



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการระบบผลิตไฮโดรเจนและก๊าซธรรมชาติสังเคราะห์จากไอน้ำและ
คาร์บอนไดออกไซด์ด้วยวิธีอิเล็กโตรไลซิสและแยกไฮโดรเจนบริสุทธิ์
ด้วยเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

โดย ผศ.ดร. ภัทรพร คิม

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

30 พฤษภาคม 2558

สัญญาเลขที่ TRG5680051

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการผลิตไฮโดรเจนและก๊าซธรรมชาติสังเคราะห์จากไอน้ำและ
คาร์บอนไดออกไซด์ด้วยวิธีอิเล็กโตรไลซิสและแยกไฮโดรเจนบริสุทธิ์
ด้วยเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

ผศ.ดร. ภัทรพร คิม

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และ มหาวิทยาลัยมหิดล

กิตติกรรมประกาศ

โครงการเรื่องการผลิตไฮโดรเจนและก๊าซธรรมชาติสังเคราะห์จากไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยวิธีอิเล็กโตรไลซิสและแยกไฮโดรเจนบริสุทธิ์ด้วยเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง จะสำเร็จลุล่วงไม่ได้ถ้าไม่ได้รับการช่วยเหลือจาก

ศ.ดร. นวตล เหล่าศิริพจน์ ที่ปรึกษาโครงการ ที่ช่วยให้คำปรึกษาตลอดโครงการ

จิรประภา เนียมปาน ภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ช่วยในการทดสอบ XRD

ผศ.ดร. ปานไพลิน สีหาราช สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่มีส่วนร่วมในงานวิจัยส่วน Ultrasonic assisted precipitation

ผศ.ดร. อุณาโลม เวทย์วัฒนะ-ฮาร์ทลี ที่ช่วยอนุเคราะห์อุปกรณ์เครื่องมือในการทดลองปฏิกิริยา Reverse water gas shift

ขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการภาควิชาการวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ช่วยอำนวยความสะดวกตลอดการดำเนินงานวิจัย

ขอบคุณนักศึกษาสมาชิก Energy Conversion Lab ทุกคนที่มีส่วนร่วมในงานวิจัย

ขอขอบคุณ สกว. และมหาวิทยาลัยมหิดล สำหรับเงินทุนสนับสนุนงานวิจัย และผู้วิจัยขอขอบคุณทุกท่านที่มีส่วนเกี่ยวข้องไว้ ณ โอกาสนี้

ภัทรพร คิม

รูปแบบ Abstract (ภาษาอังกฤษ)

Project Code : TRG5680051

Project Title : Integration of steam/carbon dioxide electrolysis and hydrogen separation membrane using reversed reaction of proton-conducting solid oxide fuel cell for efficient hydrogen and syngas productions

Investigator : Asst. Prof. Dr. Pattaraporn Kim

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Mahidol
University

E-mail Address : pattaraporn.kim@mahidol.ac.th

Project Period : 2 years

The objective of this research is to synthesis syngas (H_2+CO) from CO_2 and steam through a solid oxide electrolysis cell (SOEC). The work has been divided into two parts: 1) Development of proton conducting SOEC's performance and 2) Development of cell fabrication method.

In the first part, $Ba_{0.6}CeSr_{0.4}O_3$ (BCS) and $BaCe_{0.6}Zr_{0.4}O_3$ were synthesized using a conventional solid state reaction method. The effect of parameters (Precursor, calcination time and temperature) on %Perovskite and crystallite size was studied. It was found that the precursor had a significant impact on %Perovskite. When $BaCl_3$ was replaced by $BaCO_3$, the %Perovskite increased (BCS: from 41% to 100% and BCZ: from 33% to 55%). Calcination temperature and time also affected %Perovskite and crystallite significantly. When the materials were tested with Reverse water gas shift reaction, it was found that BCZ exhibits the highest $\%CO_2$ conversion between 600-750 °C and BCSY and BCSG exhibit the highest $\%CO_2$ conversion above 750 °C.

Development of cell fabrication method is divided into two parts: in the first part, increasing cell's relative density by ultrasonic assisted precipitation. It was found that the crystallite size of product decreases when using ultrasonic during precipitation and relative density increases from 62% to 68%. The ultrasonic precipitation method not only help decrease crystallite size of product but decrease calcination temperature to 900°C, comparing to solid state reaction that calcination temperature between 1097-1591°C is required.

The second part is to increase cell's relative density by using sintering additives. The effect of sintering additives on cell's relative density is determined. Addition of 1%wt. of NiO, Co₂O₃, and ZnO into Gd doped BaCeO₃ (BCG), the relative density obtained is 88%, 97% and 98%, respectively, comparing to pure BCG (68%). When the effect of Gd and Y doping is studied, it is found that there is no significant impact on cell's relative density. The BCG with sintering additives are tested under Reverse water gas shift reaction. It was found that NiO/BCG exhibits the highest %Yield and CO₂ conversion when operating temperature is below 650°C (at 650°C 35%Yield and 65%CO₂ conversion). At temperature 800°C, Co₂O₃/BCG exhibits 60%Yield and 75% CO₂ conversion. The Ni/BCG shows low yield and high CO₂ conversion at high temperature. This can be caused by carbon deposition on the catalyst, confirmed by Temperature program of oxidation (TPO). The steam electrolysis reaction is also studied. It was found that ZnO/BCG exhibits lowest activation energy of conduction at 52.46 kJ/mol.

Keywords : Solid oxide electrolysis cell; Hydrogen; Syngas; Sintering additive; Ultrasonic assisted precipitation

รูปแบบ บทคัดย่อ (ภาษาไทย)

รหัสโครงการ: TRG5680051

ชื่อโครงการ: ระบบผลิตไฮโดรเจนและก๊าซธรรมชาติสังเคราะห์จากไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยวิธีอิเล็กโตรไลซิสและแยกไฮโดรเจนบริสุทธิ์ด้วยเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

ชื่อนักวิจัย: ผศ.ดร. ปัทพร คิม

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

E-mail Address : pattaraporn.kim@mahidol.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

วัตถุประสงค์งานวิจัยนี้คือการการผลิตก๊าซสังเคราะห์ (Syngas, H_2+CO) จาก CO_2 และไอน้ำผ่านเซลล์อิเล็กโตรไลซิสแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide electrolysis cell, SOEC) ผลงานวิจัยแบ่งเป็นสองส่วนหลัก ได้แก่ 1) พัฒนาความสามารถของเซลล์อิเล็กโตรไลซิสชนิดตัวนำโปรตอน และ 2) พัฒนาการขั้นตอนการขึ้นรูปเซลล์อิเล็กโตรไลซิสดังกล่าว

ในส่วนการศึกษาการพัฒนาความสามารถของเซลล์อิเล็กโตรไลซิสชนิดตัวนำโปรตอน ได้สังเคราะห์ $Ba_{0.6}CeSr_{0.4}O_3$ (BCS) และ $BaCe_{0.6}Zr_{0.4}O_3$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยศึกษาตัวแปรสภาวะการสังเคราะห์ที่เหมาะสมได้แก่ สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ เวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ (Calcination) ศึกษาผลของตัวแปรดังกล่าวที่มีต่อค่าความบริสุทธิ์ของสาร (%Perovskite) และขนาดผลึก พบว่าสารตั้งต้นในการสังเคราะห์มีผลอย่างมากต่อค่า %Perovskite เมื่อเปลี่ยนสารตั้งต้นจาก $BaCl_2$ เป็น $BaCO_3$ พบว่าค่า % Perovskite สูงขึ้น (BCS 41% เป็น 100% และ BCZ 33% เป็น 55%) อุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์มีผลอย่างมากต่อค่า %Perovskite และขนาดผลึก เมื่อนำวัสดุดังกล่าวไปทดสอบปฏิกิริยา Reverse water gas shift พบว่าพบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา Reverse water gas shift พบว่า ในช่วง $600-750\text{ }^{\circ}C$ CO_2 conversion ของ BCZ มีค่าสูงสุด แต่ในช่วง $750-800\text{ }^{\circ}C$ BCSY และ BCSG จะมีค่า CO_2 conversion ที่สูงกว่า BCZ ผลการศึกษาตัวอย่างผ่านปฏิกิริยา Steam electrolysis ที่อุณหภูมิเดียวกัน BC มีค่าการนำโปรตอนที่สูงกว่า BCSY แต่เมื่อทดสอบค่าความเสถียรทางเคมีในบรรยากาศ CO_2 พบว่า BCSY มีความเสถียรมากกว่า BC การพัฒนาการขั้นตอนการขึ้นรูปเซลล์อิเล็กโตรไลซิส แบ่งย่อยออกเป็นสองส่วน ได้แก่ ส่วนแรก การเพิ่มค่า

ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซลล์ด้วยการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกร่วมกับการตกตะกอน พบว่าสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปรับปรุงมีขนาดผลึกลดลงและความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มจาก 62% เป็น 68% การทดลองในส่วนการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ ผลคือสามารถพัฒนาวิธีการตกตะกอนด้วยอัลตราโซนิก ช่วยลดขนาดผลึกของสารที่ตกตะกอนลงได้ และยังสามารถลดอุณหภูมิในการแคลไซน์สารลงเป็น 900°C เมื่อเทียบกับ Solid state reaction ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์อยู่ที่ $1097\text{--}1591^{\circ}\text{C}$

ส่วนที่สอง การเพิ่มค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซลล์ด้วยการใช้สารช่วยเผาผนึก ศึกษาผลของสารช่วยเผาผนึกที่มีต่อการขึ้นรูปเซลล์อิเล็กโตรไลซิสแบบออกไซด์ของแข็ง ทำการเปรียบเทียบชนิด Sintering additive ที่เหมาะสม (1% wt. NiO / Co_2O_3 , / ZnO) ได้ผลความหนาแน่นสัมพัทธ์เท่ากับ 68%, 88%, 97% และ 98% สำหรับ Gd doped BaCeO_3 (BCG) ที่ไม่มีการเติม Sintering additive BCG ที่เติม ZnO BCG ที่เติม NiO และ BCG ที่เติม Co_2O_3 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบผลของการโด๊ป Gd และ Yt ลงในโครงสร้าง BaCeO_3 พบว่า การโด๊ปมีผลต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซลล์เพียงเล็กน้อย ผลการนำสารดังกล่าวไปทดสอบด้วยปฏิกิริยา Reverse water gas shift พบว่า NiO/BCG ให้ค่า %Yield และ CO_2 conversion สูงสุดเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 650°C (ที่ 650°C 35%Yield และ 65% CO_2 conversion) ที่อุณหภูมิ 800°C $\text{Co}_2\text{O}_3\text{/BCG}$ ให้ค่า 60%Yield และ 75% CO_2 conversion โดยค่า %Yield ที่ต่ำในขณะที่ CO_2 conversion สูง ของ NiO/BCG เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมีสาเหตุมาจาก carbon deposition บนตัวเร่งปฏิกิริยา ยืนยันผลด้วย Temperature program of oxidation (TPO) ผลการศึกษาตัวอย่างผ่านปฏิกิริยา Steam electrolysis พบว่าตัวอย่าง ZnO/BCG จะมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำที่สุด มีค่าเท่ากับ 52.46 kJ/mol

คำหลัก : Solid oxide electrolysis cell; Hydrogen; Syngas; Sintering additive; Ultrasonic assisted precipitation

1. บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ

การใช้พลังงานในภาคอุตสาหกรรม มักส่งผลให้มีการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ปริมาณมาก ก๊าซ CO_2 ยังเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นและแปรรูปปิโตรเลียม แม้กระทั่งกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับเชื้อเพลิงทางเลือกอื่น ๆ ก็ยังมีการปลดปล่อย CO_2 เช่น กระบวนการหมัก หรือกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน ซึ่งอาจก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการพัฒนาและการใช้พลังงานได้ ในปี 2554 การปลดปล่อยก๊าซ CO_2 เฉลี่ยต่อคนของประเทศไทยอยู่ที่ 3.64 ตันต่อปี ถ้าอัตราการใช้เชื้อเพลิงยังคงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นใน 2558 คาดการณ์ว่าอัตราการปล่อยก๊าซ CO_2 จะเพิ่มเป็น 4.34 ตันต่อคนต่อปี การมุ่งเน้นแก้ปัญหาด้วยแนวทางการนำ CO_2 และน้ำ มาใช้ เพื่อผลิตเป็น ไฮโดรเจนหรือก๊าซสังเคราะห์ (Syngas, $\text{CO} + \text{H}_2$) จึงแนวทางในการแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เป็นผลจากกิจกรรมการผลิตในภาคอุตสาหกรรม โดยทั่วไปก๊าซสังเคราะห์มักถูกผลิตโดยมีต้นทางมาจากก๊าซธรรมชาติที่มีอยู่อย่างจำกัด และก๊าซสังเคราะห์ สามารถยังใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือนำไปผลิตต่อในรูปเชื้อเพลิงเหลว (Liquid fuel) หรือสารเคมีอื่นๆ

ในโครงการนี้ เทคโนโลยีที่นำมาใช้คือ เซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide electrolysis cell, SOEC) สามารถเปลี่ยน CO_2 และน้ำให้เป็นก๊าซสังเคราะห์ในขั้นตอนเดียวโดยผ่านปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเป็นหลัก ใช้กระแสไฟฟ้าและความร้อนทำให้เกิดปฏิกิริยา ข้อดีของระบบนี้ คือความยืดหยุ่นที่สามารถใช้กระแสไฟฟ้าผลิตเป็นเชื้อเพลิง หรือใช้เชื้อเพลิงมาผลิตเป็นกระแสไฟฟ้าได้ในระบบเดียวกัน สามารถลดต้นทุนการผลิตได้ด้วยการนำความร้อนที่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรม (Industrial wasted heat) มาใช้ นอกจากนี้ส่วนประกอบของเซลล์เป็นสารประกอบจำพวกเซรามิกส์ซึ่งทนทานต่อความร้อน ก๊าซพิษประเภทซัลเฟอร์และคาร์บอน ซึ่งมักเป็นเป็นก๊าซที่ออกจากกระบวนการผลิต

ปัจจัยที่มีผลโดยตรงต่อเซลล์อิเล็กโทรไลซิส มีอยู่สองปัจจัยหลักๆ ได้แก่ ปัจจัยแรก วัสดุที่จะนำมาใช้ทำเซลล์ควรมีค่าการนำโปรตอนสูง ส่งผลให้สามารถผลิตก๊าซสังเคราะห์ได้ปริมาณมาก และวัสดุนั้นควรมีความทนทานต่อไอน้ำและก๊าซจำพวกไฮโดรคาร์บอน ดังนั้นการเลือกธาตุที่จะนำมาสังเคราะห์เป็นวัสดุตัวนำโปรตอน และการสังเคราะห์ให้ได้วัสดุที่มีความบริสุทธิ์ มีผลึกขนาดเล็ก มีการกระจายตัวแคบ จะทำให้วัสดุมีความสามารถในการนำโปรตอนสูง และปัจจัยที่สอง คือกระบวนการขึ้นรูปวัสดุที่สังเคราะห์ได้ให้เป็นเซลล์ที่มีความหนาแน่นสูง จะช่วยเพิ่มค่าการนำโปรตอนในเซลล์ เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเซลล์ และป้องกันการรั่วซึมของก๊าซผ่านเซลล์ งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาเซลล์อิเล็กโทรไลซิสโดย มุ่งเน้นพัฒนาเซลล์ตามปัจจัยทั้งสอง เลือกสังเคราะห์เซรามิกส์ตัวนำโปรตอนชนิดซีเรท ได้แก่ แบเรียมซีเรท (Barium cerate, BaCeO_3) :ซึ่งเป็นวัสดุที่ให้ค่าการนำโปรตอนสูง แต่มีความเสถียรทางเคมีต่ำ และขึ้นรูปยาก ใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกสูง (Sintering) ทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน และมักได้เซลล์ที่มีความหนาแน่นต่ำและเปราะ ซึ่งจะส่งผลให้เซลล์มีประสิทธิภาพต่ำ งานวิจัยนี้ทำการปรับปรุงความเสถียรทางเคมีด้วยธาตุสตรอนเทียมและเซอร์โคเนียม (Strontium doped barium cerate (BCS) และ Zirconium

doped barium cerate (BCZ)) ปรับปรุงค่าการนำโปรตอนด้วยการใช้ Yttrium (Yt) และ Gadolinium (Gd) และปรับปรุงการค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซลล์ และมุ่งลดอุณหภูมิการเผาผนึกด้วยการใช้สารเติมแต่งช่วยการขึ้นรูป (โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) หรือซิงค์ออกไซด์ (ZnO)) และพัฒนาวิธีสังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic assisted precipitation) มุ่งควบคุมขนาดและรูปร่างของสารที่สังเคราะห์ได้ให้มีขนาดเล็กระดับนาโนและมีการกระจายตัวแคบเพื่อให้ขึ้นรูปง่าย จึงเป็นที่มา ปัญหา และแนวคิดของงานวิจัยนี้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.2.1 เพื่อพัฒนาต้นแบบเซลล์อิเล็กโตรไลซิสชนิดตัวนำโปรตอนที่มีความสามารถสูงและมีอายุการใช้งานนาน ด้วยการสังเคราะห์วัสดุตัวนำโปรตอนที่เหมาะสม และด้วยการพัฒนาการขึ้นรูปเซลล์
- 1.2.2. เพื่อสังเคราะห์ BCS และ BCZ และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) เพื่อให้ได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถกำหนดสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ ได้
- 1.2.3 เพื่อพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ด้วยการใช้คลื่นอัลตราโซนิกร่วมกับวิธีการการตกตะกอน
- 1.2.4 เพื่อศึกษาผลของการเติมอิตเทรียม (Y) และแกโดลิเนียม (Gd) ลงในสารแบเรียมซีเรท (BaCeO_3) ที่มีผลต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ ความสามารถทางเคมีไฟฟ้า และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของเซลล์อิเล็กโตรไลซิส
- 1.2.5 เพื่อศึกษาผลของการเติมสารช่วยขึ้นรูป (Sintering additive: Co, Ni, ZnO) ที่มีผลต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ ความสามารถทางเคมีไฟฟ้า และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของเซลล์อิเล็กโตรไลซิสชนิดแบเรียมซีเรท
- 1.2.6 เพื่อทดสอบประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจน (H_2) และก๊าซสังเคราะห์ (Syngas) ของเซลล์ที่ถูกปรับปรุงความเสถียรทางเคมี และเซลล์ที่ถูกปรับปรุงความหนาแน่นสัมพัทธ์
- 1.2.7 เพื่อลดผลกระทบด้านสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการพัฒนาและการใช้พลังงาน และลดการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

1.3 ขอบเขตการดำเนินงาน

1.3.1 การพัฒนาเซลล์ในแง่ความสามารถและความเสถียรทางเคมี

- สังเคราะห์เซรามิกส์ตัวนำโปรตอนได้แก่ Strontium doped barium cerate (BCS) Zirconium doped barium cerate (BCZ) Yt doped BCS (BCSY) และ Gd doped BCS (BCSZ)
- ศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารด้วยวิธี Solid State Reaction
- ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ โดยปัจจัยในการสังเคราะห์ประกอบด้วยการใช้สารตั้งต้น เวลาในการบด เวลาและอุณหภูมิในการแคลไซน์ โดยศึกษาผลที่มีต่อความเป็นเพอรอฟสไกต์ และขนาดผลึก

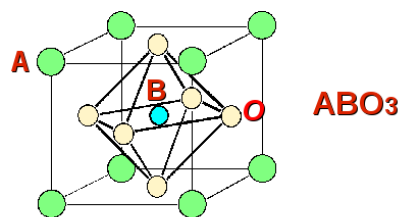
1.3.2 การพัฒนาเซลล์ในแง่ความหนาแน่นสัมพัทธ์

- ศึกษาการใช้คลื่นอัลตราโซนิกระหว่างการตกตะกอน ที่ผลต่อความเป็นเพอรอฟสไกต์ ขนาดผลึก และความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซลล์ที่ขึ้นรูปได้
- ศึกษาชนิดสารช่วยขึ้นรูป (Ni, Co, ZnO) และสารโด๊ป (Gd, Yt) ที่มีผลต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ ความสามารถทางเคมีไฟฟ้า และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของเซลล์อิเล็กโตรไลซิส
- ศึกษาอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อความเป็นเพอรอฟสไกต์ ความหนาแน่นสัมพัทธ์ ความสามารถทางเคมีไฟฟ้า และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของเซลล์อิเล็กโตรไลซิส
- ศึกษาผลของการสังเคราะห์และการขึ้นรูป ที่มีต่อความสามารถของเซลล์ในการผลิตก๊าซสังเคราะห์

1.4 การทบทวนวรรณกรรม และทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.4.1 โครงสร้างของสารละลายของแข็งแบเรียมซีเรท

สารละลายแบเรียมซีเรท (Barium cerate, BC, BaCeO_3) มีความสามารถในการนำโปรตอน เนื่องจากมีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ (Perovskite) โดยโครงสร้างของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ ABO_3 เกิดจากไอออนบวกของโลหะที่มีขนาดใหญ่จัดเรียงตัวกันแน่นหนาแน่นร่วมกันไปกับไอออนลบของออกซิเจน โดยมีไอออนบวกของโลหะที่มีขนาดเล็กแต่มีประจุสูงแทรกอยู่ในช่องว่าง ออกตระฮีดรอลหนึ่งหน่วยเซลล์ หรือยูนิตเซลล์แบบลูกบาศก์ (cubic) ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แสดงใน รูปที่ 2.1 ภายในโครงสร้าง A ถูกโคออดิเนต ด้วยออกซิเจน 12 อะตอม ส่วน B ถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจน 6 อะตอม [1]



