%)
	ZrO ₂	La ₂ O ₃	Initial	Final	
10Co/ZrO ₂	T,M	A	9.61	6.46	33
10Co/ La ₂ O ₃	-	A	0	0	0
10Co/P10La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	7.32	7.96	0
10Co/P25La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	4.08	0	100
10Co/P50La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	4.11	1.66	100
10Co/P75La ₂ O ₃ -ZrO ₂	A	A	1.14	0	100
10Co/I10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	0.86	0	100
10Co/I25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	0.91	0	100
10Co/I50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T	A	1.4	0	100
10Co/M10 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	29.48	17.00	42
10Co/M25 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	13.44	2.86	79
10Co/M50 La ₂ O ₃ -ZrO ₂	T,M	A	0.83	0	100

จากตารางที่ 7 แสดงค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชัน เมื่อทดสอบปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ไฮโดรจิเนชัน เมื่อพิจารณา เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้น (Initial Conversion) และ เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันสุดท้าย (Final Conversion) ของ 10Co/ZrO₂ จะให้ค่า เปอร์เซ็นต์คอน

เวอร์ชันเริ่มต้นและสุดท้าย เท่ากับ 9.61% และ 6.46% ตามลำดับ และมีค่าการลดลงของเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นและสุดท้ายเท่ากับ 33 % ซึ่งค่าการดูดซับไฮโดรเจน $10\text{Co}/\text{ZrO}_2$ มีค่าเท่ากับ $3437 \times 10^{15} \text{ molecules/g}_{\text{cat}}$ ซึ่งมีค่าสูง เมื่อเปรียบเทียบกับเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันกรณีนี้สันนิษฐานว่า อาจเกิดปรากฏการณ์สปีลโอเวอร์ (Spillover) [30] คือ การที่ค่าการดูดซับไฮโดรเจนมีค่าสูง เนื่องจาก เมื่อมีการดูดซับไฮโดรเจนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาบริเวณที่เป็นโลหะโคบอลต์ เกิดการแตกตัวของไฮโดรเจนโดยตกลงไปบริเวณตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจน ดังนั้นค่าการดูดซับไฮโดรเจนจึงมีค่าสูง กว่าปริมาณของโลหะโคบอลต์ที่จะสามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจน แสดงดังรูปที่ 12



รูปที่ 12 แสดงแบบจำลองการเกิดสปีลโอเวอร์ ในทดสอบการดูดซับไฮโดรเจน

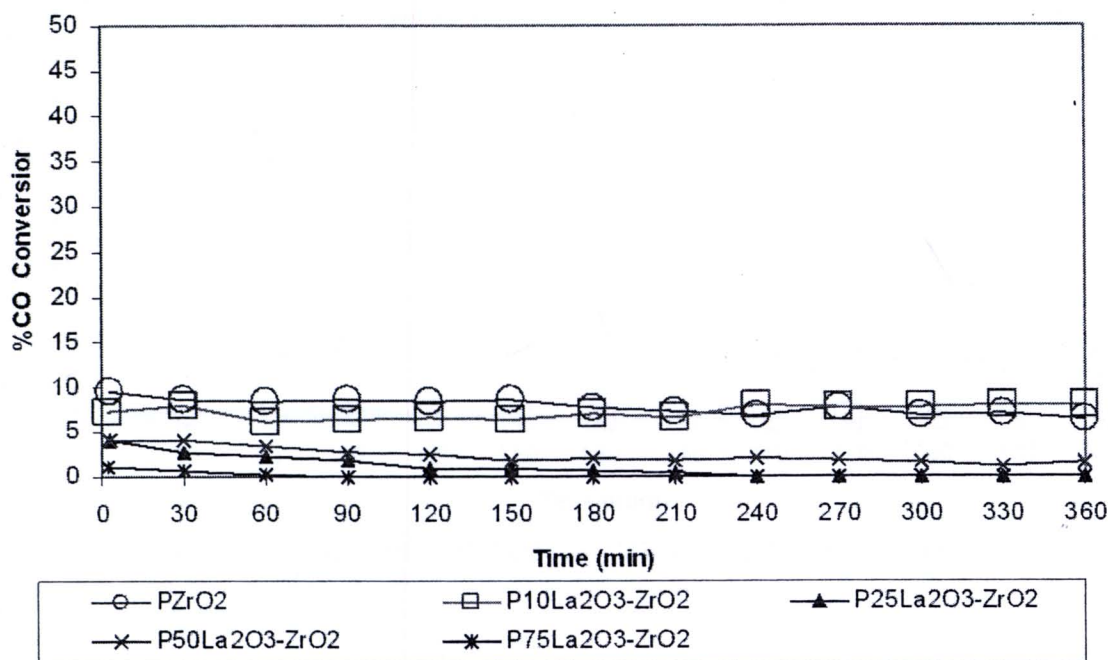
เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเตรียมด้วยวิธีการต่างกัน 3 วิธี พบว่า

การเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับเป็นออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ที่ปริมาณ Co^{3+} 10% โดยโมล จะให้ค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นและสุดท้ายเท่ากับ 7.32% และ 7.96% ตามลำดับ เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของออกไซด์ผสมจะมีค่าน้อยกว่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของ $10\text{Co}/\text{ZrO}_2$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าการดูดซับ

จากผลการทดลองพบว่า $10\text{Co}/\text{P}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ มีเสถียรภาพสูงกว่า $10\text{Co}/\text{ZrO}_2$ และตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ ทั้งนี้ สันนิษฐานว่าที่ความเข้มข้นของ La^{3+} มากกว่า 10% โดยโมล แลนทานัมอะตอมหรือแลนทาเนียมออกไซด์ที่เติมเข้าไปบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมเข้าไปทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงให้เห็นจากการทดสอบวัฏภาคเชิงผลึกโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (ภาคผนวก ข) สันนิษฐานว่าโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปนี้ อาจขัดขวางการเกิดปรากฏการณ์การหลอมรวมตัวของโลหะ (Sintering) ของโลหะโคบอลต์ให้เกิดซ้ำลง

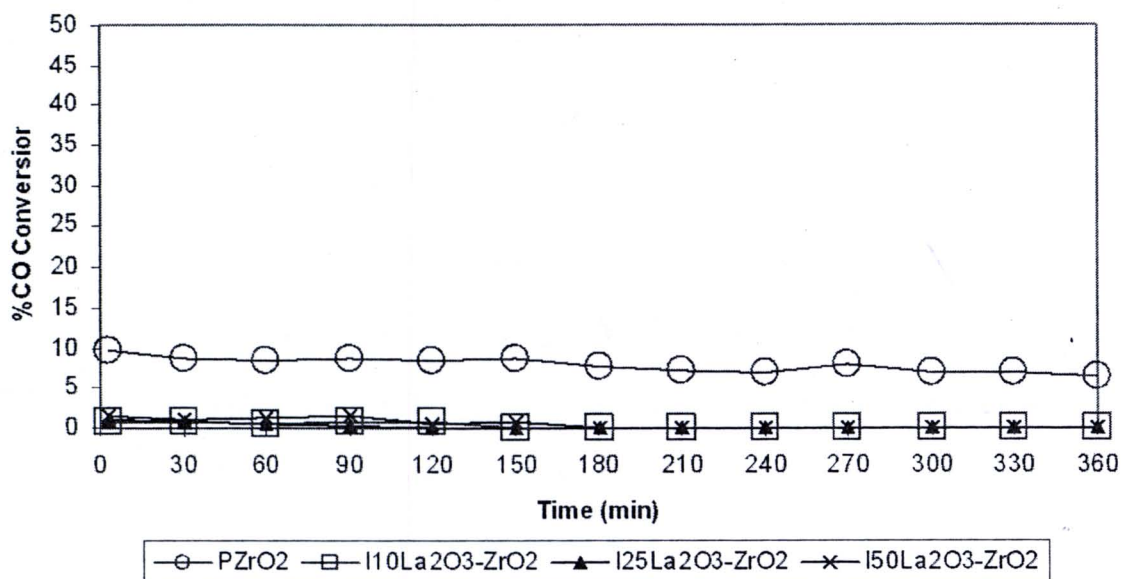
อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มปริมาณ La^{3+} มากกว่าหรือเท่ากับ 25% โดยโมล พบว่าวัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นแบบอสัณฐานทั้งหมดและเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้น มีค่าต่ำกว่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของ $10\text{Co}/\text{P}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าการดูดซับไฮโดรเจน เมื่อปริมาณ La^{3+} มากกว่า 10% โดยโมล ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง สังเกตจากเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันที่ลดลงจากรูปที่ 13 จากรูปพบว่า $10\text{Co}/\text{P}25\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $10\text{Co}/\text{P}50\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ และ $10\text{Co}/\text{P}75\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ มีค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันลดลงอย่างต่อเนื่อง ณ เวลาต่างๆ ซึ่งคล้ายคลึงกับ $10\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ สันนิษฐานว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ La^{3+} ในตัวรองรับ มากกว่า 10% โดยโมล แลนทานัมอะตอมหรือแลนทาเนียมออกไซด์บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณมากเพียงพอ สำหรับเกิดสารประกอบของโลหะโคบอลต์และแลนทาเนียมออกไซด์ ปริมาณโลหะโคบอลต์จึงลดลง เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันลดลงเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นรวดเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นเซอร์โคเนียมออกไซด์ สังเกตจากรูปที่ 13