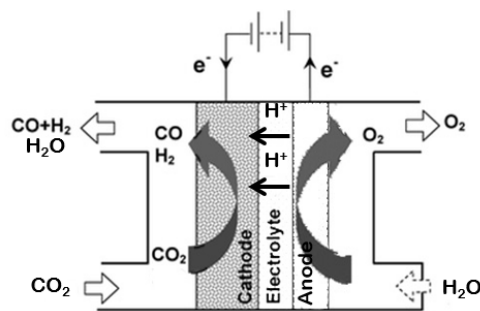
รูปที่ 5.1 ยูนิตเซลล์ของ BC [2]

1.4.2 Solid oxide electrolysis cell (SOEC)

ก๊าซไฮโดรเจนเป็นแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูงและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สามารถผลิตได้จากหลากหลายเทคโนโลยี โดยทั่วไปกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนในเชิงพาณิชย์ที่

นิยม คือ Steam reforming โดยมีสารตั้งต้นเป็นก๊าซธรรมชาติ [3] ซึ่งทำให้สิ้นเปลืองพลังงานจากปิโตรเลียมที่มีอยู่อย่างจำกัด อีกทั้งยังเป็นกระบวนการที่มีการปลดปล่อย CO₂ ออกสู่บรรยากาศ กระบวนการอิเล็กโทรไลซิสของน้ำ เป็นแนวทางเลือกใหม่ในการผลิตไฮโดรเจน ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$) เซลล์อิเล็กโทรไลซิสแบบออกไซด์ของแข็งได้รับความสนใจและอยู่ระหว่างการงานวิจัยและพัฒนา เนื่องจากอุณหภูมิปฏิบัติการที่สูงขึ้น ส่งผลให้ความต้องการไฟฟ้าในระบบลดลง แทนที่ด้วยความร้อน ซึ่งเปิดโอกาสให้สามารถบูรณาการกับการใช้แหล่งความร้อนเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอื่นมาใช้ในการผลิตไฮโดรเจน เมื่อการใช้กระแสไฟฟ้าลดลงจึงส่งผลให้ต้นทุนการผลิตไฮโดรเจนต่อหน่วยลดลงด้วย [4] นอกจากนี้ อุณหภูมิปฏิบัติการที่สูงยังช่วยเพิ่มความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์ และเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์ ส่งผลให้ความสามารถของเซลล์สูงขึ้น [5-7]

นอกจาก SOEC จะสามารถทำปฏิกิริยา Steam electrolysis แล้ว ยังสามารถทำปฏิกิริยา CO₂ electrolysis อีกด้วย ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$) การป้อน H₂O และ CO₂ ให้กับ SOEC พร้อมกัน เรียกกระบวนการนี้ว่า Co-electrolysis แสดงดังรูปที่ 5.2 โดยปฏิกิริยานี้ให้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซสังเคราะห์ ซึ่งสามารถนำมาทำปฏิกิริยาต่อไปได้เป็นเชื้อเพลิงเหลวหลากหลายประเภท [8, 9] โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถแสดงได้ใน ตารางที่ 1



รูปที่ 5.2 การทำงานของเซลล์อิเล็กโทรไลต์

ตารางที่ 1 ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ก๊าซสังเคราะห์จากน้ำและ CO₂

ปฏิกิริยา		สมการ
แอโนด:	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(1)
แคโทด:	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	(2)
แคโทด:	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	(3)
ปฏิกิริยาของเซลล์:	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(4)
ปฏิกิริยาของเซลล์:	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(5)

1.4.3 การเลือกธาตุที่จะนำมาสังเคราะห์

การเลือกธาตุที่จะนำมาสังเคราะห์เป็นสารละลายของแข็งที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อค่าการนำโปรตอนและอายุการใช้งาน โดยทั่วไปสารละลายของแข็ง Doped Barium

cerate (BaCeO_3) ถูกรายงานว่าให้ค่าการนำโปรตอนสูงและเป็นที่สนใจในงานวิจัยเป็นอย่างมาก [10-14] ในขณะที่ Strontium cerate (SrCeO_3) ให้ค่าการนำโปรตอนต่ำกว่า แต่มีความเสถียรมากกว่า [11] ในแง่ของอายุการใช้งานนั้น SrCeO_3 จึงน่าจะมีความทนทานมากกว่า BaCeO_3 จากการศึกษาทางเทอร์โมไดนามิกส์ของ Rakshit et.al [13] พบว่าเมื่อเปรียบเทียบระหว่างความทนทานของตัวนำโปรตอนชนิด BaCeO_3 กับตัวนำโปรตอนชนิด SrCeO_3 พบว่า SrCeO_3 มีความทนทานต่อบรรยากาศที่มี CO_2 มากกว่า โดยเปรียบเทียบได้จากปฏิกิริยาระหว่าง BaCeO_3 กับ CO_2 ได้เป็น BaCO_3 มีแนวโน้มที่จะเกิดมากกว่าปฏิกิริยาระหว่าง SrCeO_3 กับ CO_2 ไปเป็น SrCO_3 ดังนั้นการรวมระหว่าง SrCeO_3 และ BaCeO_3 เพื่อสังเคราะห์เป็น $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_x\text{O}_3$ (BCS) เพื่อนำเอาข้อดีของสารทั้งสองมาใช้ร่วมกัน จึงเป็นหัวข้อที่น่าสนใจ เห็นได้จากในงานวิจัยของ Wang et.al [15] ตรวจสอบคุณสมบัติทางโครงสร้างและการนำไฟฟ้าของ $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ โดย x มีค่าในช่วง 0-1 เตรียมสารโดยวิธี Modified Pechini พบว่า ความเสถียรทางเคมีเมื่อทดสอบกับน้ำเดือดของ $\text{SrCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ให้ค่ามากกว่า $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ แต่พบว่าค่าการนำไฟฟ้าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ Sr^{2+} ใน Ba sites ทำให้ทราบว่าการนำไฟฟ้าของการเติม SrCeO_3 ต่ำกว่าการเติม BaCeO_3 เนื่องจาก secondary phases จำพวก Sr_2CeO_4 หรือ Y_2O_3 เกิดขึ้นเนื่องจาก phase segregations ส่งผลกระทบต่อผลทำให้การนำไฟฟ้าลดลง

ในขณะที่งานวิจัยส่วนใหญ่เป็นการสังเคราะห์ เพื่อการรวมระหว่าง BaCeO_3 และ Barium zirconate (BaZrO_3) ไปเป็นสารละลายของแข็ง $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ (BCZ) ซึ่งอาศัยหลักการนำข้อดีของสารทั้งสองมาใช้ร่วมกันเช่นเดียวกัน โดย BaCeO_3 มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า แต่มีความทนทานต่ำกว่า BaZrO_3 ตามที่ Zhang C. et.al [16] แต่ในการโด๊ป BaZrO_3 จะทำให้มีความเสถียรทางเคมีที่ดี แต่ค่าการนำไฟฟ้าต่ำ เนื่องมาจากการไม่ตอบสนองต่อคุณสมบัติของสาร จากงานวิจัยที่ได้กล่าวในข้างต้นพบว่างานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งสังเคราะห์สารจำพวก BCZ โดยพบว่าชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์และปริมาณสัดส่วนระหว่าง Ce:Zr ส่งผลต่อความสามารถของสารที่สังเคราะห์ได้ นอกจากนี้การเติมสารอื่นลงในโครงสร้างช่วยเพิ่มความเสถียรทางเคมีให้กับ BCZ และช่วยลดอุณหภูมิในการซินเทอร์ลงอีกด้วย โดยสารที่ช่วยเพิ่มความเสถียรทางเคมีสูงสุดได้แก่ Yttria

ในโครงการนี้มุ่งสนใจสังเคราะห์สารจำพวก Strontium barium cerate (BCS) ซึ่งยังไม่มีงานวิจัยศึกษามากนัก สังเคราะห์สารละลายของแข็ง BCS โดยอาศัยหลักการนำข้อดีของสารทั้งสองมาใช้ร่วมกันเช่นเดียวกันกับ BCZ ที่มีการวิจัยสังเคราะห์อย่างแพร่หลาย การศึกษาสัดส่วน Sr:Ce ที่เหมาะสมตลอดจนชนิดสาร และปริมาณที่จะนำมาเติมลงในโครงสร้างเพื่อลดอุณหภูมิขึ้นรูปและเพิ่มความเสถียรให้กับ BCS จึงเป็นหัวข้อที่น่าสนใจ ค่าการนำไฟฟ้าและความเสถียรของสารที่สังเคราะห์ได้ภายใต้บรรยากาศ CO_2 และไอน้ำ เป็นสิ่งที่จำเป็นต้องทำการศึกษา เพื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้ขึ้นรูปเป็นเซลล์อิเล็กโตรไลต์สำหรับการผลิตก๊าซสังเคราะห์จาก CO_2 และไอน้ำ ต่อไป

1.4.4 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีต่าง ๆ

การทบทวนวรรณกรรมในส่วนวิธีการสังเคราะห์นั้น พบว่าในส่วนของการสังเคราะห์พื้นฐาน ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้อย่างแพร่หลาย วิธีนี้มีข้อดีคือ ขั้นตอนที่ไม่ซับซ้อนยุ่งยาก แต่มีข้อเสียคือใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์สูง ส่งผลให้สารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดผลึกใหญ่ และมีการกระจายตัวกว้าง ทำให้ขึ้นรูป SOEC ได้ยากกว่า และใช้อุณหภูมิในการขึ้นเทอร์สูงกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีทาง Wet chemical ได้แก่วิธีตกตะกอน ซึ่งมีแนวโน้มให้สารผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดในระดับนาโน และใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำ แต่มีข้อเสียคือยากต่อการควบคุมรูปร่างและการกระจายตัวของสารผลิตภัณฑ์ และมีการทบทวนวรรณกรรมในส่วนของการใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วมระหว่างการตกตะกอน เพื่อควบคุมรูปร่างและการกระจายตัวของสารผลิตภัณฑ์

1.5.4.1 การสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

วิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันส่งผลให้สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความสามารถแตกต่างกัน โดยเฉพาะอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันนั้น ผลึกและอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะแตกต่างกัน วิธีการสังเคราะห์โดยทั่วไปมักใช้วิธีพื้นฐานได้แก่ วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แต่เนื่องจากอุณหภูมิแคลไซน์ (calcination temperature) ในปฏิกิริยาสูง (1090-1590 °C) [17] อนุภาคที่สังเคราะห์ได้จึงมีขนาดใหญ่และมีการกระจายตัวกว้าง ยังส่งผลให้อุณหภูมิในการขึ้นรูป (sintering temperature) มีค่าสูงอีกด้วย (1500-1700 °C) [18, 19] วิธีการสังเคราะห์นี้ใช้กันอย่างแพร่หลาย มีข้อเสียหลายประการคือ เป็นวิธีที่ต้องการอุณหภูมิสูง สารที่สังเคราะห์ได้จึงมีอนุภาคขนาดใหญ่และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคกว้าง สารอาจไม่เป็นเนื้อเดียวกันเนื่องจากสารตั้งต้นอาจเกิดปฏิกิริยาได้ไม่สมบูรณ์ขึ้นอยู่กับขั้นตอน Ball milling ถ้าต้องการให้เกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์อาจต้องใช้อุณหภูมิสูง และเวลาในการเผาที่นาน ซึ่งนอกจากจะเป็นการเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานแล้ว ยังส่งผลให้สารผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่และมีการกระจายตัวกว้าง อาจส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวต่ำลง นอกจากนี้ยังมีโอกาสที่จะมีปริมาณสิ่งเจือปนสูงจากการบวนการเผาอีกด้วย [20, 21]

1.4.4.2 การสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน (Precipitation)

เนื่องจากข้อจำกัดของวิธี Solid state reaction ดังกล่าว ทำให้มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิธีสังเคราะห์อื่นๆมากมาย โดยเฉพาะการสังเคราะห์ด้วยวิธี Wet chemical ซึ่งคาดว่าจะช่วยให้ได้สารที่มีขนาดอนุภาคขนาดเล็กและมีการกระจายตัวแคบ วิธีการตกตะกอน เป็น Wet chemical วิธีหนึ่งซึ่งทำให้สารตั้งต้นผสมกันในระดับอะตอม (atomic-level mixing) จึงมีแนวโน้มสูงที่จะให้สารผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดนาโน

งานวิจัยของ Oliveira et.al. [22] ได้ทำการสังเคราะห์สารตัวนำโปรตอน อิทธิเทียมโดปแบเรียมซีเรท ($\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.5}$) โดยสารตั้งต้น (Precursor) ที่ใช้ได้แก่ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0.03 โมล , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

0.027-0.03 โมล และ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0-0.003 โมล เติมสารแอมโมเนียมออกซาลेट เพื่อเป็นตัวช่วยในการตกตะกอน (Precipitating agent) โดยควบคุมค่า pH ให้คงที่เท่ากับ 2.8 ตลอดระยะเวลาการตกตะกอน ตะกอนที่ได้นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1,100^\circ C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้สารผลิตภัณฑ์ $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ ที่มีขนาดเฉลี่ย 300 นาโนเมตร ส่วนงานวิจัยของ Schmid et.al. [23] ได้ทำการสังเคราะห์ $SrCeO_3$ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมเช่นเดียวกัน โดยสารตั้งต้นที่ใช้ ได้แก่ $SrCO_3$ และ CeO_2 ถูกละลายให้อยู่ในรูปของสารประกอบไนเตรต แล้วตกตะกอนโดยใช้เอทานอลเป็นตัวช่วยในการตกตะกอน ตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $940^\circ C$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ได้เป็นสารผลิตภัณฑ์ $SrCeO_3$ งานวิจัยของ Handal et.al. [24] ได้ทำการสังเคราะห์ อิทเทรียมและแมงกานีสโดปร่วมกันในซีเรียมออกไซด์ ($Ce_{0.9-x}Y_{0.1}Mn_xO_{2-\delta}$) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยเตรียม $Ce(NO_3)_3$, $Y(NO_3)_3$ และ $MnCl_2$ นำมาละลายให้เข้ากัน จากนั้นนำไปตกตะกอนร่วมโดยใช้สารละลาย hexamethylene-tetramine เข้มข้น 1 M เป็นตัวช่วยตกตะกอน นำตะกอนที่ได้นำไปกรองและล้างโดยใช้ 2-propanol นำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1,400^\circ C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้เป็นผงอิทเทรียมและแมงกานีสโดปร่วมกันในซีเรียมออกไซด์ ($Ce_{0.9-x}Y_{0.1}Mn_xO_{2-\delta}$)

จากงานวิจัยข้างต้นพบว่ามีการใช้ตัวช่วยตกตะกอนที่หลากหลายแม้สารตั้งต้นจะอยู่ในรูปสารประกอบที่คล้ายกัน จากงานวิจัยกลุ่มที่เคยได้ทำมาเกี่ยวกับการตกตะกอนพบว่า ชนิดของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน และชนิดและความเข้มข้นของสารช่วยตกตะกอนที่แตกต่างกัน มีผลทำให้รูปร่างและขนาดของสารผลิตภัณฑ์แตกต่างกัน [24, 25] จากงานวิจัยของ Kim-Lohsoontorn et.al. พบว่าในการสังเคราะห์ CeO_2 และ $BaCeO_3$ ด้วยสารช่วยตกตะกอนที่แตกต่างกัน (NaOH เปรียบเทียบกับ $(NH_4)_2C_2O_4$) ส่งผลให้รูปร่างและขนาดของสารผลิตภัณฑ์แตกต่างกันอย่างชัดเจน กล่าวคือในการสังเคราะห์ CeO_2 โดยใช้สารตั้งต้นที่อยู่ในรูปคลอไรด์ การใช้ 20 M NaOH เป็นตัวช่วยตกตะกอน ให้สารผลิตภัณฑ์ที่มีผลึกเป็นรูปแท่งมีขนาดในระดับนาโน (TEM: 24 nm diameter and 129 nm long) ในขณะที่เมื่อใช้ 1 M $(NH_4)_2C_2O_4$ เป็นตัวช่วยตกตะกอน ให้สารผลิตภัณฑ์ที่มีผลึกเป็นรูปแผ่นสี่เหลี่ยมมีขนาดใหญ่ในระดับไมโครเมตร [24]

วิธีการสังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนยังความท้าทายยังคงมีอยู่ในส่วนของการควบคุมรูปร่างและการกระจายตัวของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ จึงเกิดงานวิจัยที่นำเอาคลื่นอัลตราโซนิกเข้ามาใช้ร่วมกับขั้นตอนการตกตะกอน

1.4.4.3 การสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic assisted precipitation)

การใช้คลื่นอัลตราโซนิกร่วมกับการตกตะกอนเป็นวิธีที่มีศักยภาพสูงในการใช้ควบคุมรูปร่างอนุภาคและการกระจายตัวของสารผลิตภัณฑ์ พลังงานจากคลื่นอัลตราโซนิกก่อให้เกิด Acoustic cavitation เกิดกระบวนการซ้ำๆกันของการเกิดฟอง (Cavitation bubble) การขยายขนาดของฟอง และการแตกของฟอง กระบวนการนี้เกิดขึ้นที่ความถี่สม่ำเสมอ ส่งผลให้เกิดความร้อนสูงเฉพาะแห่ง (Local

heating) สลับกับการเกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังส่งผลให้เกิดความดันสูง ทั้งหมดนี้เกิดตรงตามความถี่ของคลื่นที่ให้ ส่งผลให้เกิดการผสมอย่างรุนแรงและเป็นเนื้อเดียวกันของสาร (Homogeneous mixing)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารตัวนำโปรตอน เช่น Barium cerate ยังมีไม่แพร่หลาย ในขณะที่พบงานวิจัยในการสังเคราะห์สารอื่นๆ เช่น สารตัวนำออกซิเจนไอออน CeO_2 จากงานวิจัยของ Pinjari et.al [26] ที่มีการสังเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ CeO_2 ด้วยการตกตะกอนและใช้คลื่นที่มี Intensity ขนาด 34 W cm^{-2} และงานวิจัยของ Yin et.al [27] ที่ใช้คลื่นอัลตราโซนิกขนาด 100 W cm^{-2} จากทั้งสองงานวิจัยดังกล่าว ได้รายงานว่าการใช้คลื่นอัลตราโซนิกระหว่างการตกตะกอนช่วยลดการเกาะรวมตัวกัน (Agglomeration) ของสารผลิตภัณฑ์ สามารถลดขนาดของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ในระดับนาโน เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนโดยไม่ใช้คลื่นอัลตราโซนิกไปด้วย แต่ทั้งสองงานวิจัยรายงานว่าสารผลิตภัณฑ์มีรูปร่างไม่แน่นอน (Un-even shape) ในขณะที่งานวิจัยของ Kim-Lohsoontorn et.al.[24] ได้ทำ ในการศึกษาการสังเคราะห์ CeO_2 ด้วยการตกตะกอนโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิก (150 W cm^{-2}) ระหว่างการตกตะกอน พบว่าส่งการใช้คลื่น ส่งผลชัดเจน ทำให้รูปร่างสารผลิตภัณฑ์มีขนาดสม่ำเสมอ มีการกระจายตัวแคบ และสามารถช่วยลดขนาดของผลึกของสารผลิตภัณฑ์ได้ในบางกรณี [24] และสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีรูปร่างที่แน่นอนเป็นลักษณะแท่ง (Rod-like shape) เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Kim-Lohsoontorn et.al. [24] กับงานวิจัยของ Pinjari et.al [26] และ Yin et.al [27] พบว่าการใช้ตัวช่วยตกตะกอน สารตั้งต้นที่แตกต่างกัน อีกทั้งคลื่นอัลตราโซนิกที่มีความแรงแตกต่างกัน ส่งผลให้สารผลิตภัณฑ์แม้จะเป็นสารชนิดเดียวกัน แต่มีขนาด-รูปร่าง การกระจายตัวแตกต่างกัน

ทั้งนี้ ระดับความเข้ม (Ultrasonic intensity) และความถี่ (Ultrasonic frequency) ของคลื่นอัลตราโซนิก อาจเป็นปัจจัยสำคัญที่จะมีผลต่อการควบคุมขนาด รูปร่าง และการกระจายตัว (Morphology control) ของสารผลิตภัณฑ์ ทั้งนี้ จากการสืบค้น ยังไม่พบงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาเรื่องดังกล่าว จึงยังเป็นหัวข้อที่น่าสนใจศึกษา

1.4.5 การใช้สารเติมแต่งช่วยการขึ้นรูป

ปัญหาที่มักพบโดยทั่วไปจากการขึ้นรูปวัสดุชนิดซีเรทได้แก่ การขึ้นรูปยาก ใช้อุณหภูมิในการเผาผลึก (ซินเทอริง, Sintering) สูง ทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน เซลล์ที่ได้มีความหนาแน่นต่ำและเปราะ ซึ่งจะส่งผลให้เซลล์มีประสิทธิภาพต่ำ จึงเป็นที่มาของงานวิจัยเพื่อพัฒนาเซลล์อิเล็กโทรไลต์ชนิดซีเรทให้มีความหนาแน่นสูง แนวคิดของการวิจัยเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว คือการการผสมวัสดุชนิดซีเรท ด้วยวัสดุอื่นที่มีคุณสมบัติช่วยการขึ้นรูปที่ดี เช่น โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) หรือซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ซึ่งจะส่งผลให้ขึ้นรูปง่าย และค่าความหนาแน่นของเซลล์สูงขึ้น แต่ข้อที่ต้องพิจารณาประกอบกันไป คือเมื่อทำการผสมวัสดุช่วยขึ้นรูปจะทำให้ค่าการนำโปรตอนของเซลล์เปลี่ยนแปลงไปทิศทางใด

โดยงานวิจัยของ Zhang, et.al.[28] ศึกษาเกี่ยวกับผลกระทบของการโด๊ป ZnO ในปริมาณที่แตกต่างกัน จะส่งผลต่อคุณสมบัติในความหนาแน่นสัมพัทธ์ และคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าของ $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ซึ่งจากการทดลองพบว่า เมื่อไม่ได้ทำการโด๊ป ZnO เซลล์จะมีความหนาแน่นสัมพัทธ์อยู่ที่ 50.4% แต่เมื่อโด๊ป ZnO ลงไปเพียง 1% และเผาขึ้นรูปที่ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซลล์เพิ่มขึ้นมาเป็น 95.6% และงานวิจัยของ Amsif, et.al.[29] ได้ศึกษาผลกระทบของสารเติมแต่งแต่ละชนิดที่ส่งผลต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซลล์ทดลองโดยการเติม Fe, Ni, Cu, Zn และ Co 2% โดยโมล และเผาขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่ามีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เท่ากับ 77, 90, 98, 99 และ 100% โดยโมล ตามลำดับ

2. ระเบียบวิธีวิจัย

ระเบียบวิธีวิจัยแบ่งเป็นขั้นตอนหลักๆ ได้ดังนี้

- ทบทวนวรรณกรรมและเก็บข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับเทคโนโลยีเซลล์อิเล็กโตรไลซิส ประชุมวางแผน
- สร้างระบบทดสอบ ซึ่งประกอบด้วย ระบบจ่ายก๊าซ (H_2 , N_2 , CO_2) ระบบผลิตไอน้ำ (จาก Water Bubble) และอุปกรณ์สำหรับทดสอบการทำงานของเซลล์
- สังเคราะห์เซรามิกส์ตัวนำโปรตอนตามที่กำหนดในขอบเขต ศึกษาค่าความเป็นเพอร์อฟสไกต์ ขนาดผลึก และความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซลล์
- พัฒนาวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปรียบเทียบวิธีการตกตะกอน กับคลื่นอัลตราโซนิก กำลังสูง
- ขึ้นรูปเซลล์อิเล็กโตรไลซิสจากสารที่สังเคราะห์ได้ โดยศึกษาเปรียบเทียบสารเติมแต่งเพื่อลดอุณหภูมิเผาผลึก และศึกษาผลกระทบของสารเติมแต่งต่อค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซลล์
- ทำการทดลองเพื่อศึกษาสภาวะปฏิบัติการที่เหมาะสม โดยศึกษาการเกิดของ CO จากปฏิกิริยา Reverse Water Gas Shift เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการปฏิบัติการ
- ศึกษาประสิทธิภาพของ SOEC โดยทดสอบประมาณของ H_2 จากปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ป้อนเข้า เป็นปริมาณ H_2 ทางทฤษฎี และทดสอบ Gas Chromatography เป็น H_2 ที่เกิดขึ้นจริง
- วิเคราะห์ผลการทดลอง สรุปผล และเขียนบทความทางวิชาการ

2.1 วิธีการดำเนินงานทดลองในส่วนการพัฒนาความสามารถของเซลล์อิเล็กโตรไลซิสชนิด ตัวนำโปรตอน

2.1.1 การสังเคราะห์สาร

การสังเคราะห์ $Ba_{1-x}Ce_ySr_xO_3$ (BCS) และ $Ba_xCe_{1-y}Zr_yO_3$ (BCZ) ด้วยวิธี Solid State Reaction Method โดยใช้ $SrCO_3$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ZrO_2 , $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCO_3$ และ CeO_2 ของ Aldrich ผสมสารตั้งต้นตามสัดส่วนปริมาณสัมพันธ์ใน Ball mill โดยมี C_2H_6O (SIAL) เป็นตัวช่วยในบด และมี ZrO_2 ball เพื่อช่วยให้สารเป็นเนื้อเดียวกัน ใช้ความเร็วรอบ 170 rpm เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำผงไปอบ แล้วแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,100-1,300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 และ 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาตรวจสอบแบบโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง โดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)

2.1.2 การตรวจสอบ X-Ray Diffractometer (XRD)

ทำการตรวจวัดโดยเครื่อง Model D8 Advance: Bruker AXS, Germany 40 กิโลวัตต์ 30 มิลลิแอมแปร์ โดยมี Cu เป็นแหล่งกำเนิด ที่ความยาวคลื่น 1.5406 นาโนเมตร ที่ทำการควบคุมโดยโปรแกรม Diffrac Plus software of the Bruker Analytical X-ray System (XRD Commander) ตรวจวัด 2θ ตั้งแต่ 5 ถึง 70 องศา โดยเพิ่มทีละ 0.02 องศา อัตราในการตรวจสอบเท่ากับ 2 องศาต่อวินาที ใช้โปรแกรม Eva Program เพื่อตรวจสอบฟิตของสารที่ทำการตรวจวัด และเปรียบเทียบกับ Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

2.1.3 การสร้าง SOEC

นำผงหลังจากการแคลไซน์ จำนวน 3 กรัม มาอัดเป็นเม็ด ผ่านเครื่องเครื่องอัดความดันไฮดรอลิก ใช้แรงอัด 3000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และเวลาในการอัด 30 วินาที แล้วนำมาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1,500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาประกอบเป็นเซลล์ SOEC โดยการฉาบเงินและติดลวดแพลทตินัม แล้วนำมาให้ความร้อน 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2.1.4 การทดสอบการเกิดปฏิกิริยา Reverse water gas shift reaction

นำเม็ดก่อนการซินเทอร์ มาบดแล้วซีฟ ให้ได้ขนาด 70-100 เมช นำผงที่ได้ชั่งน้ำหนัก 0.1 กรัม แล้วใส่ลงใน Quartz Reactor รัศมีภายใน 4 mm ความยาว 50 cm ทำการทดสอบโดยการป้อน CO_2 , H_2 ผสม Ar (40:60) และ Ar ในปริมาณ 10 ml/min, 25 ml/min และ 65 ml/min ตามลำดับ จากนั้นให้ความร้อนในช่วง 400-800 °C แล้วตรวจสอบสารที่เกิดขึ้นหลังจากเกิดปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง Gas Chromatography (GC)

2.1.5 การทดสอบการนำโปรตอนของเซลล์

นำเซลล์ที่ติดตั้งแพลทตินัมพร้อมทดสอบมาติดตั้งในเตาปฏิกรณ์ โดยการป้อน H_2 และ CO_2 ในปริมาณ 30 ml/min, 30 ml/min ตามลำดับ และ H_2O ที่ $75^\circ C$ ให้ความร้อนในช่วง $400-800^\circ C$ วัดค่ากระแสไฟฟ้าและโวลต์ที่ได้

2.2 วิธีการดำเนินงานทดลองในส่วนการพัฒนารูปแบบการขึ้นรูปเซลล์อิเล็กโทรไลซิส

2.2.1 การสังเคราะห์สาร

ใช้สารตั้งต้นหลักทั้งหมด 3 ชนิดด้วยกันคือ Barium Nitrate ($Ba(NO_3)_2$) 99%, Cerium nitrate ($Ce(NO_3)_3$) 99.9% และ Ammonium oxalate ($(NH_4)_2C_2O_4$) 99% สารที่นำมาทำการโอบเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าทั้งหมด 2 ชนิดคือ Yttrium nitrate ($Y(NO_3)_3$) 99% และ Gadolinium nitrate ($Gd(NO_3)_3$) 99% สารที่นำมาเติมในลักษณะสารประกอบเพื่อเพิ่มความหนาแน่น และช่วยในการขึ้นรูปทั้งหมด 3 ชนิดคือ Cobalt oxide (Co_2O_3) 99%, Nickel oxide (NiO) 99% และ Zinc oxide (ZnO) 99%,

เตรียมสารละลาย $Ba(NO_3)_2$ ความเข้มข้น 1 M ปริมาตร 60.23 มิลลิลิตร, $Ce(NO_3)_3$ ความเข้มข้น 1 M 60.84 มิลลิลิตร และ $(NH_4)_2C_2O_4$ ความเข้มข้น 1 M 180.70 มิลลิลิตร (กรณีที่มีการโอบ Yttrium หรือ Gadolinium จะใช้ $Ba(NO_3)_2$ 1 M 61.19 มิลลิลิตร, $Ce(NO_3)_3$ 1 M 56.18 มิลลิลิตร, $Y(NO_3)_3$ หรือ $Gd(NO_3)_3$ 1M 6.23 มิลลิลิตร และ $(NH_4)_2C_2O_4$ 1 M 208.28 มิลลิลิตร) ผสมสารละลาย $Ba(NO_3)_2$ 1 M 60.23 มิลลิลิตร และ $Ce(NO_3)_3$ 1 M 60.84 มิลลิลิตร (และ $Y(NO_3)_3$ หรือ $Gd(NO_3)_3$ 1M 6.23 มิลลิลิตร) ให้เป็นเนื้อเดียวกัน ทำการผสมสารละลายที่ได้ ลงใน $(NH_4)_2C_2O_4$ โดยมีอัตราการไหล 60 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พร้อมกับกวนสารด้วย magnetic stirrer เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นกวนต่อที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที (กรณีใช้ Ultrasonic probe ใช้ที่ 750 Hz เป็นเวลา 30 นาที และกวนสารด้วย magnetic stirrer ต่ออีกเป็นเวลา 30 นาที) นำสารที่ได้ไปล้างตะกอนออกโดยใช้เครื่อง centrifugal เหวี่ยงที่ 3000 rpm เป็นเวลา 5 นาที จนกระทั่งสารมีค่า pH ประมาณ 7 นำสารไประเหยน้ำออกที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง นำสารที่ได้มาบดให้ละเอียด และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง สำหรับการสร้าง SOEC ใช้ขั้นตอนเดียวกับ 2.1.2

2.2.2 การตรวจสอบความหนาแน่นสัมพัทธ์

นำสารที่ได้ 3 กรัม มาทำการอัดเม็ดที่ 3000 psi เป็นเวลา 1 นาที หลังจากนั้นนำไปเผาขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นทำการวัดสารหลังจากขึ้นรูปแล้วโดยใช้เวอร์เนียร์คาลิเปอร์ วัดเส้นผ่านศูนย์กลาง และความหนาของเซลล์ เพื่อนำไปหาความหนาแน่น และเปรียบเทียบกับค่าทางทฤษฎี

2.2.3 การตรวจสอบ RWGS โดยใช้ Mass spectroscopy

นำเซลล์ที่ทำการอัดเม็ดแล้วมาทำการบด และคัดขนาดให้มีขนาดประมาณ 200 ไมโครเมตร นำสารที่คัดขนาดแล้ว 0.1 กรัม ทำการใส่ควอทซ์เพื่อนำไปทดสอบปฏิกิริยา RWGS โดยทำการป้อนไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และอาร์กอน ด้วยอัตราการไหล 10, 10 และ 80 มิลลิลิตรต่อนาทีตามลำดับ ตรวจวัดก๊าซหลังจากทำปฏิกิริยาด้วยเครื่อง GSD 320 O1 และควบคุมโดยโปรแกรม Omni Star Gas analysis system 1-100 amu 100-230 โวลต์ ความถี่ 50/60 เฮิร์ตซ์ ที่ความดัน 1 บาร์ อัตราการป้อนก๊าซ 1-2 sccm ด้วยหลอดแคปิลลารีจากสแตนเลสความยาว 1 เมตร อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และอ่านค่าด้วยโปรแกรม Fron Panel สำหรับการทดสอบค่าการนำโปรตอนใช้วิธีเดียวกับขั้นตอน 2.1.5

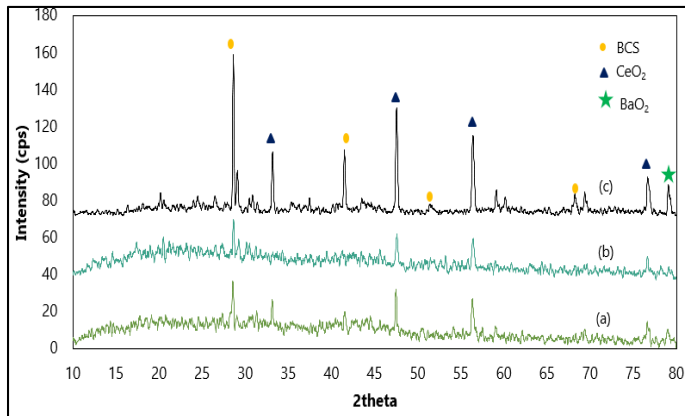
3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 การพัฒนาการขั้นตอนการขึ้นรูปเซลล์อิเล็กโตรไลซิส

ค่าการนำโปรตอนของทั้ง BCS และ BCZ นั้นมีผลมาจากโครงสร้างที่เป็นแบบ เพอรอฟสไกต์ เนื่องจากโครงสร้างแบบนี้จะสามารถเปลี่ยนรูปร่างไปตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง ทำให้ค่าการนำโปรตอนในแต่ละอุณหภูมิมีค่าต่างกัน

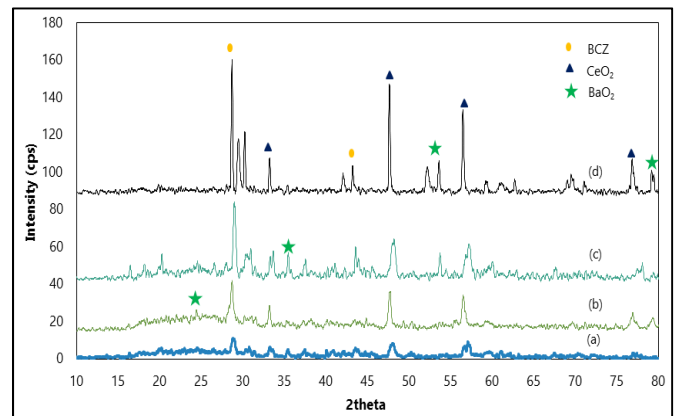
3.1 โครงสร้างของวัสดุ

จากผลการตรวจ XRD ของ BCS40 ($x=0.4$) 1,100 °C, BCS40 1,200 °C, BCZ40 ($y=0.4$) 1,100 °C, BCZ40 1,200 °C และ BCZ40 1,300 °C เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ และเวลาในการแคลไซน์ ต่อค่าเปอร์เซ็นต์เฟสเพอรอฟสไกต์ พบว่า การแคลไซน์ของ BCS และ BCZ เกิดเฟสเพอรอฟสไกต์แบบ Orthorhombic ในส่วนของ BCS การแคลไซน์ที่อุณหภูมิเดียวกัน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะทำให้เกิดเฟสของ Cerium(II) oxide และ Barium(II) oxide น้อยกว่า การแคลไซน์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพราะที่เวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น อาจทำให้สารแตกตัวเป็นเฟสที่ไม่ต้องการได้ และที่เวลาในการแคลไซน์เท่ากัน อุณหภูมิการแคลไซน์ที่สูงกว่า เกิดเฟสของ Cerium(II) oxide และ Barium(II) oxide มากกว่า ทำให้ได้สารที่ต้องการน้อยลง แสดงผลได้ในรูปของ XRD Patterns แสดงดังในรูปที่ 1 ในส่วนของ BCZ แสดงในรูปที่ 2 เวลาการแคลไซน์เดียวกัน แต่อุณหภูมิต่างกัน อุณหภูมิการแคลไซน์เพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดสารที่ต้องการเพิ่มขึ้น แต่ในทางกลับกันก็ทำให้เกิดเฟสของ Cerium(II) oxide และ Barium(II) oxide เพิ่มมากขึ้นด้วย นอกเหนือจากนั้น XRD Patterns สามารถนำมาคำนวณหาขนาดของผลึก และค่าเปอร์เซ็นต์การเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ ในแต่ละอุณหภูมิและเวลาการแคลไซน์ ดังแสดงในตารางที่ 1



รูปที่ 1 XRD Patterns ของ BCS แคลไซน์ที่อุณหภูมิ

- (a) BCS40 1,200 °C, 12 ชั่วโมง
- (b) BCS40 1,200 °C, 2 ชั่วโมง
- (c) BCS40 1,100 °C, 12 ชั่วโมง



รูปที่ 2 XRD Patterns ของ BCZ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ

- (a) BCZ40 1,200 °C, 2 ชั่วโมง
- (b) BCZ40 1,100 °C, 12 ชั่วโมง
- (c) BCZ40 1,200 °C, 12 ชั่วโมง
- (d) BCZ40 1,300 °C, 12 ชั่วโมง

ตารางที่ 1 ค่าเปอร์เซ็นต์เฟสโรฟสไกต์ และขนาดผลึกของ BCS และ BCZ

Calcined (°C)	Ba _{0.6} CeSr _{0.4} O ₃ (BCS)			BaCe _{0.6} Zr _{0.4} O ₃ (BCZ)			
	2 h		12 h	2 h		12 h	
	1200 °C	1100 °C	1200 °C	1200 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C
Crystallization (nm)	25.60	27.45	32.93	20.33	19.30	21.03	43.08
% Perovskite	44.43	41.33	35.48	27.75	23.54	33.13	33.35

จากตารางที่ 1 พบว่า ค่าเปอร์เซ็นต์เฟสโรฟสไกต์ และขนาดผลึกของ BCS ที่เวลาการแคลไซน์ 12 ชั่วโมง เมื่ออุณหภูมิการแคลไซน์สูงขึ้น จะทำให้ได้ขนาดผลึกที่เพิ่มขึ้นและค่าเปอร์เซ็นต์เฟสโรฟสไกต์ลดลง ซึ่งเกิดจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดเฟสของสารอื่นที่ไม่ต้องการ ในส่วนของ BCZ พบว่า ค่าเปอร์เซ็นต์เฟสโรฟสไกต์ และขนาดผลึก มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น

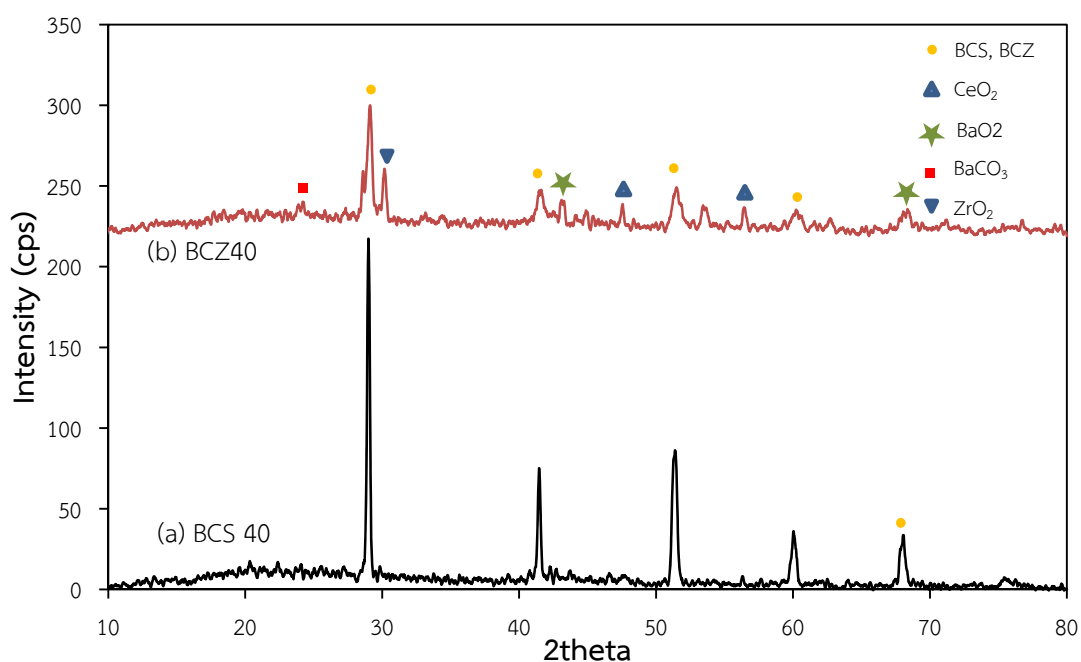
จากที่ได้ทำการทดลองมา พบว่า ค่าเปอร์เซ็นต์เฟสโรฟสไกต์ ที่ได้ในการสังเคราะห์สารแต่ละตัว มีค่าต่ำมาก ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ จึงทำการศึกษาผลของสารตั้งต้นในขั้นตอนต่อไป

3.2 ศึกษาผลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์

จากการทดลองที่ผ่านมา สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่เป็นสารตั้งต้นร่วมกันในการสังเคราะห์ BCS และ BCZ คือ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ พบว่า ค่าเปอร์เซ็นต์เพอร์รอฟสไกต์และการเกิดเฟสของสารนั้นยังไม่สามารถเกิดได้ 100% เนื่องจาก $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารที่เหมาะสมกับการสังเคราะห์แบบการตกตะกอน (Precipitation) ในหลากหลายงานวิจัย การสังเคราะห์เซลล์อิเล็กโตรไลซิสแบบออกไซด์ของแข็งชนิดตัวนำโปรตอน ด้วยวิธี Solid state reaction โดยส่วนใหญ่จะใช้สารตั้งต้น BaCO_3 ในการสังเคราะห์ซึ่งให้ผลค่าเปอร์เซ็นต์เพอร์รอฟสไกต์อยู่ในเกณฑ์ที่สูง จึงทำการทดลองสังเคราะห์ BCS และ BCZ โดยเปลี่ยนชนิดของสารตั้งต้นจาก $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็น BaCO_3