รูปที่ 13 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

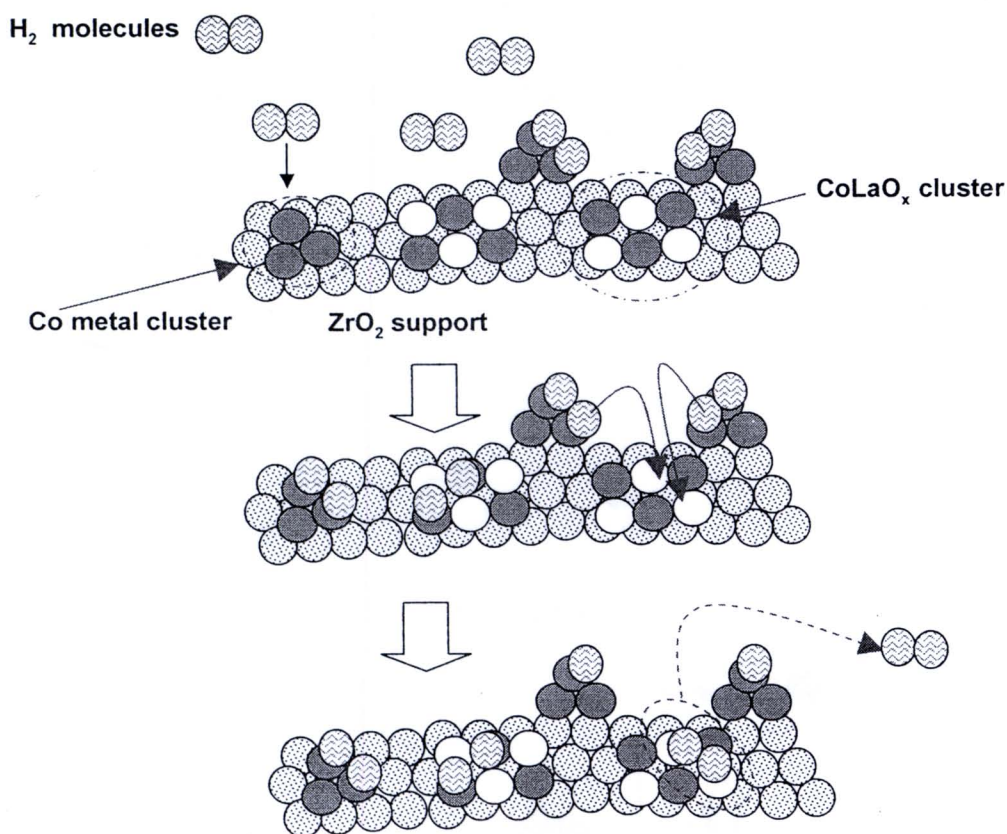
การเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีเคลือบฝัง จากตารางที่ 7 เปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับเป็นออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทานียมออกไซด์ที่ปริมาณ La^{3+} 10%, 25% และ 50% โดยโมล มีค่าเท่ากับ 1.14%, 0.86% และ 0.96% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำมาก จากกรรมวิธีการเตรียมตัวรองรับโดยวิธีการเคลือบฝังเริ่มจากเตรียมตะกอนของเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์และหยดสารละลายแลนทานียมในเตรดจนเต็มรูปพรุน หลังจากนั้นจึงเผาที่อุณหภูมิ 600°C สันนิษฐานว่า พื้นผิวของตัวรองรับส่วนใหญ่ประกอบด้วยแลนทานียมออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 1 เกิดสารประกอบแลนทานัมโคบอลต์ออกไซด์เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านกระบวนการรีดักชันไม่สามารถเกิดโลหะโคบอลต์อิสระ ค่าการดูดซับไฮโดรเจนจึงมีค่าต่ำ สอดคล้องกับค่าเปอร์เซนต์คอนเวอร์ชัน แสดงดังรูปที่ 14