จากตารางที่ 1 ในการสังเคราะห์ BCS40 ที่เวลาในการแคลไซน์ 2 ชั่วโมง ให้ค่าเปอร์เซ็นต์เพอร์รอฟสไกต์ที่ดีกว่า เวลาแคลไซน์ 12 ชั่วโมง ในแง่ของอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำสามารถเกิดเฟสที่ต้องการได้มากกว่าที่อุณหภูมิสูง (BCS ที่ $1,100^\circ\text{C}$ ได้ Perovskite เท่ากับ 41.33% และ ที่ $1,200^\circ\text{C}$ ได้ Perovskite เท่ากับ 35.48%) ดังนั้นสภาวะที่จะนำมาสังเคราะห์ BCS โดยใช้ BaCO_3 เป็นสารตั้งต้นคือ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ $1,100^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

และในการสังเคราะห์ BCZ40 จากการเปรียบเทียบเวลาในการแคลไซน์ พบว่า ที่ 12 ชั่วโมง ให้ค่าเปอร์เซ็นต์เพอร์รอฟสไกต์ สูงกว่าที่เวลา 2 ชั่วโมง ดังนั้น สภาวะที่จะนำมาสังเคราะห์ BCZ โดยใช้ BaCO_3 เป็นสารตั้งต้น แทน BaCl_2 จึงสังเคราะห์ที่ อุณหภูมิแคลไซน์ $1,200^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แสดงผล XRD ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 XRD Patterns (a) BCS40 1,100 °C, 2h (b) BCZ40 1,200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ BaCO₃ เป็นสารตั้งต้น

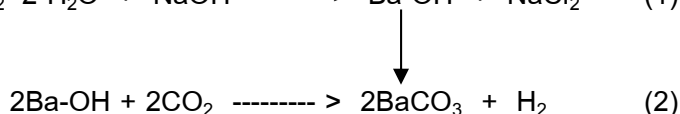
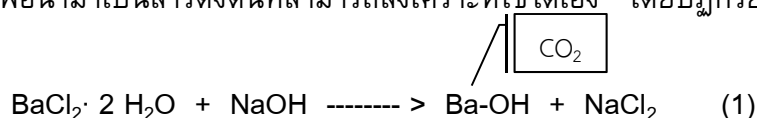
ตารางที่ 2 ค่าเปอร์เซ็นต์เพอร์รอฟสไกต์ และขนาดผลึกของ BCS และ BCZ โดยใช้ BaCO₃ เป็นสารตั้งต้น

Calcined (°C) Parameters	BCS 40 1100 °C , 2 h	BCZ 40 1200 °C, 12 h
Crystallization (nm)	28.46	21.17
% Perovskite	100	55.59

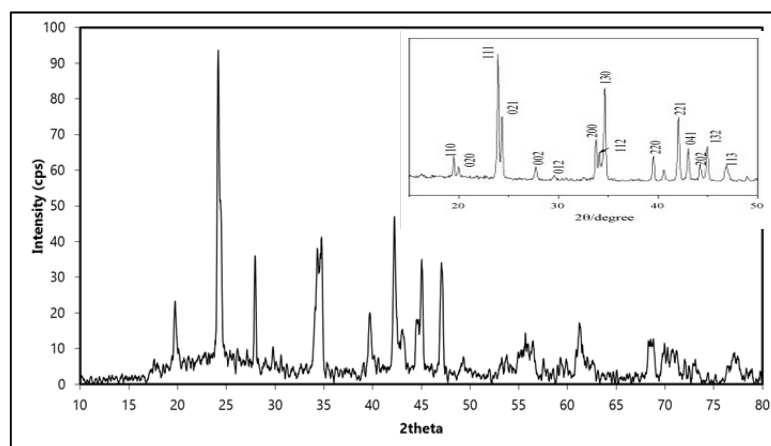
จากการสังเคราะห์โดยใช้ BaCO₃ เป็นสารตั้งต้น พบว่า BCS สามารถเกิดเป็นเฟสที่ต้องการได้ 100% ในขณะที่ BCZ เกิดได้เพียง 55.59% ทั้งนี้จึงน่าจะเป็นสาเหตุมาจาก อุณหภูมิในการแคลไซน์ต่ำเกินไป ในงานวิจัยหลายงาน ในการสังเคราะห์ BCZY จะทำการทดลองที่อุณหภูมิระหว่าง 1,300-1,500 °C จึงสามารถสรุปได้ว่า BCZ ไม่สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ แต่เนื่องจาก BaCO₃ เป็นสารห้ามนำเข้าในประเทศไทย ดังนั้นการสังเคราะห์ BaCO₃ ขึ้นมาเองในห้องปฏิบัติการจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ

3.3 การสังเคราะห์ BaCO₃

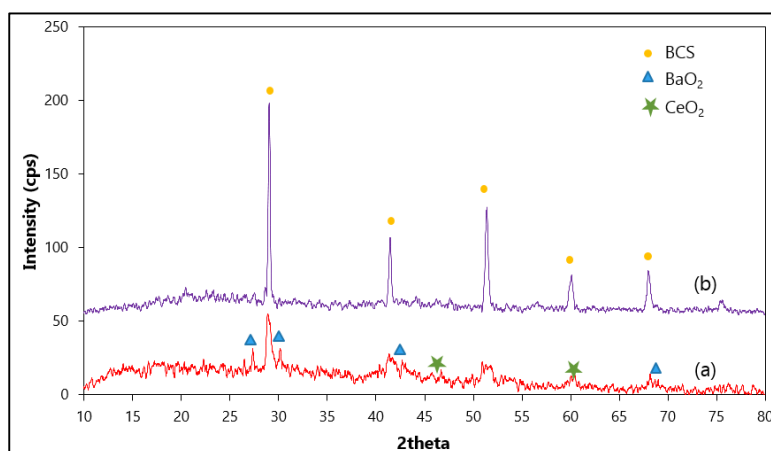
เนื่องด้วย BaCO₃ เป็นสารที่หาได้ยาก ไม่มีจำหน่ายในประเทศไทย (ข้อจำกัดในเรื่องความปลอดภัย ซึ่ง BaCO₃ เป็นสารที่สามารถนำไปผลิตในการใช้เป็นวัสดุทุบทุบปรกรณ์ จึงไม่สามารถนำเข้ามาในประเทศไทยได้) ดังนั้นจึงทำการสังเคราะห์ BaCO₃ โดยวิธี Ultrasonic เพื่อศึกษาถึงการเกิดเฟสของสารดังกล่าว และเพื่อนำมาเป็นสารตั้งต้นที่สามารถสังเคราะห์ใช้ได้อเอง โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



จากการสังเคราะห์ BaCO₃ เพื่อนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นที่สามารถสังเคราะห์ได้เอง พบว่า เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วย XRD Pattern แล้วนำมาวิเคราะห์หาค่าเปอร์เซ็นต์เพอร์รอฟสไกต์ พร้อมทั้งทดลองสังเคราะห์ BCS และ BCZ ด้วยสารตั้งต้นที่สังเคราะห์นี้ เพื่อศึกษาถึงการใช้ได้จริงของสารที่สังเคราะห์ได้ สามารถแสดงผล XRD ได้ในรูปที่ 4 และ 5



รูปที่ 4 XRD Patterns BaCO_3 ที่สังเคราะห์ได้เอง



รูปที่ 5 XRD Patterns (a) BCS40 1,100 °C, 2h (b) BCZ40 1,200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ BaCO_3 ที่สังเคราะห์เองเป็นสารตั้งต้น

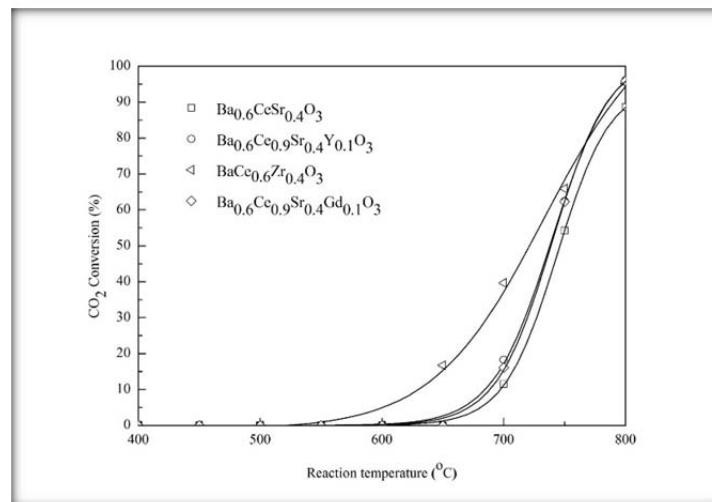
ตารางที่ 3 ค่าขนาดผลึก และเปอร์เซ็นต์เฟอโรฟสไกต์ ของ BaCO_3 , BCS และ BCZ โดยใช้ BaCO_3 เป็นสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ได้เอง

Parameters \ Calcined (°C)	BaCO_3	BCS 1100 °C, 2h	BCZ 1200 °C, 12 h
Crystallization (nm)	25.41	28.02	22.11
% Perovskite	100	100	51.06

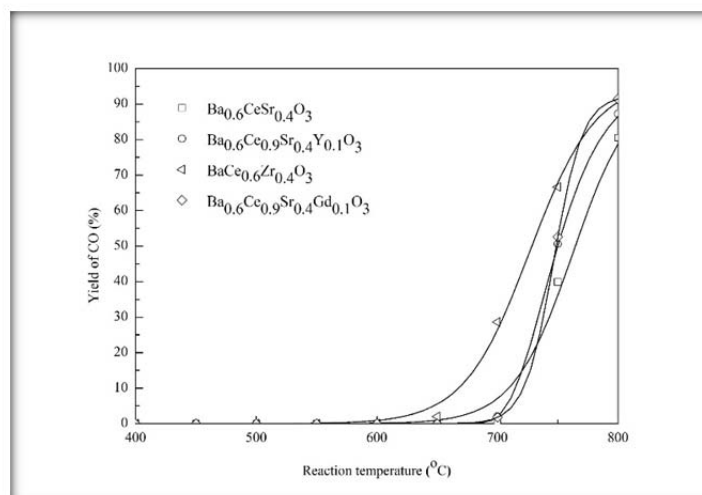
จากตารางที่ 3 พบว่าการสังเคราะห์ BaCO_3 โดยวิธีการตกตะกอน ทำให้ได้เฟอโรฟสไกต์ 100% เมื่อนำมาทดสอบสังเคราะห์ BCS และ BCZ โดยสารตั้งต้นนี้ พบว่า BCS ได้ค่าเปอร์เซ็นต์เฟอโรฟสไกต์ มีค่าเท่ากับการสังเคราะห์ BCS จากสารตั้งต้น BaCO_3 ส่วน BCZ ได้ค่าเปอร์เซ็นต์เฟอโรฟสไกต์ใกล้เคียงกัน

3.4 ผลการทดสอบปฏิกิริยา Reverse water gas shift

จากการทดสอบความสามารถผ่านปฏิกิริยา Reverse water gas shift พบว่า คะตะลิสต์มีความสามารถทำให้เกิด CO ในช่วงอุณหภูมิ 650 -800 °C โดยในช่วง 600-750 °C เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปของ CO₂ ของ BCZ มีค่ามากที่สุด แต่ในช่วง 750 – 800 °C BCSG และ BCSY จะมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปของ CO₂ ที่สูงกว่า BCZ แสดงในรูปที่ 6 ในส่วนของการเกิด CO จะมีค่าสอดคล้องกับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปของ CO₂ แต่ BCSY ในช่วงอุณหภูมิ 750-800 °C มีค่าการเกิด CO ต่ำกว่า BCZ ดังรูปที่ 7 ซึ่งอาจเป็นผลมาจาก การเกิด C-deposition หรือ การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ซึ่งสังเกตได้จากกะตะลิสต์หลังการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีดำได้อย่างชัดเจน



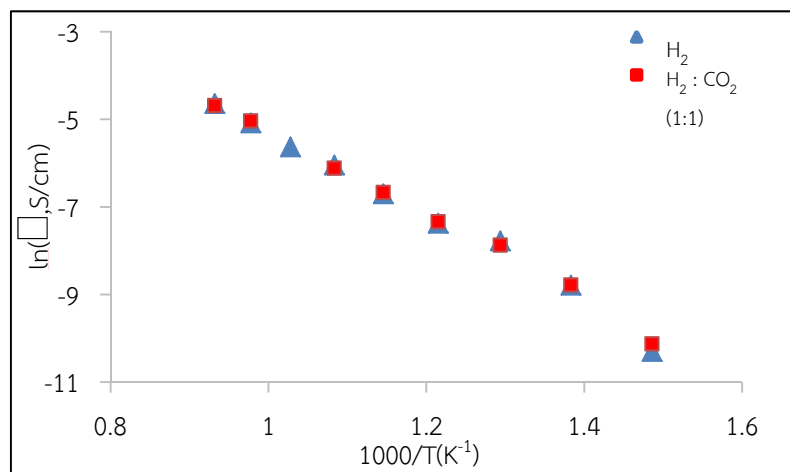
รูปที่ 6 CO₂ Conversion



รูปที่ 7 Yield of CO

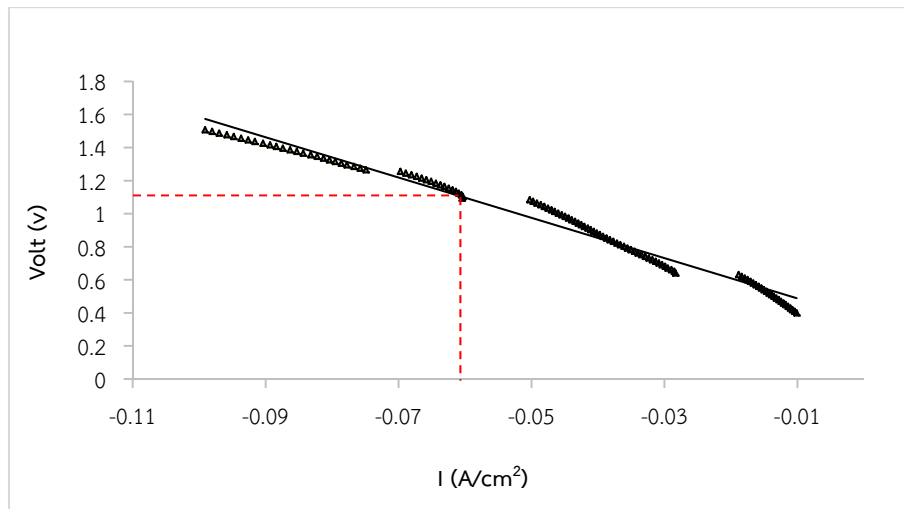
3.5 ผลการทดสอบค่าการนำโปรตอนของ SOEC

จากการทดสอบเซลล์ในเตาปฏิกรณ์ที่มีอัตราส่วนของ H_2 และ CO_2 ในปริมาณ 30 ml/min, 30 ml/min ตามลำดับ และ H_2O ที่ $75\text{ }^{\circ}C$ ป้อนเข้าสู่เซลล์ ให้ความร้อนในช่วง $400-800\text{ }^{\circ}C$ โดยสามารถวัดค่า กระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ หาค่าความต้านทานของเซลล์ เพื่อคำนวณค่าการนำไฟฟ้า ตามสมการที่ 3 จากนั้นพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\sigma)$ กับ ส่วนกลับของอุณหภูมิ ดังรูปที่ 8 พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้ค่าการนำโปรตอนเพิ่มขึ้น เมื่อนำความชันของกราฟมาหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์(E_a) ตามสมการที่ 4 พบว่า เซลล์ BCSY ก่อนและหลังทดสอบความเสถียรของเซลล์ ด้วยการป้อน H_2 และ CO_2 เป็นเวลา 5 ชั่วโมง มีค่า E_a เท่ากับ 80.94 และ 79.33 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า BCSY มีความเสถียรที่สภาวะดังกล่าว เนื่องจากค่า E_a มีค่าใกล้เคียงกัน



รูปที่ 8 ค่าการนำไฟฟ้าของ BCSY

จากนั้นหาค่าความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนในทางทฤษฎีที่ความต่างศักย์เท่ากับ 1.1 โวลต์ ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}C$ ด้วยการคำนวณจากกฎของฟาราเดย์ โดยนำค่ากระแสจากรูปที่ 9 เพื่อประกอบการคำนวณ ได้ค่าความสามารถในการผลิตไฮโดรเจนเท่ากับ 1.56×10^{-7} โมลต่อวินาที



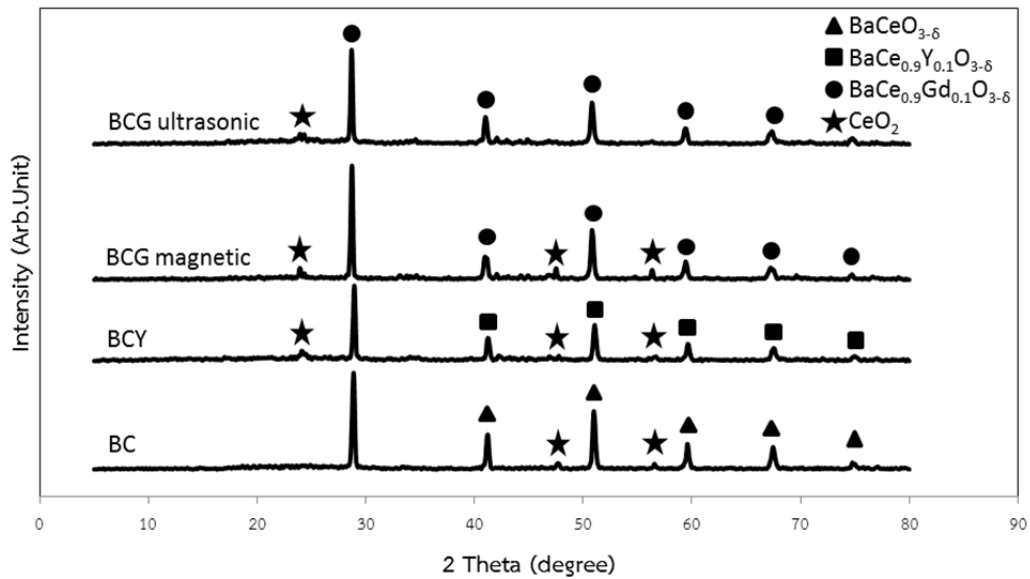
รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์

3.2 การพัฒนาการขั้นตอนการขึ้นรูปเซลล์อิเล็กโตรไลซิส

การพัฒนาการขั้นตอนการขึ้นรูปเซลล์อิเล็กโตรไลซิส แบ่งย่อยออกเป็นสองส่วน ได้แก่ ส่วนแรก การเพิ่มค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซลล์ด้วยการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิก ร่วมกับการตกตะกอน และส่วนที่สอง การเพิ่มค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซลล์ด้วยการใช้สารเติม แต่งช่วยการเผาผนึก

3.2.1 ผลการวิเคราะห์ XRD ของสารที่ทำการสังเคราะห์

จากการสังเคราะห์สารละลายแบเรียมซีทเรท สารละลายแบเรียมซีทเรทโดปิตเทรียม และ สารละลายแบเรียมซีทเรทโดปแกโดลิเนียม ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ นำมาวิเคราะห์ XRD ได้ผลดังรูปที่ 1 ซึ่งพบว่าสารที่ได้จากการตกตะกอนนั้นมี 2 เฟสประกอบกัน คือ เฟสที่เป็นสารที่ต้องการคือ $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ (BC), $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY) และ $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCG) ส่วนอีกเฟสหนึ่งคือ CeO_2 ซึ่งเป็นสารที่ไม่ต้องการ



รูปที่ 1 XRD Pattern ของ BC, BCY และ BCG ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ

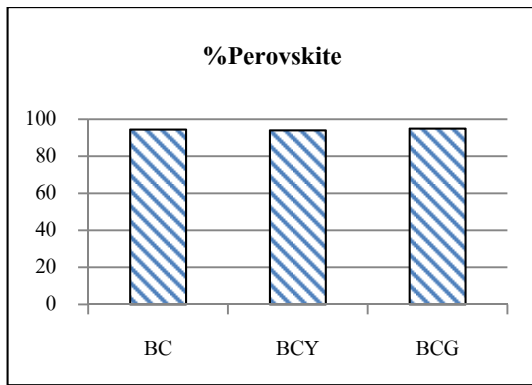
3.2.1 เปรียบเทียบค่าความเป็นความเป็นเพอร์อฟสไกต์ ขนาดผลึก และความหนาแน่นสัมพัทธ์ ของ BC, BCY และ BCG ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนพื้นฐาน

จาก XRD Pattern ของ BC, BCY และ BCG สามารถนำมาคำนวณหาค่าความเป็นเพอร์อฟสไกต์ และขนาดผลึกได้ ดังรูปที่ 2, 3 และนำสารไปทำการอัดเม็ดและเผาขึ้นรูปจะสามารถหาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ได้ ดังรูปที่ 4

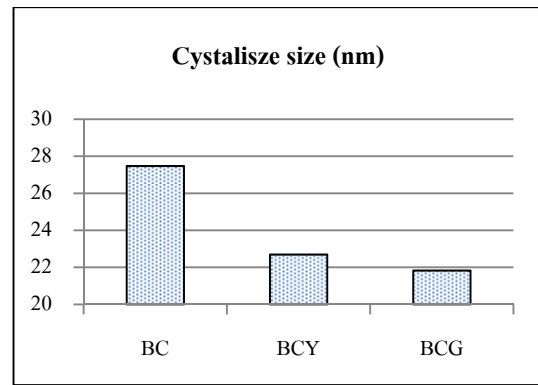
จากรูปที่ 2 เมื่อเปรียบเทียบความเป็นเพอร์อฟสไกต์พบว่า BC, BCY และ BCG จะมีค่าที่ใกล้เคียงกัน นั้นแสดงว่าการโด๊ป อิตเทรียม หรือ กาโดลิเนียม เข้าไปแทนที่ในตำแหน่ง Ce ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์จะไม่ส่งผลต่อค่าความเป็นเพอร์อฟสไกต์ของสาร

จากรูปที่ 3 เมื่อเปรียบเทียบขนาดของผลึกพบว่ามีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยโดย BC จะมีขนาดใหญ่ที่สุด รองลงมาคือ BCY และ BCG ซึ่งขนาดของผลึกจะส่งผลต่อค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ กล่าวคือ หากผลึกมีขนาดเล็กเมื่อนำมาขึ้นรูป จะทำให้มีช่องว่างระหว่างอนุภาคน้อยกว่าผลึกที่มีขนาดใหญ่ จึงสามารถขึ้นรูปได้ดีกว่า [1] ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ BCG จึงมีค่ามากที่สุด

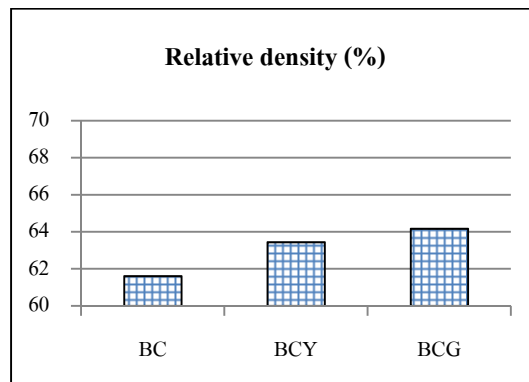
จากความเป็นเพอร์อฟสไกต์ ขนาดผลึก และความหนาแน่นสัมพัทธ์ พบว่า BCG มีคุณสมบัติที่ดีต่อการนำมาทำเซลล์อิเล็กโทรไลต์ นอกจากนี้ BCG นั้นยังให้ค่าความสามารถในการนำโปรตอนได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับ BC และ BCY [2, 3] จึงนำ BCG ไปทำการศึกษาต่อในส่วนของการเติมสารเติมแต่งช่วยในการซินเทอร์



รูปที่ 2 ความเป็นความเป็นเพอรอฟสไกต์ของ BC, BCY, BCG



รูปที่ 3 ขนาดผลึกของ BC, BCY, BCG



รูปที่ 4 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ BC, BCY, BCG

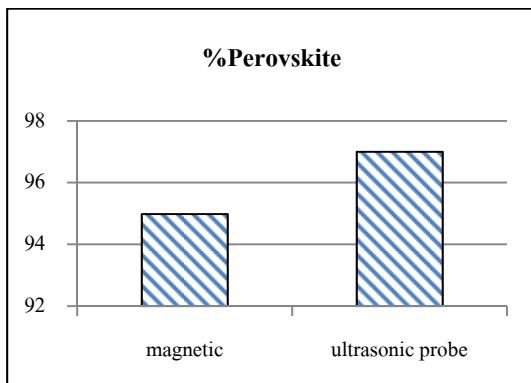
3.2.3 เปรียบเทียบค่าความเป็นความเป็นเพอรอฟสไกต์ และความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ BCG ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนพื้นฐาน และโซโนเคมีคอลแบบคลื่นความถี่สูง

จากการคำนวณหาค่าความเป็นเพอรอฟสไกต์ ขนาดผลึก และความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ BCG ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนพื้นฐาน และโซโนเคมีคอลแบบคลื่นความถี่สูงสามารถนำมาสร้างเป็นแผนภูมิแท่งได้ดังรูปที่ 5, 6 และ 7

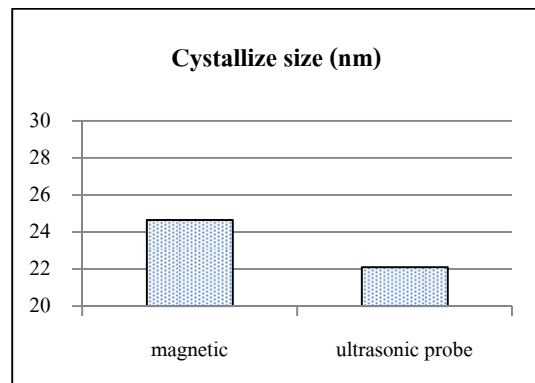
จากรูปที่ 5 และ 6 เมื่อเปรียบเทียบค่าความเป็นเพอรอฟสไกต์ และขนาดผลึก พบว่า BCG ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมีคอลแบบคลื่นความถี่สูง จะมีค่าความเป็นเพอรอฟสไกต์สูงขึ้นเล็กน้อย และขนาดผลึกที่ลง เนื่องจากการใช้โซโนเคมีคอลจะช่วยเพิ่มความสามารถในการผสมสารให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยเกิดจากการสั่นด้วยความถี่ เกิดเป็นคลื่นเหนือเสียง (Ultrasonic wave) สัมผัสกับสารละลายทำให้เกิดกระบวนการคาวิเทชัน (Cavitation) ในเนื้อของสารละลายเกิดเป็นกลุ่มก๊าซเล็กๆ ภายในสารละลาย แล้วรวมตัวกันเป็นฟองอากาศขนาดใหญ่แล้วแตกออกทำให้มีพลังงานที่เป็นคลื่นกระแทก (Shock wave) เกิดขึ้น ซึ่งพลังงานดังกล่าวสูงมากพอที่จะทำให้สารที่เกาะกันเป็นก้อนเกิดการ

แตกตัวออกจากกันในระดับนาโนเมตร ซึ่งจะทำให้สารที่ผสมกันเกิดปฏิกิริยากันอย่างรวดเร็วโดยไม่ต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยาเคมี [4]

จากรูปที่ 7 เมื่อเปรียบเทียบความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ พบว่า BCG ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีคอลแบบคลื่นความถี่สูงจะมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มากกว่าการตกตะกอนพื้นฐาน เนื่องจากเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้นว่า การใช้โซโนเคมีคอลจะทำให้เกิดพลังงานคลื่นกระแทก ทำให้สารที่เกาะกันเป็นก้อนเกิดแตกตัวออกจากกันในระดับนาโนเมตร จึงทำให้ได้ขนาดผลึกของสารออกมาเล็กกว่า จึงทำให้มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงกว่า

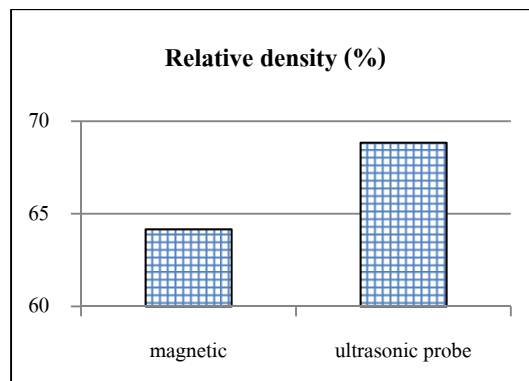


รูปที่ 5 ความเป็นเพอรอฟสไกต์ของ BCG ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ



รูปที่ 6 ขนาดผลึกของ BCG ที่ทำการ

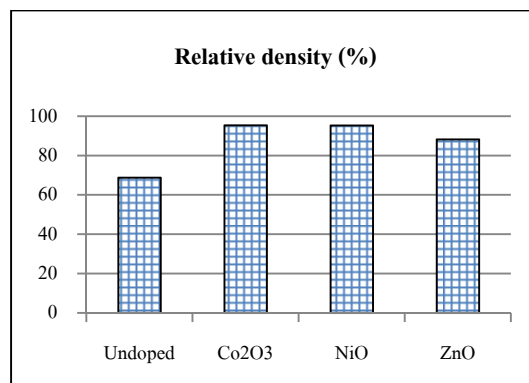
สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ



รูปที่ 7 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ BCG ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนพื้นฐาน และโซโนเคมีคอลแบบคลื่นความถี่สูง

3.2.4 เปรียบเทียบความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ BCG ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีคอลแบบคลื่นความถี่สูงที่ไม่โดป และทำการโดป NiO, ZnO และ Co₂O₃ ในลักษณะสารประกอบ

จากการสังเคราะห์ BCG ด้วยโซโนเคมีคอลแบบคลื่นความถี่สูงแล้ว นำสารที่ได้มาทำการเติม 1%โดยน้ำหนักของ Co₂O₃, NiO และ ZnO ในลักษณะสารประกอบ และนำมาอัดเม็ดที่ 3000 psi เป็นเวลา 1 นาที หลังจากนั้นเผาขึ้นรูปที่ 1500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำมาคำนวณความหนาแน่นสัมพัทธ์ และสร้างเป็นแผ่นกลมได้ผลดังรูปที่ 8 พบว่าเซลล์ที่มีการโดปสารช่วยขึ้นรูปจะมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากสารช่วยขึ้นรูปจะเข้าไปเติมเต็มในรูพรุน ซึ่งจะทำให้พลังงานบนพื้นผิวของสารลดลง ส่งผลให้ขั้นตอนการเผาขึ้นรูปสารจะสามารถแพร่เข้าเยิ้มติดกันได้ง่ายขึ้น [5] โดย Co₂O₃ และ NiO จะให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์มากที่สุด รองลงมาคือ ZnO และที่ไม่มีการโดป ตามลำดับ ซึ่งสาเหตุมาจากความเข้ากันได้โดยธรรมชาติของสารทำให้การโดปสารแต่ละชนิดให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ออกมาไม่เท่ากัน [5]



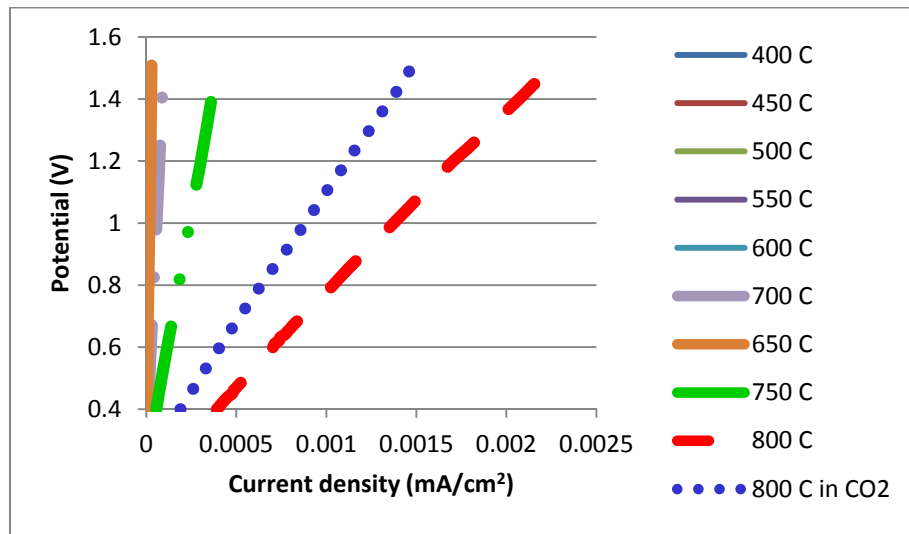
รูปที่ 8 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ BCG ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีคอลแบบคลื่นความถี่สูงที่ไม่ทำการเติม และทำการเติม Co₂O₃, NiO และ ZnO ในลักษณะสารประกอบ

3.2.5 เปรียบเทียบค่า Activation energy of conduction ของ BCG ที่เติม Co₂O₃, ZnO, NiO และไม่เติมในลักษณะสารประกอบ

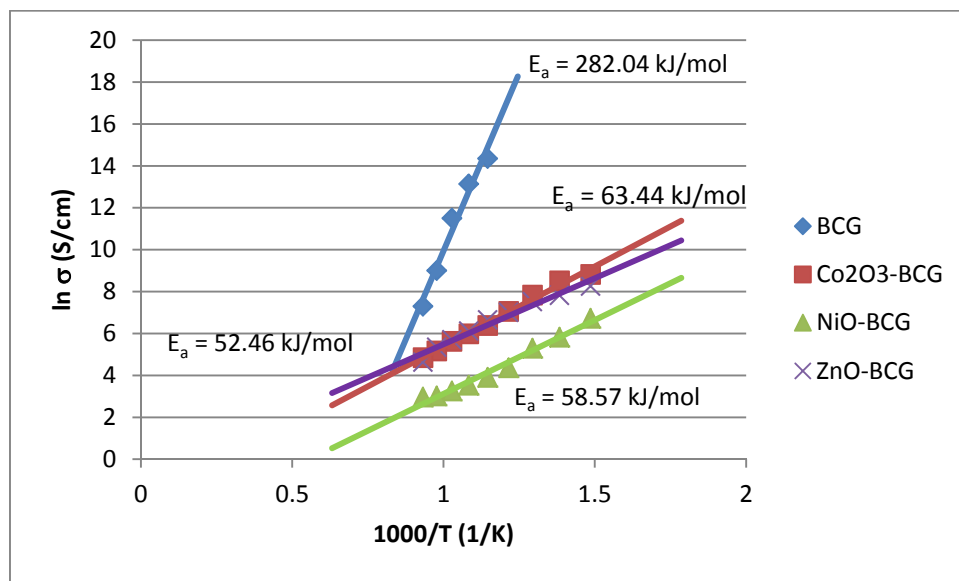
จากการนำเซลล์ที่ขึ้นรูปมาทำการทดสอบการนำโปรตอนของเซลล์อิเล็กโทรไลต์ซิส โดยนำเซลล์ที่ได้มาทำการฉาบด้วยอิเล็กโทรด แล้วนำไปแคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำเซลล์มาติดขั้วแพลทินัม แล้วนำเซลล์ไปติดตั้งเตรียมทดสอบโดยการทา Gas sealant เพื่อป้องกันการรั่วซึมของก๊าซ ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 9 สังเกตเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำให้มีการนำโปรตอนมากขึ้น และเซลล์จะสามารถนำโปรตอนได้ลดลงหากอยู่ในสภาวะที่มี CO₂ โดย H₂ ที่ผลิตได้ที่ 800 องศาเซลเซียส และ 1.1 โวลต์ มีค่าเท่ากับ 3.97×10^{-9} โมลต่อวินาที

จากนั้นคำนวณความชันของกราฟเพื่อไปหาค่าการนำโปรตอน โดยสร้างกราฟภายใต้ Arrhenius's equation ได้ดังรูปที่ 10 พบว่า ZnO/BCG จะมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำที่สุด ซึ่ง

หมายความว่า จะมีการนำโปรตอนที่ดี และจะสามารถผลิต H_2 ออกมาได้มาก นอกจากที่ยังพบว่า เมื่อเซลล์ที่เติมสารเติมแต่งจะมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ต่ำกว่าเซลล์ที่ไม่เติม



รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของ BCG ที่อุณหภูมิ 400-800 องศาเซลเซียส

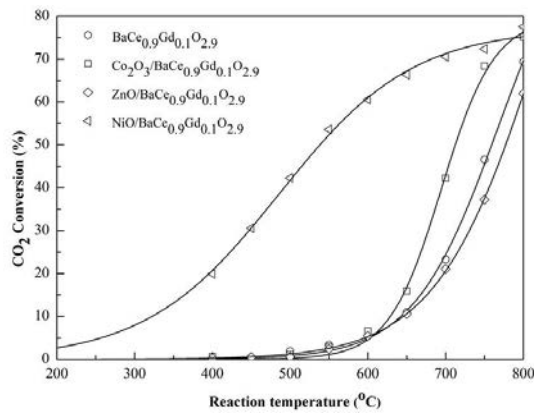


รูปที่ 10 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของ BCG และ BCG ที่เติมสารเติมแต่ง

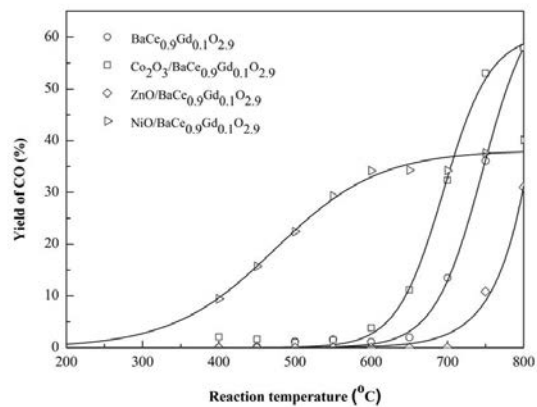
3.2.6 เปรียบเทียบ %Conversion ของคาร์บอนไดออกไซด์ และ %Yield ของคาร์บอนมอนออกไซด์ ของ BCG ที่เติม Co_2O_3 , ZnO, NiO และไม่เติมในลักษณะสารประกอบ

จากการสังเคราะห์ BCG ด้วยโซโนเคมีคอลแบบคลื่นความถี่สูงแล้ว นำสารที่ได้มาทำการเติม 1% โดยน้ำหนักของ Co_2O_3 , NiO และ ZnO ในลักษณะสารประกอบ และนำมาอัดเม็ดที่ 3000 psi เป็น

เวลา 2 นาที หลังจากนั้นนำมาบดและคัดขนาดให้ได้ประมาณ 200 ไมโครเมตร และนำไปทดสอบปฏิกิริยา Reverse water gas shift (RWGS)



รูปที่ 11 %Conversion CO₂ ของ BCG ที่เติม Co₂O₃, NiO, ZnO และไม่เติมในลักษณะสารประกอบ



รูปที่ 12 %Yield CO ของ BCG ที่เติม Co₂O₃, NiO, ZnO และไม่เติมในลักษณะสารประกอบ

จากรูปที่ 11 พบว่า BCG ที่ทำการเติมสารเติมแต่งแต่ละอย่างมี %CO₂ Conversion ที่แตกต่างกัน โดย NiO/BCG เป็นสารตัวอย่างที่มีค่า %CO₂ Conversion สูงที่สุดเมื่อเทียบกับ BCG Co₂O₃/BCG และ ZnO/BCG และรูปที่ 12 ได้แสดงให้เห็นว่า %Yield ในการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ ของ Ni/BCG มีค่ามากกว่าสารตัวอย่างอื่นๆ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 650 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น %Yield กลับไม่เพิ่มสูงขึ้นต่างกับค่า %CO₂ conversion สาเหตุเนื่องมาจาก Carbon deposition บนตัวอย่างทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ยืนยันผลด้วย Temperature program of oxidation (TPO) ซึ่งให้ค่าสอดคล้องกับ Carbon balance โดยมีค่าปริมาณ Carbon deposition ประมาณ 9-15% ตั้งแต่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส

จากผลการทดลองทั้งหมด พบว่า NiO/BCG เป็นสารที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์ไฮโดรเจนและก๊าซสังเคราะห์ โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 650 องศาเซลเซียส ในขณะที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การเติมสารเติมแต่งตัวอื่นให้ %Yield สูงกว่า (60% Yield ของ CO ที่ 800°C)

4. สรุปผลการทดลอง

สังเคราะห์ BCS ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 1,100 °C และ 1,200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและ 12 ชั่วโมง และสังเคราะห์ BCZ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 1,100 °C, 1,200 °C และ 1,300 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อศึกษาผลปัจจัยของเวลาและอุณหภูมิในการแคลไซน์ พบว่า BCS สามารถให้ค่าเปอร์เซ็นต์เฟอร์รอฟสไกต์ที่สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์น้อยลง และมีค่ามากใน BCZ เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้น รวมถึงเวลาในการแคลไซน์ ทั้งนี้สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์มีผลต่อการเกิดเฟสของสาร จากเดิมใช้ BaCl₂·2H₂O เป็นองค์ประกอบหลักให้ค่าเปอร์เซ็นต์เฟอร์รอฟสไกต์อยู่ในช่วง 20-40% และจากการ

ทดลอง พบว่า การเปลี่ยนการตั้งต้นในการสังเคราะห์เป็น BaCO_3 จะให้ค่าเปอร์เซ็นต์เพอร์รอฟสไกต์ที่สูงถึง 100% ในการสังเคราะห์ BCS ซึ่งเกิดเป็นสารที่ต้องการได้อย่างสมบูรณ์ โดยสภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิแคลไซน์ 1,100 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในขณะที่ BCZ ให้ค่าเปอร์เซ็นต์เพอร์รอฟสไกต์ 55.59% ซึ่งก็ถือว่าให้ค่าสูงที่สุดจากการสังเคราะห์ที่ผ่านมา ที่สภาวะในการสังเคราะห์อุณหภูมิแคลไซน์ 1,200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ผลการทดสอบความสามารถผ่านปฏิกิริยา Reverse water gas shift พบว่าตะลีสต์มีความสามารถทำให้เกิด CO ในช่วงอุณหภูมิ 650-800 °C และจากการทดสอบค่าการนำโปรตอนของเซลล์อิเล็กโตรไลต์มีค่า Activation energy of conduction สำหรับเซลล์ BCSY ก่อนและหลังทดสอบความเสถียรของเซลล์มีค่าเท่ากับ 80.94 และ 79.33 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ และสามารถผลิตไฮโดรเจนในทางทฤษฎีได้เท่ากับ 1.56×10^{-7} โมลต่อวินาที

จากการทดลองเติมสารช่วยขึ้นรูป ลงใน BCG พบว่า ส่งผลให้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงขึ้น

4.1 จากการทดลองโดปอิทธิพล และแกโดลิเนียม ลงใน BC พบว่าไม่มีผลต่อค่าความเป็นเพอร์รอฟสไกต์ แต่มีผลให้ขนาดผลึกเล็กลง และความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย

4.2 ขนาดของผลึกจะแปรผกผันกับความหนาแน่นสัมพัทธ์ ยิ่งผลึกมีขนาดเล็กจะยิ่งทำให้เซลล์มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูง

4.3 การสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีคอลแบบคลื่นความถี่สูงจะทำให้ผลึกมีขนาดเล็กกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนพื้นฐาน และยังส่งผลให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นด้วย