รูปที่ 14 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง

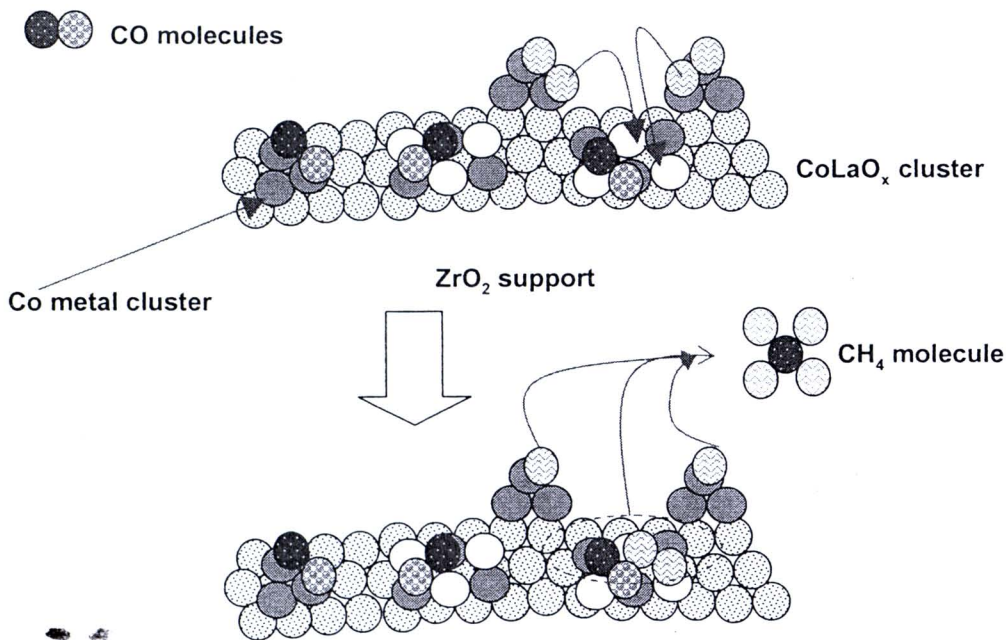
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีผสมเชิงกล เปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีผสมเชิงกล เปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของ $10\text{Co}/\text{M}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ให้ค่าเปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นสูงสุด คือ 29.48% และให้ค่าเปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันสุดท้ายเท่ากับ 17.00 % ซึ่งค่าเปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นนี้มีค่ามากกว่า $10\text{Co}/\text{ZrO}_2$ มีค่าเปอร์เซนต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นเท่ากับ 9.61% แต่ค่าการดูดซับไฮโดรเจนของ $10\text{Co}/\text{ZrO}_2$ มีค่าเท่ากับ 3437×10^{15} molecules/g_{cat} ส่วน $10\text{Co}/\text{M}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ มีค่าการดูดซับไฮโดรเจนเท่ากับ 553×10^{15} molecules/g_{cat} ซึ่งตามปกติแล้วค่าการดูดซับไฮโดรเจนจะแสดงค่าพื้นที่ผิวหรือปริมาณของโลหะโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา และแปรผันตรงกับค่าเปอร์เซนต์คอนเวอร์ชัน ในกรณีนี้สันนิษฐานว่า อาจเกิดปรากฏการณ์รีเวิร์สสปีลโอเวอร์ (Reverse Spillover) [3] คือ การที่ค่าการดูดซับไฮโดรเจนมีค่าต่ำ เนื่องจากเมื่อมีการดูดซับไฮโดรเจนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาบริเวณที่เป็นโลหะโคบอลต์ เกิดการแตกตัวของไฮโดรเจนโดยตกลงไปบริเวณตัวรองรับหรือแลนทานัมโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนต่ำ ดังนั้นไฮโดรเจนจึงหลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าการดูดซับไฮโดรเจนจึงมีค่าต่ำ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังวิธีผสมเชิงกล จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวรองรับ แสดงจากการทดสอบวัฏภาคเชิงผลึกโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะเช่นเดียวกับ $10\text{Co}/\text{ZrO}_2$ เมื่อเพิ่มปริมาณ La^{3+} ในขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับ เมื่อใช้นำไปทดสอบค่าการดูดซับไฮโดรเจนสันนิษฐานว่าเกิดปรากฏการณ์รีเวิร์สสฟัลโอเวอร์ อะตอมของไฮโดรเจนมีการตกลงบริเวณที่มีโคบอลต์แลนทานัมออกไซด์หรือแลนทานัมโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนต่ำ ทำให้ค่าการดูดซับไฮโดรเจนมีค่าต่ำแบบจำลองการดูดซับไฮโดรเจนแบบรีเวิร์สสฟัลโอเวอร์ ดังรูปที่ 15