4.4 การเติมสารช่วยขึ้นรูป ลงใน BCG ในลักษณะสารประกอบ จะทำให้เซลล์หลังจากผ่านการขึ้นรูปแล้วมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงขึ้นเท่ากับ 95% 95% และ 88% สำหรับการเติม NiO Co_2O_3 และ ZnO ตามลำดับ เทียบกับตัวอย่างที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่งซึ่งมีความหนาแน่นสัมพัทธ์เท่ากับ 69%

4.5 จากการทดสอบการนำโปรตอนพบว่า การนำโปรตอนของเซลล์จะแปรผันตรงกับอุณหภูมิ

4.6 จากการเติมสารเติมแต่งลงใน BCG ส่งผลให้เซลล์มีค่าการนำโปรตอนของที่สูงขึ้น โดยจะทำให้ค่า Activation energy of conduction ลดลงซึ่งเซลล์ที่มีค่าต่ำที่สุดคือ ZnO/BCG มีค่าเท่ากับ 52.46 กิโลจูลต่อโมล

4.7 การเติม NiO ลงใน BCG ในลักษณะสารประกอบ จะทำให้เกิดปฏิกิริยา RGWS ดีที่สุด เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 650 องศาเซลเซียส โดยที่ 650°C ให้ค่า %Yield ของ CO เท่ากับ 35% ในขณะที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การเติมสารเติมแต่งตัวอื่นให้ %Yield สูงกว่า (60% Yield ของ CO ที่ 800°C)

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] นางสาววรรณกษมา ฮารน [Online]. 2007 Jan 2 [Cited 2014 Sep 25]; Available from: URL: <http://research.rdi.ku.ac.th/world/cache/6d/WankassamaHARAll.pdf>

- [2] The Ohio State University, Department of Physics [online]. [Cited 2014 Sep 25]; Available from: URL: <http://www.physics.ohio-state.edu/~triv.../groupresearchb.html>
- [3] Wanchanthuek R. Hydrogen gas: The Expectation of Be a Promising Sustainable Energy Source. *Burapha Sci. J.* 16(2011)1:131-40
- [4] Jensen S.H, Larsen P.H, Mogensen M. Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy source. *Int J Hydrogen Energy* 2007; 32: 3253-57.
- [5] Laguna-Bercero M.A, Skinner S.J, Kilner J.A. Performance of solid oxide electrolysis cells based on scandia stabilized zirconia. *J Power Sources* 2009; 192: 126-31.
- [6] Minh N.Q, Takahashi T. Science and technology of ceramic fuel cells. Amsterdam, Netherland: Elsevier, 1995.
- [7] Ebbesen S.D, Mogensen M. Electrolysis of carbon dioxide in solid oxide electrolysis cells. *J Power Sources* 2009; 193: 349-58.
- [8] Eguchi K, Hatagishi T, Arai H. Power generation and steam electrolysis characteristics of and electrochemical cell with a zirconia- or ceria-based electrolyte. *Solid State Ionics* 1996; 86-88: 1245-49.
- [9] Stoots C, O'Brien J, Hartvigsen J. Results of recent high temperature coelectrolysis studies at the Idaho national laboratory. *Int J Hydrogen Energy*. 2009; 34: 4208-15.
- [10] Bassano A, Buscaglia V, Viviani M, Bassoli M, Buscaglia M.T, Sennour M, Thorel A, Nanni P. Synthesis of Y-doped BaCeO₃ nanopowders by modified solid-state process and conductivity of dense fine-grained ceramics. *Solid State Ionics*. 2009; 180: 168-74.
- [11] Zhang C, Zhao H. Structural characteristics, sinterability and electrical conductivity of Ba-site non-stoichiometric Ba_xCe_{0.5} Zr_{0.4} Y_{0.1} O_{3-δ}. *Materials Research Bulletin*. 2010; 45: 1659-63.
- [12] Köferstein R, Jäger L, Ebbinghaus S.G. Sintering of a fine-grained BaCeO₃ powder obtained from a co-precipitation method. *J Mater Sci*. 2010; 45: 6521-27.
- [13] De Oliveira A.P.A, Hafsaoui J. Hocheplied J-F. Berger M-H. Thorel A. Synthesis of BaCeO₃ and BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} from mixed oxalate precursors. *J Europe Ceramics Soc*. 2007; 27: 3597-3600.
- [14] Rakshit S.K, Parida S.C, Mohini, Singh Z, Sen B.K. Thermodynamics stabilities of strontium and barium cerates using Knudsen diffusion quadrupole mass spectrometry. *J Alloys Comp*. 2010; 505: 302-8.
- [15] Wang S, Zhao F, Zhang L, Brinkman K, Chen F. Stability and electrical property of Ba_{1-x} Sr_x Ce_{0.8} Y_{0.2} O_{3-δ} high temperature proton conductor. *J Alloys Coms*. 2010; 506: 263–7.

- [16] Zhang C. Structural characteristics, sinterability and electrical conductivity of Ba-site non-stoichiometric $\text{Ba}_x\text{CCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ Materials research bulletin 2010 Jul 23; 2010(45):1659-63
- [17] Katahira K, Kohchi Y, Shimura T, Iwahara H. Solid State Ionics. 2000; 138: 91-98.
- [18] Medvedev D, Murashkina A, Pikalova E, Demin A, Podias A, Tsiakaras P. Prog. Mat. Sci. 2014; 60: 72-129.
- [19] Stoots C, O'Brien J, Hartvigsen J. Results of recent high temperature coelectrolysis studies at the Idaho national laboratory. Int J Hydrogen Energy. 2009; 34: 4208-4215.
- [20] Shaomin L, Xiaoyao Tan, Li K, Hughes R. Synthesis of strontium cerates-based perovskite ceramics via water-soluble complex precursor routes
- [21] Bassano A, Buscaglia V, Viviani M, Bassoli M, Buscaglia M.T, Sennour M, Thorel A, Nanni P. Synthesis of Y-doped BaCeO_3 nanopowders by modified solid-state process
- [22] Oliveira A., Hafsaoui J., Hochepeid J-F., Berger M-H. Thorel A. Synthesis of BaCeO_3 and $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ from mixed oxalate precursors. J European Ceramic Society. 2007; 27: 3597-3600.
- [23] Schmid C., Calella C., Rizzo C. Synthesis and thermal evolution of strontium cerate. Materials Science. 1988(7);613-5
- [24] Kim-Lohsoontorn P, Tiyaongpattana V, Asarasri N, Seeharaj P, Laosiripojana N. Preparation of CeO_2 nano rod through a sonication-assisted precipitation. Int j appl ceram technol. 2014; 11: 645-653.
- [25] Kim-Lohsoontorn P, Paichitra C, Vorathamthongdee S, Seeharaj P. Low-temperature preparation of BaCeO_3 through ultrasonic-assisted precipitation for application in solid oxide electrolysis cell. Chem En J; 2014: Submitted
- [26] Pinjari D.V, Pandit A.B. Room temperature synthesis of crystalline CeO_2 nanopowder: Advantage of sonochemical method over conventional method. Ultrason. Sonochem. 2011; 18: 1118-1123.
- [27] Yin L, Wang Y, Pang G, Koltypin Y, Gedanken A. Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles-effect of additives and quantum size effect. J Colloid Sci. 2002; 246: 78-84.
- [28] Zhang C., Zhao H., Xu N., Li X., Chen N. Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ synthesized via citrate–nitrate method. Hydrogen energy. 2009; 34: 2739-46
- [29] Amsif M., Marrero-Lopez D., Ruiz-Morales J.C., Savvin S.N., Nunez P. Effect of sintering aids on the conductive of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Power Soures. 2011; 196: 9154-63

5. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

5.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

- Kim-Lohsoontorn P, Tiyapongpatana V, Asarasri N, Seeharaj P, Laosiripojana N. Preparation of CeO_2 nano rod through a sonication-assisted precipitation. International journal of applied ceramic technology. 2014: 11: 645-653.
- Kim-Lohsoontorn P, Priyakorn F, Wetwatana U, Laosiripojana N. Modelling of a tubular solid oxide fuel cell with different designs of indirect internal reformer. Journal of Energy Chemistry. 2014: 25: 251-263.
- Kim-Lohsoontorn P, Paichitra C, Vorathamthongdee S, Seeharaj P. Low-temperature preparation of BaCeO_3 through ultrasonic-assisted precipitation for application in solid oxide electrolysis cell. Chemical Engineering Journal 2015. (In Press).

5.2 เผยแพร่ผลงานในที่การประชุมสัมมนาระดับนานาชาติ

- Kim-Lohsoontorn P, Seeharaj P, Laosiripojana N. Low-temperature preparation of BaCeO_3 by sonication assisted precipitation for application in solid oxide electrolysis cell. Poster sessions at: ISCRE23 & APCRE7; 2014 September 7-10th, Centara grand & Bangkok convention centre, Bangkok, Thailand.
- Kim-Lohsoontorn P, Laosiripojana N Dual-functional hydrogen electrodes for solid oxide electrolysis cell. Oral sessions at: ISCRE23 & APCRE7; 2014 September 7-10th, Centara grand & Bangkok convention centre, Bangkok, Thailand.

5.3 การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

5.3.1 เชิงวิชาการ

- สามารถเป็นแนวทางแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อมได้โดยการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ประโยชน์
- สามารถพัฒนาเซลล์แบบเรียบซีเรทให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นทั้งในแง่ค่าการนำโปรตอน และอายุการใช้งาน เพื่อลดต้นทุนการผลิตก๊าซสังเคราะห์ต่อหน่วยลง และเป็นแนวทางผลักดันให้เทคโนโลยีสามารถแข่งขันได้
- สามารถสังเคราะห์ไฮโดรเจนจากไอน้ำ หรือก๊าซสังเคราะห์จากคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำได้

- พัฒนาศักยภาพความรู้และเผยแพร่ผลงานในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ 3 ผลงาน และเผยแพร่ผลงานในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 2 ผลงาน แสดงตั้งเอกสารแนบ

5.3.2 การนำไปใช้เชิงพาณิชย์

ยังไม่มี การนำไปใช้เชิงพาณิชย์ แต่เทคโนโลยีมีจุดแข็งด้านต่าง ๆ ซึ่งนำไปสู่ศักยภาพในการพัฒนาในเชิงพาณิชย์ ยกตัวอย่างเช่น

- เป็นเทคโนโลยีช่วยเพิ่มมูลค่าให้คาร์บอนไดออกไซด์
- เป็นเทคโนโลยีมีศักยภาพในการนำความร้อนเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมมาใช้ในกระบวนการผลิตก๊าซสังเคราะห์ และไฮโดรเจน ผ่านเซลล์อิเล็กโตรไลต์ออกไซด์ของแข็ง
- เป็นเทคโนโลยีที่มีความยืดหยุ่นสูงสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้า หรือเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานเคมีได้ในระบบเดียวกัน

5.3.3 การก่อให้เกิดการพัฒนาอย่างยั่งยืน

ส่งเสริมกลไกการพัฒนาพลังงานที่สะอาดเพื่อลดก๊าซเรือนกระจกและแก้ปัญหาภาวะโลกร้อน โดยการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการก๊าซสังเคราะห์ เป็นการผลักดันวงจรคาร์บอนสุทธิเป็นศูนย์ สนับสนุนการมุ่งไปสู่สังคมคาร์บอนต่ำ และเสนอแนวทางกระบวนการผลิตแบบไร้ของเสีย เป็นการแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการใช้พลังงานอย่างยั่งยืน

ไฮโดรเจนและก๊าซสังเคราะห์ที่ผลิตได้ นอกจากจะสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงแล้ว ยังสามารถนำไปเป็นต้นทางการผลิตสารสำคัญได้หลากหลาย ดังนั้นเพื่อให้เกิดประโยชน์สูงสุดอย่างแท้จริง ควรมุ่งเน้นวิจัยต่อเนื่องและครบวงจร ด้วยการพัฒนาเทคโนโลยีที่จะนำก๊าซสังเคราะห์ที่ผลิตได้จากงานวิจัยนี้ มาสังเคราะห์ต่อเป็นสารเคมีที่มีผลกระทบเชิงเศรษฐกิจและสังคมของประเทศ

Preparation of CeO₂ Nano Rods Through a Sonication-Assisted Precipitation

Pattaraporn Kim-Lohsoontorn,* Veerirada Tiyapongattana, and Nipat Asarasri

Department of Chemical Engineering, Mahidol University, Nakorn Pathom 73210, Thailand

Panpailin Seeharaj

Department of Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

Navadol Laosiripojana

The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand

A CeO₂ nanopowder has been synthesized using sonication-assisted precipitation. The use of ultrasonics during precipitation showed potential morphology control during synthesis. The sonication-assisted precipitation with highly aqueous base (20 M NaOH) successfully induced the formation of a one-dimensional nanostructure of CeO₂ rods with a homogeneous shape and size (TEM: 24 nm diameter and 129 nm long). A conventional precipitation under the same conditions provided the CeO₂ in nonuniform sizes and shapes. Heat treatment (1100°C for 4 h) was required for CeO₂ formation when (NH₄)₂C₂O₄ was used instead of NaOH. The concentration of the precipitation agent (15–20 M) strongly affected the size and shape of the product. Importantly, according to the temperature-programmed reduction/oxidation study, the CeO₂ prepared using the sonication-assisted route showed a relatively higher level of reversible oxygen storage capacity (2384 μmol/g), compared with the CeO₂ prepared by conventional route (1748 μmol/g).

Introduction

Ceria (CeO₂) is a fluorite-structured ceramic that is known to exhibit a rather stable crystallographic morphology up to a high temperature (its melting point is 2700°C).¹ Due to its high oxygen storage capacity (OSC), CeO₂ has been employed in various applications, including use as an oxygen-conducting electrolyte for solid oxide/electrolysis cells,^{2,3} gas sensors, catalytic supports,⁴ and UV absorbents and filters.⁵ Different routes of CeO₂ synthesis have been reported, such as solgel,^{6–9} hydro or solvent thermal synthesis,^{10–12} combustion,^{13,14} microemulsion,^{15,16} and precipitation.^{17–20} Different precursors have been used, such as cerium nitrate hexahydrate (Ce(NO₃)₃·6H₂O),^{10,11,14,18,19} cerium carbonate hydrate (Ce₂(CO₃)₃·8H₂O),²¹ cerium acetate hydrate (Ce(C₂H₃O₂)₃·xH₂O),²² cerium hydroxide (Ce(OH)₄),⁸ and cerium chloride heptahydrate (CeCl₃·7H₂O) in this work.

Irregular morphology can negatively impact material performance. Therefore, morphology-controlled synthesis

of CeO₂ has been undertaken in many works to generate nanoscale architectures in various shapes, such as nanocubes, nanospheres, nanooctahedrons, and nanorods.^{23–26} Among the various shapes, one-dimensional (1D) structures, such as rods, wires, and tubes, have become the most popular during the synthesis of CeO₂ due to their unique physical properties.^{23,24} CeO₂ nanorods exhibited a higher catalytic activity during CO oxidation than nanocubes or nanoparticles due to the relatively higher surface area and reducibility of surface oxygen species observed for the rods.²⁷ Therefore, shape-controlled synthesis methods of ceria nanorod have attracted much attention in recent years.^{28–31}

Homogeneous precipitation is a promising method for nanopowder synthesis due to its simplicity and low reaction temperatures. Nanoscale CeO₂ has already been prepared using conventional precipitation techniques. Most of the previous works were focused on the effects of various parameters, such as the precursor and precipitation agents,^{20,23,32} the reaction temperature and time,^{17,19,27,33} the atmosphere,³³ and the additives.^{34,35} Less information has been reported regarding the effects of ultrasonics during precipitation and the potential of ultrasonics-assisted precipitation during morphology-controlled synthesis. No

*pattaraporn.kim@mahidol.ac.th

studies have reported the preparation of nanoscale, mono-sized CeO_2 in a rod-like shape using controlled ultrasonication during precipitation.

In this work, the use of ultrasonics and concentrated NaOH solution during precipitation successfully provided a one-dimensional nanostructure of CeO_2 (rods in a uniformed size). The precipitation methods during conventional route and the sonication-assisted route were compared. A precipitation using different precipitation agents was also reported (sodium hydroxide (NaOH) and ammonium oxalate $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ solutions). The effect of the precipitation agent content (5–20 M NaOH) on the CeO_2 morphology was investigated. The product was characterized using XRD (x-ray diffraction), SEM (scanning electron microscopy), TEM (transmission electron microscopy), and TGA (thermogravimetric analysis). The average crystallite size was estimated using the Debye–Scherrer equation. Furthermore, the amount of oxygen storage capacity (OSC) of the prepared CeO_2 was identified using the temperature-programmed reduction/temperature-programmed oxidation study.

Materials and Method

Cerium chloride heptahydrate ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99.9% purity; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) was dissolved in 50 mL of deionized water (DI water) to form a 1 M precursor solution. Sodium hydroxide (NaOH, Sigma-Aldrich, 98% purity) and ammonium oxalate $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, Sigma-Aldrich, 98% purity) were used as precipitation agents. A 100 mL solution of NaOH was prepared at 20 M, while that of $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ was prepared at 0.2 M. The precursor was added dropwise to the precipitation agent (0.5 mL/min) such that the concentrated agent could be stirred to avoid self-precipitation. For the modified method, the solution temperature during the reaction was measured as 70°C. Therefore, the temperature was maintained at 70°C during the reaction during the conventional route. The reaction was allowed to proceed for 30 min after the complete addition of the precursor at the reaction temperature. For the modified method, the irradiation occurred during the precipitation through the direct immersion of a high-intensity ultrasonic probe (VC 750, 2.5 cm diameter, 20 kHz, 150 W/cm², Tihorn; Sonics & Materials, Newtown, CT) into the reaction solution. After completing the precipitation, the products were separated, washed with DI water until the washings were neutral (pH 7), and dried in a 110°C oven for 24 h. The samples were collected as precipitated and after calcination at 900, 1000, and 1100°C. The crystalline structure

was determined using an XRD (Cu K α radiation 1.5418 Å, $2\theta = 10\text{--}90^\circ$; Bruker D8 Advance; Bruker AXS, Karlsruhe, Germany). The microstructure was examined using SEM (Hitachi 54700; Hitachi, Tokyo, Japan) and TEM (JEOL JEM-1230, Tokyo, Japan). The TGA study was performed using a thermal analyzer (SDT 2960; Perkin Elmer, Shelton, CT; Waltham, MA). The average crystallite size (d) of the sample was estimated using the Debye–Scherrer equation Eq. (1):

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta_{\text{FWHM}} \cos(\theta)} \quad (1)$$

where λ is the wavelength, θ is diffraction angle, and β_{FWHM} is the full-width for the half-maximum (FWHM) intensity peak of the sample. It should be noted that the equation is limited to nanoscale particle as with larger size other factors than crystallite size start to largely influence the peak broadening. The BET specific surface area of CeO_2 synthesized through ultrasonic-assisted precipitation was characterized by nitrogen adsorption (Quantachrome).

Based on the assumption that the crystallite growth is homogeneous, the activation energy of crystallite growth during calcination can be approximated:

$$d = C \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

where C is the constant, R is the ideal gas constant, T is heat treatment temperature, and E is activation energy for crystallite growth during calcination.

After preparation, the redox properties associated with the OSC for the prepared CeO_2 were determined using a temperature-programmed reduction (TPR). In detail, the TPR experiment was carried out in a quartz reactor 10 mm in diameter that was mounted vertically inside a tubular furnace. A type-K thermocouple was placed into the annular space between the reactor and furnace, while another thermocouple covered by a closed-end quartz tube was inserted in the middle of the quartz reactor to recheck the possible temperature gradient. The sample (100 mg) was heated from 25 to 1000°C under 5% H_2 in nitrogen flowing at 50 cm³/min; the amount of H_2 consumed during the TPR process was monitored online with a thermal conductivity detector and quantified by calibrating the peak areas against the TPR of a known amount CuO. Furthermore, after purging the system with nitrogen, the reversibility of OSC was determined by applying TPO after a second TPR (as called TPR-2). The TPO was carried out by heating the catalyst up to 900°C in 10% O_2 in nitrogen; the amounts of chemisorbed oxygen were also measured.

Results and Discussion

CeO₂ was synthesized by conventional precipitation (without sonication) using different precipitation agents: 20 M NaOH and 0.2 M (NH₄)₂C₂O₄. CeO₂ could be synthesized as precipitated without further heat treatment when concentrated NaOH was used (Fig. 1a). The XRD patterns showed CeO₂ with a cubic fluorite structure, corresponding to four main peaks at (111), (200), (220), and (311) planes (ref. JCPDS card no. 34–394). After calcination at 900, 1000, and 1100°C for 1 h, the intensity and the sharpness of the XRD peaks increased significantly, suggesting a higher crystallinity for the CeO₂, as shown in Fig. 2. When (NH₄)₂C₂O₄ was used as a pre-

cipitation agent, the CeO₂ could not be synthesized as precipitated (Fig. 1b); it was formed after heat treatment at 1100°C for 4 h (Fig. 3). The average crystallite size of the sample was calculated using Debye–Scherrer equation, performing on the (111), (200), (220), and (311) diffraction peaks. The calculated average crystallite size of the CeO₂ synthesized using different synthesis conditions is presented in Fig. 4. The sample precipitated using NaOH exhibited relatively smaller sizes (~72 nm) compared with those using (NH₄)₂C₂O₄ (~235 nm). As expected, increasing the calcination temperature increased the crystallite size. The activation energy for the CeO₂ nanocrystallite growth during calcination was calculated (approximately 14.79 kJ/mol).

Figure 5 presents the SEM images of the prepared CeO₂ in the conventional route. The SEM images showed that the precipitation agent significantly impacts the morphology of the powder. The morphology of the

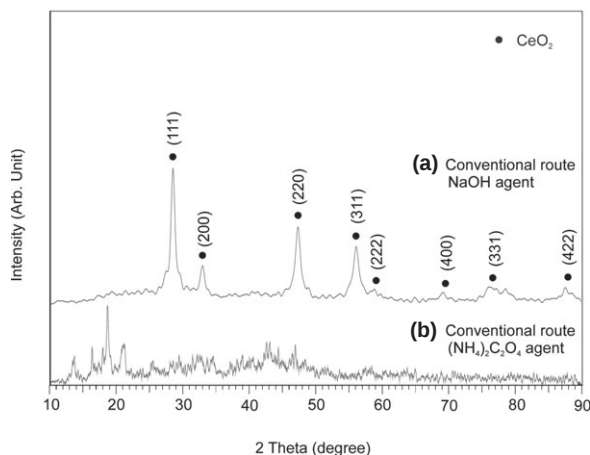


Fig. 1. XRD patterns of the precipitated CeO₂ prepared using (a) NaOH precipitation agent in conventional route and (b) (NH₄)₂C₂O₄ precipitation agent in conventional route.

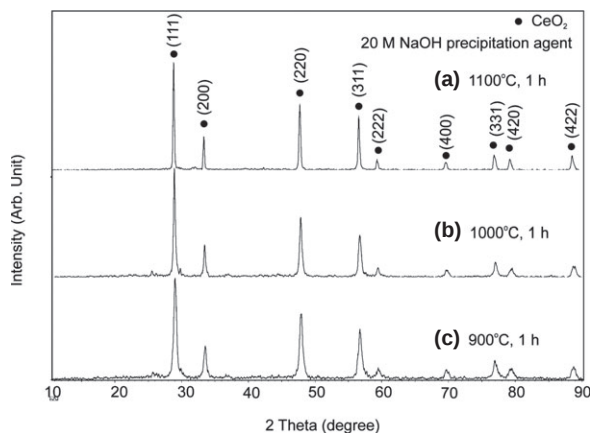


Fig. 2. XRD patterns of the precipitated CeO₂ prepared using 20 M NaOH precipitation agent: (a) calcination at 1100°C for 1 h; (b) calcination at 1000°C for 1 h; and (c) calcination at 900°C for 1 h.

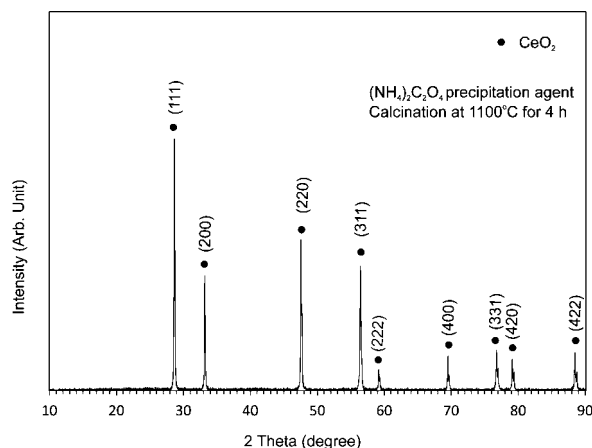


Fig. 3. XRD pattern of the CeO₂ prepared using 0.2 M (NH₄)₂C₂O₄ precipitation agent after calcination at 1100°C for 4 h.

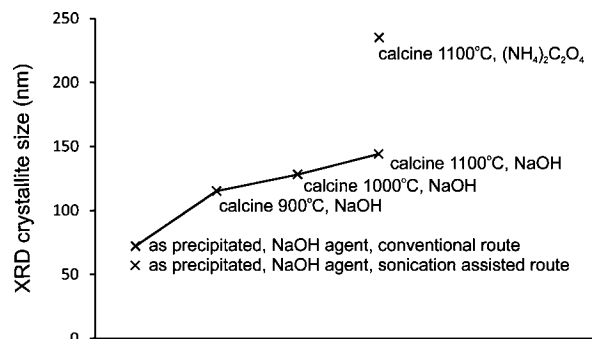


Fig. 4. Calculated average crystallite size of the CeO₂ synthesized using different synthesis conditions.

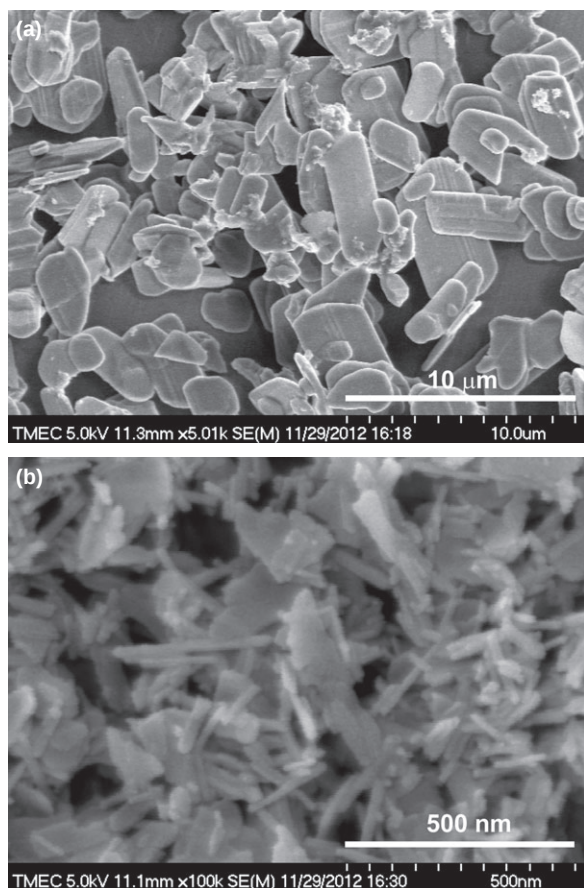


Fig. 5. SEM images of precipitated CeO_2 using: (a) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ precipitation agent in conventional route; and, (b) NaOH precipitation agent in conventional route.

CeO_2 was different when a different precipitation agent was used. The CeO_2 precipitated using $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ in the conventional route exhibited a nonuniform size (average size of $12 \times 32 \mu\text{m}$), while the shape was rather regular as long plates (Fig. 5a). When NaOH was used as a precipitation agent, the CeO_2 exhibited both nonuniformed particle size and shape (Fig. 5b). Although the powder appeared nanoscale, the particle shape was a combination of long-thin rods and thin plates (average size of $248 \times 1217 \text{ nm}$).

Hydroxyl ions (OH^-) are involved in CeO_2 precipitation in alkaline solutions. Therefore, the OH^- concentration should be important factors for the particle morphology. Because the dispersive forces and electrostatic interactions of the ions are important factors that control the crystal formation, increasing the OH^- concentration might lead to different electrostatic charge conditions that favor the formation of different morphologies.³⁶ In this study, the concentration of the

precipitation agent significantly affected the CeO_2 morphology. Figure 6a–c presents the SEM images of CeO_2 precipitated using the conventional route with 5–15 M NaOH. Unlike when 20 M NaOH was used (rod-like CeO_2 was formed), the shape and size of the product varied. When 15 M NaOH was used, the CeO_2 formed

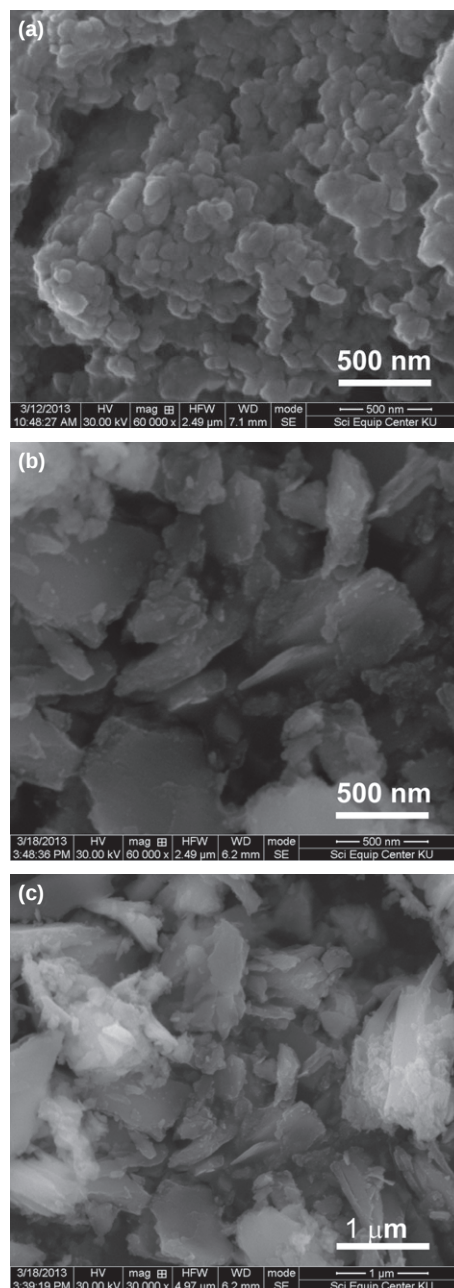


Fig. 6. SEM images of precipitated CeO_2 using (a) 15 M NaOH; (b) 10 M NaOH; and (c) 5 M NaOH as precipitation agent in conventional route.

agglomerated spherical shapes, as shown in Fig. 6a. When the concentration was decreased (10 and 5 M NaOH), Fig. 6b and c shows that the particles were agglomerated in micrometer scale and irregularly shaped, corresponding to the work of Pinjari *et al.*; 10 M of NaOH was added dropwise to the cerium nitrate hexahydrated solution at room temperature.¹⁸ Although different precursors were reported to affect the morphology of the final CeO₂ product,²⁶ the different precursors (CeCl₃·7H₂O and Ce(NO₃)₃·6H₂O) in this work and that of Pinjari *et al.*¹⁸ did not affect the final product morphology (10 M NaOH was used in both works). The type of precipitation agent and its concentration impacts the final product morphology more strongly.

As shown in Fig. 7, the TGA analysis presents the weight loss of the CeO₂ product synthesized using different NaOH concentrations. At 550°C, the total weight loss of the CeO₂ synthesized using 5, 10, 15, and 20 M NaOH was 10.79%, 10.44%, 10.21%, and 9.20%, respectively. The use of a lower concentration of NaOH caused a higher weight loss in the CeO₂ products. Associating weight loss in the CeO₂ products with any particular mechanism is difficult without further study. However, it was reported that when the crystallinity of the metal oxide decreases, the weight loss increases.^{24,27} The difference in %weight loss between the product obtained from 20 M NaOH and those obtained from 5–15 M NaOH could be caused by different product morphologies related to its crystallinity. The rod-like CeO₂ obtained from precipitation with 20 NaOH could exhibit a relatively higher crystallinity and thermal stability than the agglomerated particles of CeO₂ obtained from 5–15 M NaOH precipitation. Another possible reason might be related to the evaporation of humidity and the dehydration of the precipitate. The theoretical

weight loss for the decomposition of cerium hydrate oxide to ceria is 17.31%, that is, Ce(OH)₄ or CeO₂·2H₂O to CeO₂. The difference in the measured total weight loss from the theoretical weight loss could be caused by the precipitation consisting of partially hydrated ceria (CeO₂·xH₂O) corresponding to *x* equals 1.16, 1.11, 1.09, and 0.97 to the precipitates prepared from 5, 10, 15, and 20 M NaOH, respectively.

A comparison of CeO₂ products from different precipitation routes was performed (conventional route and sonication-assisted precipitation). The CeO₂ could be synthesized as precipitated without further heat treatment when concentrated NaOH was used during both routes (Figs 8a and 1a). The peaks for the crystal planes synthesized using the sonication-assisted route matched those of the crystal planes synthesized using the conventional route. Therefore, no significant difference was apparent with respect to the type of crystalline phase in the product prepared from both methods. Although sonication was used during precipitation, the CeO₂ was not formed as precipitated when (NH₄)₂C₂O₄ was used as a precipitation agent (Fig. 8b). Similar to the conventional route, the formation of the CeO₂ synthesized using (NH₄)₂C₂O₄ required further heat treatment after precipitation (1100°C for 4 h). The average crystallite size of the sample calculated using the Debye–Scherrer equation was ~57 nm for the CeO₂ synthesized using the sonication-assisted precipitation with NaOH and 143 nm when (NH₄)₂C₂O₄ was used. Compared with the conventional route, the crystallite size decreased when using the sonication-assisted precipitation route. For the sonication route, the cavitation phenomenon produces

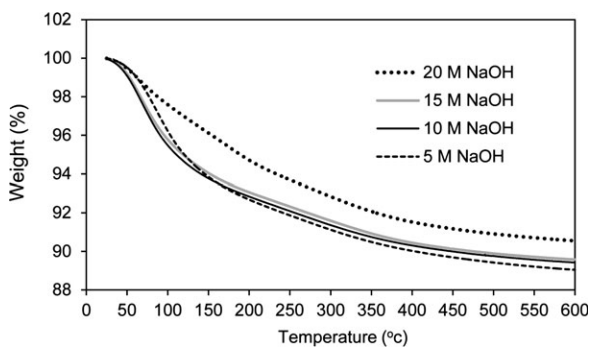


Fig. 7. TGA graph of the CeO₂ using conventional precipitation with different concentration of precipitation agent (5–20 M NaOH).

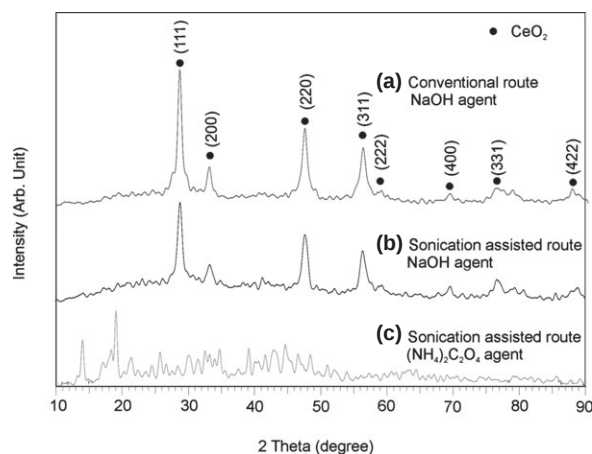


Fig. 8. XRD patterns of the precipitated CeO₂ prepared using (a) NaOH precipitation agent in conventional route; (b) NaOH precipitation agent in sonication-assisted route; and (c) (NH₄)₂C₂O₄ precipitation agent in sonication-assisted route.

bubbles that eventually collapse, generating extreme conditions, such as intense micromixing, intense local temperature, high pressure, and high heating and cooling rates. These high heating and cooling rates affect the crystallization of the products, resulting in fast kinetics that do not allow the nuclei to grow further. This effect can decrease the crystal size when using sonication.

As shown in Fig. 9a, when using the sonication-assisted route, a relatively smaller particle size of the CeO_2 can be obtained when using $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (average size of $7 \times 13 \mu\text{m}$) compared with the conventional route ($12 \times 32 \mu\text{m}$). For NaOH, ultrasonic irradiation successfully induced the formation of uniformly sized CeO_2 with a homogeneous rod-like shape (238 nm diameter and 916 nm long) (Fig. 9b). Although the rod size obtained from the conventional route (Fig. 5b) was smaller than that obtained from sonication-assisted route (Fig. 9b), the CeO_2 shape from conventional route was a combination of thin rods and large plates, generating a

comparable average size between the CeO_2 synthesized from the conventional ($248 \times 1217 \text{ nm}$) and sonication-assisted routes ($238 \times 916 \text{ nm}$). Therefore, using ultrasonics during precipitation might provide a narrow particle-size distribution and/or size reduction. This result agrees with the work of Yin *et al.*³⁴ and Pinjari *et al.*¹⁸ in which nanoscale CeO_2 was prepared using a sonochemical method. These works reported that the CeO_2 was considerably less agglomerated and exhibited a smaller particle size when using ultrasonics. However, both works reported the formation of nanoparticulate CeO_2 in an unevenly shaped structure. In this work, 1D-nanostructure CeO_2 rod, which is one of the most interesting CeO_2 morphologies, could be synthesized using sonication-assisted precipitation. The different results between this work and previous works could be caused by different synthesis conditions (precursor, precipitation agent, and its concentration and/or intensity of ultrasonic used). The ultrasound intensity used in this work was higher than that used in previous works (150 W/cm^2 in this work, 100 W/cm^2 in the work of Yin *et al.*,³⁴ and 34 W/cm^2 in the work of Pinjari *et al.*¹⁸). The work of Subrt *et al.*³⁷ reported the formation of CeO_2 nanorods with comparative dimension of 5–10 nm in diameter and 50–150 nm in length synthesized via ultrasonication and polyethylene glycol (PEG) as a structure-directing agent. The BET specific surface area of CeO_2 synthesized through ultrasonic-assisted precipitation was $150.5 \text{ m}^2/\text{g}$. The summary of calculated crystallite sizes under different conditions is shown in Table I.

The TEM study supports the SEM analysis by showing a combination of plates and rods for the CeO_2 generated using the conventional route as well as a homogeneous rod-like shape for those from the sonication-assisted route. The results ensure that the CeO_2 products precipitated from both the conventional and sonication-assisted routes (using NaOH as precipitation agent) were nanoscale (Fig. 10). The TGA analysis presents the weight loss of the CeO_2 products from the conventional and the sonication-assisted precipitation. As shown in Fig. 11, the weight loss proceeded continuously for the CeO_2 obtained from both methods. For the CeO_2 from the sonication-assisted route, the TGA curve illustrated distinct stages of weight loss, corresponding to the evaporation of humidity and the dehydration of the precipitate. At 115°C , the difference in total weight loss between both products peaked (2.88% for the CeO_2 synthesized from conventional route and 4.75% for the CeO_2 synthesized using sonication). Afterward, the difference in weight loss between both products decreased. At 550°C , the total weight losses for

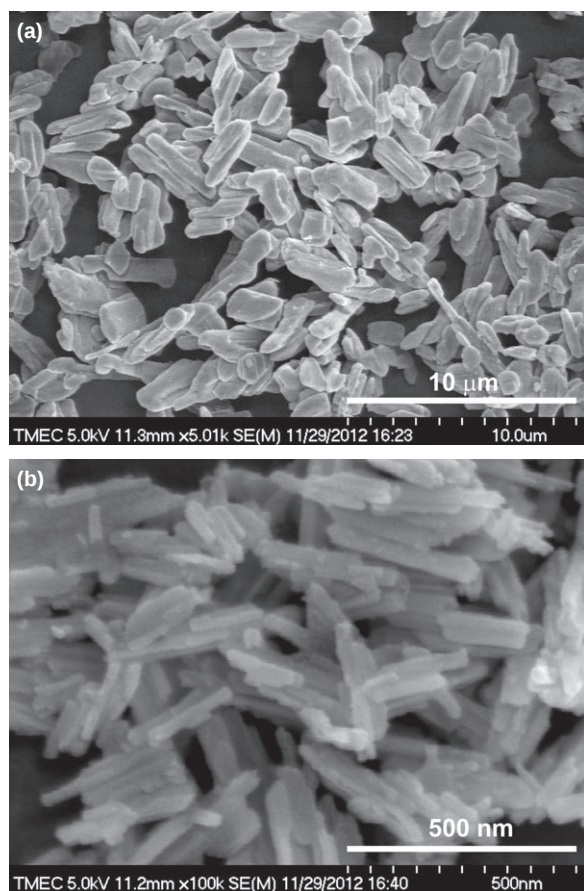
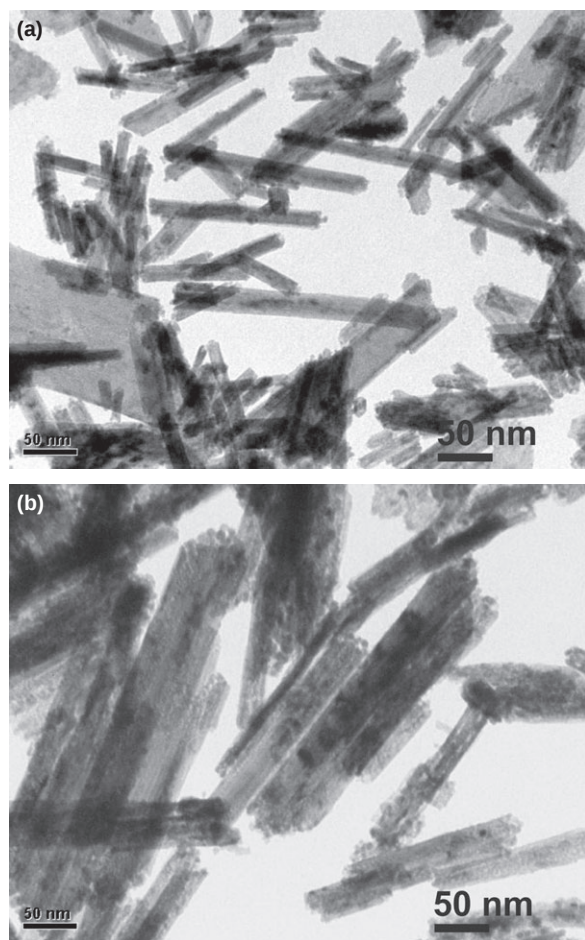


Fig. 9. SEM images of precipitated CeO_2 using (a) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ precipitation agent in sonication-assisted route and (b) NaOH precipitation agent in sonication-assisted route.

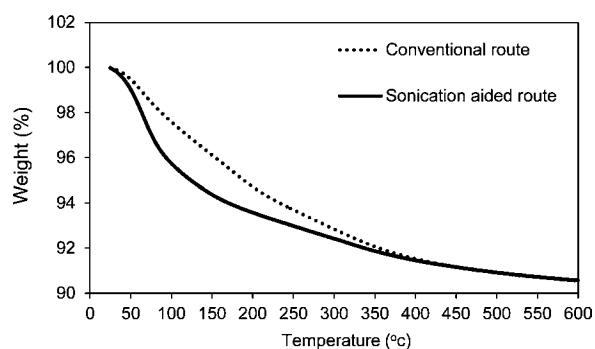
Table I. Comparison of Particle Size and Shape Obtained from Different Precipitation Routes

Precipitation method	Precipitating agent	Calculated crystal size (nm)	Average particle size		Particle shape
			SEM	TEM	
Conventional route	NaOH	72	248 × 1217 nm	29 × 136 nm	Plate and thin rod-like
	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	235	12 × 32 μm	–	Plate-like
Sonication-assisted route	NaOH	57	238 × 916 nm	24 × 129 nm	Rod-like
	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	143	7 × 13 μm	–	Plate-like

**Fig. 10.** TEM images of precipitated CeO₂ using NaOH precipitation agent in (a) conventional route and (b) sonication-assisted route.

CeO₂ synthesized using the conventional route and the sonication-assisted route were 9.20% and 9.28%, respectively.

From the TPR study presented in Table II, the amount of hydrogen uptakes over the CeO₂ synthesized using the sonication-assisted route is clearly higher than

**Fig. 11.** TGA graph of the CeO₂ using conventional and sonication-assisted precipitation.**Table II. Results of TPR-1, TPO, and TPR-2 analyses of prepared CeO₂**

Catalyst	Total H ₂ Uptake from TPR-1 (μmol/g)	Total O ₂ Uptake from TPO (μmol/g)	Total H ₂ Uptake from TPR-2 (μmol/g)
CeO ₂ (sonication-assisted route)	2384	1226	2371
CeO ₂ (conventional route)	1748	859	1710

the CeO₂ synthesized using the conventional route. The amount of H₂ uptake was used to indicate the amount and percentage of reducible oxygen in the samples. From the calculation, the amount of reducible oxygen for the CeO₂ synthesized using the sonication-assisted route was estimated to be 2384 μmol/g (15.7% of total oxygen in catalyst) compared with 1748 μmol/g (10.8% of total oxygen in catalyst) for the CeO₂ synthesized conventionally; therefore, the higher OSC was higher for the CeO₂

synthesized using the sonication-assisted route. After purging the system with helium, the reversibility of the OSC was determined by applying TPO followed by a second TPR (as called TPR-2). Regarding the TPR-2 results given in Table II, the amounts of hydrogen uptake were approximately identical to those of TPR-1 for the CeO₂ synthesized using the sonication-assisted route. The difference between TPR-1 and TPR-2 was 0.05% for the CeO₂ synthesized using the sonication-assisted route and 2.17% for the CeO₂ synthesized using the conventional route. Therefore, a relatively higher level of reversibility is apparent for the OSC of the CeO₂ synthesized using sonication compared with that synthesized conventionally. The cause of this behavior is still not clear without further study; however, this behavior is likely due to different morphology of CeO₂ prepared using the different routes. The redox behavior of the CeO₂ was reportedly improved by approaches such as adding a transition metal (normally Zr) or a controlled nanostructure of ceria.³⁸ CeO₂ nanorods exhibit more stable redox properties than conventional nanoparticles.³⁹ The CeO₂ with more crystal planes of (100) and/or (110) contains more oxygen vacancies than (111) planes; the CeO₂ nanorods predominantly contain (100) and (110), while the CeO₂ nanoparticles contain more (111) planes.⁴⁰ In this study, the relatively higher OSC level for the CeO₂ synthesized from the sonication-assisted route was therefore likely due to the uniform size and shape of the nanorods induced by the sonication, corresponding to more oxygen vacancies.

Conclusion

Nanoscale CeO₂ rods could be prepared without calcination when 20 M NaOH was used as the precipitation agent. When (NH₄)₂C₂O₄ was used as the precipitation agent, the precipitate required further heat treatment (1000°C, 4 h) to form CeO₂; the product was microscale. Without sonication, the product exhibited irregular morphology although nanoscale CeO₂ could be synthesized using NaOH. Sonication-assisted precipitation exhibited potential for size-controlled synthesis. When the precipitation process was modified using a sonicator and 20 M NaOH was used, homogeneous one-dimensional CeO₂ nanorods could be formed. The concentration of the precipitation agent also significantly affected the CeO₂ morphology. When 5–20 M NaOH was used, the size and shape of the product varied. At 15 M NaOH, the CeO₂ was nanoscale, forming agglomerated spherical shapes; at 5 and 10 M NaOH, the CeO₂ was agglomerated and on the micrometer scale.

From the temperature-programmed reduction/temperature-programmed oxidation testing, the CeO₂ prepared using sonication showed a relatively higher level of reversible oxygen storage capacity compared with the CeO₂ prepared using the conventional route.

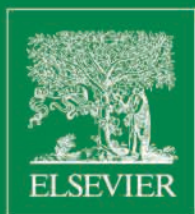
Acknowledgment

Acknowledgment is made to Thailand Research Fund (TRF) for support of this research under Grant TRG5680051. Author also thanks to NSTDA for supporting P. Kim-Lohsoontorn.

References

1. J.-G. Li, T. Ikegami, and T. Mori, *Acta Mater.*, 52 2221–2228 (2004).
2. P. Kim-Lohsoontorn, and N. Laosiripojana, J.-M. Bae, *Curr. Appl. Phys.*, 11 S223–S228 (2011).
3. P. Kim-Lohsoontorn, Y.-M. Kim, and J.-M. Bae, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 9420–9427 (2011).
4. N. Laosiripojana, and S. Assabumrungrat, *Appl. Catal. B*, 82 103–113 (2008).
5. M. A. Sainz, A. Durán, and J. M. Fernández Navarro, *J. Non-Cryst. Solids*, 121 315–318 (1990).
6. P. Du, S. S. Wang, H. Chen, Z. Wang, J. C. Sun, and Z. Han, *Physica C Supercond.*, 463–465 580–583 (2007).
7. R. Haugsrud, *Corros. Sci.*, 44 1569–1582 (2002).
8. N. Phonthammachai, M. Rumruangwong, E. Gulari, A. M. Jamieson, S. Jitkarnka, and S. Wongkasemjit, *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, 247 61–68 (2004).
9. S. Zhang, Q. Li, B. Chen, and X. Yang, *Electrochim. Acta*, 55 870–877 (2010).
10. C. S. Riccardi, R. C. Lima, M. L. dos Santos, P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo, *Solid State Ionics*, 180 288–291 (2009).
11. F. Zhou, X. Ni, Y. Zhang, and H. Zheng, *J. Colloid Interface Sci.*, 307 135–138 (2007).
12. A. I. Y. Tok, F. Y. C. Boey, Z. Dong, and X. L. Sun, *J. Mater. Process. Technol.*, 190 217–222 (2007).
13. L. Gu, and G. Meng, *Mater. Res. Bull.*, 42 1323–1331 (2007).
14. Y.-P. Fu, *Ceram. Int.*, 35 653–659 (2009).
15. S. Supakanapitak, V. Boonamnuayvitaya, and S. Jarudilokkul, *Mater. Character.*, 67 83–92 (2012).
16. Y. He, *Powder Technol.*, 155 1–4 (2005).
17. S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, M. Mazaheri, M. Aminzare, and S. K. Sadrnezhad, *J. Alloys Compd.*, 491 499–502 (2010).
18. D. V. Pinjari, and A. B. Pandit, *Ultrason. Sonochem.*, 18 1118–1123 (2011).
19. H.-Y. Chang, H.-I. Chen, *J. Cryst. Growth*, 283 457–468 (2005).
20. M. J. Godinho, R. F. Gonçalves, L. P. Santos, J. A. Varela, E. Longo, and E. R. Leite, *Mater. Lett.*, 61 1904–1907 (2007).
21. Y. X. Li, X. Z. Zhou, Y. Wang, and X. Z. You, *Mater. Lett.*, 58 245–249 (2004).
22. S. Phoka, P. Laokul, E. Swatsitang, V. Promarak, S. Seraphin, and S. Maensiri, *Mater. Chem. Phys.*, 115 423–428 (2009).
23. Y. Chen, et al., *Ceram. Int.*, 39 6607–6610 (2013).
24. Q. Yuan, and H. H. Duan, L.-L. Li, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, C.-H. Yan, *J. Colloid Interface Sci.*, 335 151–167 (2013).
25. P. X. Huang, et al., *J. Phys. Chem. B*, 109 19169–19174 (2005).
26. Y. Chen, et al., *Mater. Lett.*, 92 7–10 (2013).
27. S. Wenjuan, G. Hongjuan, L. Chang, and W. Xiaonan, *J. Rare Earths*, 30 665–669 (2012).
28. D. Zhang, X. Du, L. Shi, and R. Gao, *Dalton Trans.*, 41 14455–14475 (2012).
29. C. Pan, D. L. Zhang, J. Shi, and L. Fang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 15 2429–2436 (2008).

30. C. Pan, D. Zhang, and L. Shi, *J. Solid State Chem.*, 181 1298–1306 (2008).
31. P. Maitrad, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 117 9999–10006 (2013).
32. T. Sakwarathorn, A. Luengnaruemitchai, and S. Pongstabodde, *J. Ind. Eng. Chem.*, 17 747–754 (2011).
33. H.-Y. Chen, H.-Y. Chang, *Ceram. Int.*, 31 795–802 (2005).
34. L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Kolypin, and A. Gedanken, *J. Colloid Interface Sci.*, 246 78–84 (2002).
35. J. J. Ketzial, and A. S. Nesaraj, *J. Ceram. Process. Res.*, 12 74–79 (2011).
36. J. Subrt, V. Stengl, S. Bakardjieva, and L. Szatmary, *Powder Technol.*, 169 33–40 (2006).
37. D. Zhang, *et al.*, *Inorg. Chem.*, 46 2446–2451 (2007).
38. L. G. Rovira, and J. J. Delgado, *Catal. Today*, 180 167–173 (2012).
39. K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, and Y. Li, *Catal. Today*, 229 206–212 (2005).
40. H. Wang, L. Zhang, M. Li, Y. Liu, and X. Bai, *J. Rare Earth*, 31 565–571 (2013).



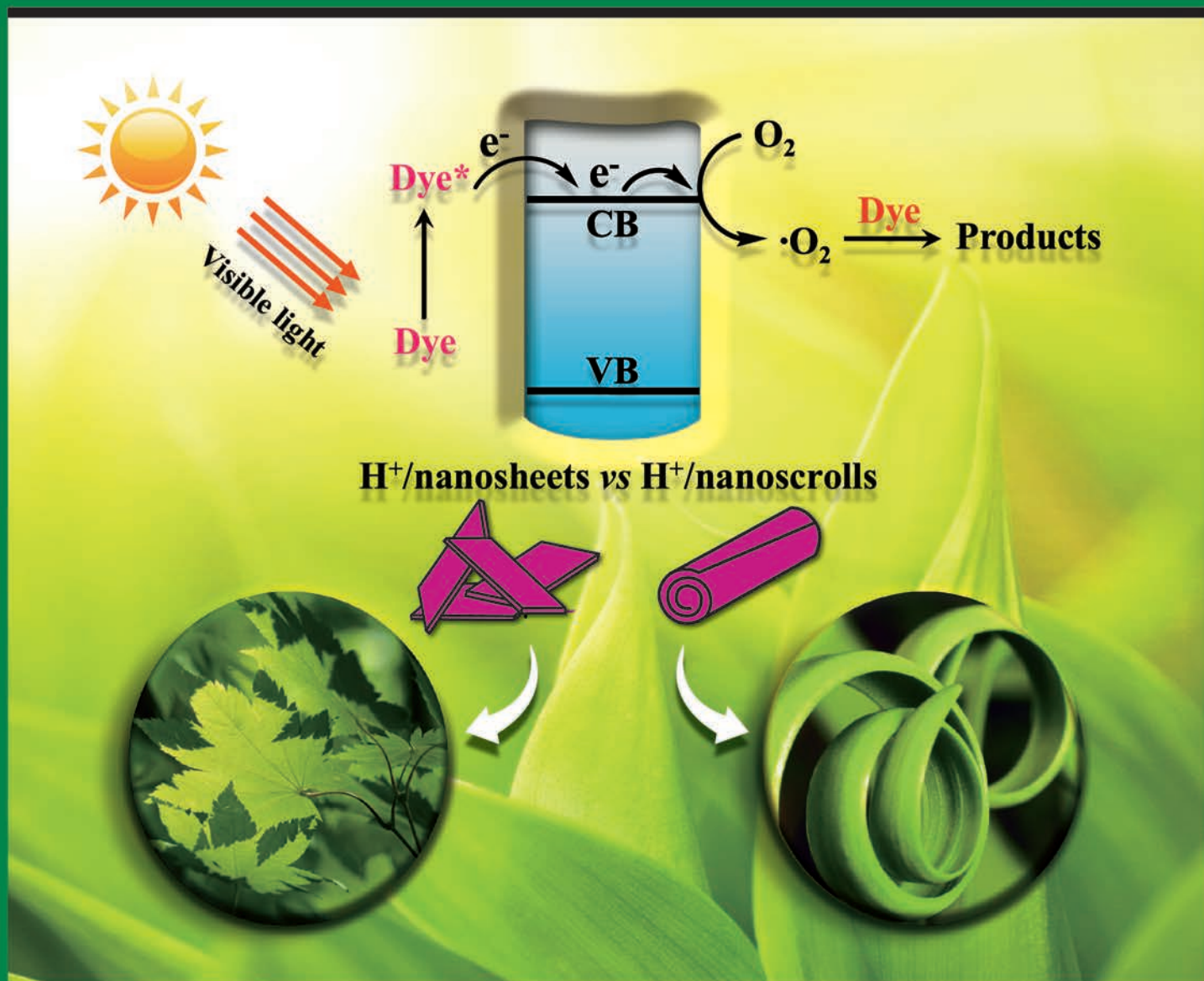
ISSN 2095-4956

CN 21-1585/04

JOURNAL OF ENERGY CHEMISTRY

能源化学

Editors-in-Chief Xinhe BAO Alexis T. BELL

Vol. 23 No. 2
March 2014

ISSN 2095-4956



Dalian Institute of Chemical Physics, CAS

CONTENTS

Articles

- 131 **Nitrogen doped carbon catalyzing acetylene conversion to vinyl chloride**
Xingyun Li, Xiulian Pan, Xinhe Bao
- 136 **A comparison of H⁺-restacked nanosheets and nanoscrolls derived from K₄Nb₆O₁₇ for visible-light degradation of dyes**
Chenhui Hu, Lihong Zhang, Liyuan Cheng, Jing Chen, Wenhua Hou, Weiping Ding
- 145 **Nanocomposites of graphene-CdS as photoactive and reusable catalysts for visible-light-induced selective reduction process**
Siqi Liu, Min-Quan Yang, Nan Zhang, Yi-Jun Xu
- 156 **Sulfonated carbon materials with hydrophilic and lipophilic properties**
Yupei Zhao, Hui Chen, Yu'an Huang, Yu Zhao, Yuchuan Fu, Jianyi Shen
- 164 **Oxygen permeation and phase structure properties of partially A-site substituted BaCo_{0.7}Fe_{0.225}Ta_{0.075}O_{3-δ} perovskites**
Bo Jiang, Hongwei Cheng, Longfei Luo, Xionggang Lu, Naijun Zhang, Jizhong Liu
- 171 **Synthesis of a new ordered mesoporous NiMoO₄ complex oxide and its efficient catalytic performance for oxidative dehydrogenation of propane**
Xiaoqiang Fan, Jianmei Li, Zhen Zhao, Yuechang Wei, Jian Liu, Aijun Duan, Guiyuan Jiang
- 179 **Facile deposition of cobalt oxide based electrocatalyst on low-cost and tin-free electrode for water splitting**
Ali Han, Pingwu Du
- 185 **Hydrogenolysis of glycerol over HY zeolite supported Ru catalysts**
Shaohua Jin, Zihui Xiao, Chuang Li, Christopher T. Williams, Changhai Liang
- 193 **Preparation of phosphorus-modified PITQ-13 catalysts and their performance in 1-butene catalytic cracking**
Penghui Zeng, Yun Liang, Shengfu Ji, Baojian Shen, Honghai Liu, Baojie Wang, Hongjuan Zhao, Mingfu Li
- 201 **Methane formation route in the conversion of methanol to hydrocarbons**
Wenping Zhao, Baozhu Zhang, Guiru Wang, Hongchen Guo
- 207 **Hydrothermal exfoliated molybdenum disulfide nanosheets as anode material for lithium ion batteries**
Yundan Liu, Long Ren, Xiang Qi, Liwen Yang, Jun Li, Yao Wang, Jianxin Zhong
- 213 **Adsorption separation performance of H₂/CH₄ on ETS-4 by concentration pulse chromatography**
Yanna Liu, Song Xiao, Pu Bai, Haoquan Hu, Lijun Jin
- 221 **Simultaneous catalytic hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide over Al₂O₃-K/CAC catalyst at low temperature**
Xin Sun, Ping Ning, Xiaolong Tang, Honghong Yi, Kai Li, Dan He, Xianmang Xu, Bin Huang, Ruiyun Lai
- 227 **Poly(amide-6-*b*-ethylene oxide)/SAPO-34 mixed matrix membrane for CO₂ separation**
Dan Zhao, Jizhong Ren, Hui Li, Kaisheng Hua, Maicun Deng
- 235 **Novel Ni/CeO₂-Al₂O₃ composite catalysts synthesized by one-step citric acid complex and their performance in catalytic partial oxidation of methane**
Changlin Yu, Jiubiao Hu, Wanqin Zhou, Qizhe Fan
- 244 **Production of hydrogen-rich gas and multi-walled carbon nanotubes from ethanol decomposition over molybdenum modified Ni/MgO catalysts**
Ruihao Chen, Yinzhi Xie, Yaqian Zhou, Jianhua Wang, Hui Wang
- 251 **Modelling of a tubular solid oxide fuel cell with different designs of indirect internal reformer**
P. Kim-Lohsoontorn, F. Priyakorn, U. Wetwatana, N. Laosiripojana

CONTENTS

COVER STORY



Hou and coworkers in their Article on pages 136–144 reported H^+ /nanosheets and H^+ /nanoscrolls derived from $K_4Nb_6O_{17}$ with increased surface areas have a high adsorption capacity and a rapid visible-light response for the photodegradation of RhB. The materials can be easily prepared with low-cost and so, they could have a promising potential in the visible-light driven degradation of dyes to substitute for TiO_2 .

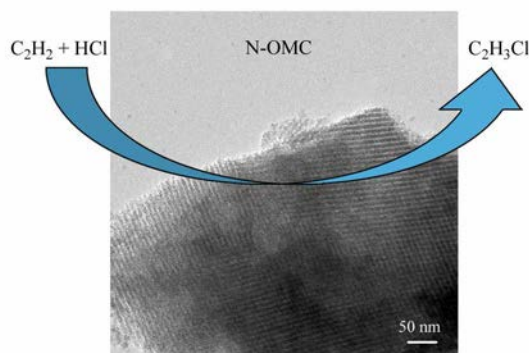
ARTICLES

131

Nitrogen doped carbon catalyzing acetylene conversion to vinyl chloride

Xingyun Li, Xiulian Pan, Xinhua Bao

Recent advances in the development of metal free catalyst using nitrogen doped ordered mesoporous carbon as catalyst in acetylene hydrochlorination to produce vinyl chloride was highlighted.

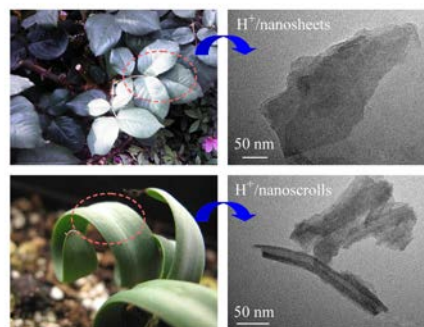


136

A comparison of H^+ -restacked nanosheets and nanoscrolls derived from $K_4Nb_6O_{17}$ for visible-light degradation of dyes

Chenhui Hu, Lihong Zhang, Liyuan Cheng, Jing Chen, Wenhua Hou, Weiping Ding

H^+ /nanosheets exhibited a faster photodegradation rate of dye than H^+ /nanoscrolls due to the high efficiency of sunlight-harvesting on the flat sheets.

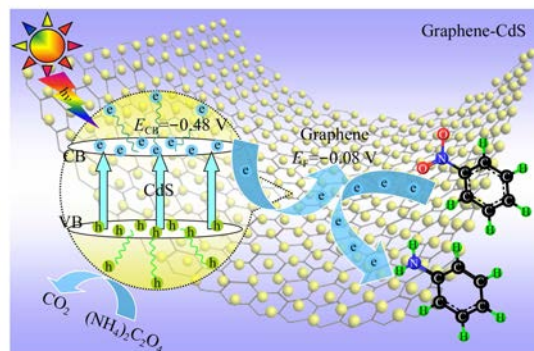


145

Nanocomposites of graphene-CdS as photoactive and reusable catalysts for visible-light-induced selective reduction process

Siqi Liu, Min-Quan Yang, Nan Zhang, Yi-Jun Xu

Graphene (GR)-CdS nanocomposites are utilized as visible-light-induced photocatalysts for selective reduction of aromatic nitro compounds to the corresponding aromatic amines in water.

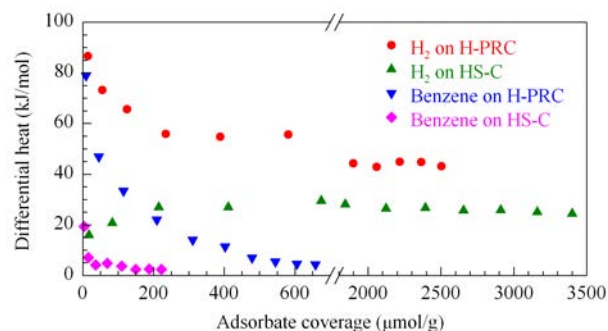


156

Sulfonated