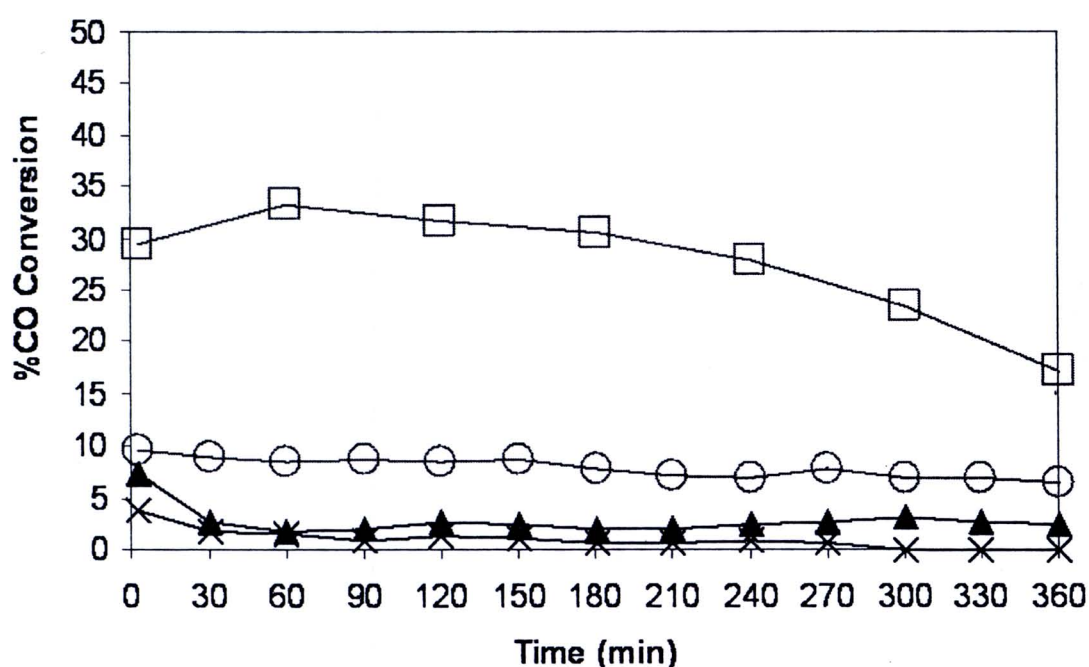
รูปที่ 15 แสดงแบบจำลองการเกิดรีเวิร์ส สฟัลโอเวอร์ ในทดสอบการดูดซับไฮโดรเจน

อย่างไรก็ตาม เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของ $10\text{Co}/\text{M}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ มีค่าสูงเมื่อเปรียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ จากรูปที่ 17 แสดงเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้น ไม่สอดคล้องกับค่าการดูดซับไฮโดรเจน สันนิษฐานว่า เกิดจากกรณีที่เมื่อมีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการผ่านก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่แล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปรากฏการณ์รีเวิร์สสฟิโวลเวอร์ สฟิโวลเวอร์ของไฮโดรเจนตกลงบนโคบอลต์แลนทานัมออกไซด์ (CoLaO_x) หรือ แลนทานัมโคบอลต์ออกไซด์ (LaCoO_x) หรือตัวรองรับ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่หลุดออกมาแล้วได้เป็นไฮโดรคาร์บอนอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังมีการทำปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ดังนั้นค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นของ $10\text{Co}/\text{M}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ มีค่าสูงมาก และสูงกว่าของ $10\text{Co}/\text{ZrO}_2$ แบบจำลองจากรูปที่ 16



รูปที่ 16 แสดงแบบจำลองการเกิดรีเวิร์ส สฟิโวลเวอร์ บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใน 6 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชัน มีค่าลดลงเท่ากับ 42 % ซึ่ง แสดงว่า $10\text{Co}/\text{M}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นสูง แต่มีเสถียรภาพต่ำ โดยที่ความเข้มข้นของ La^{3+} เท่ากับ 25% โดยโมล มีค่าการลดลงของเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นและสุดท้ายของตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีค่าเท่ากับ 79 % ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของ La^{3+} เท่ากับ 50% มีค่าการลดลงของเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันเริ่มต้นและสุดท้ายของตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีค่าเท่ากับ 100 % แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับเป็นออกไซด์ผสมเซอร์โคเนียมออกไซด์และแลนทาเนียมออกไซด์ที่ความเข้มข้นของ La^{3+} มากกว่า 10% โดยโมล มีเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงและเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นเซอร์โคเนียม



รูปที่ 4.7 แสดงเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการผสมเชิงกล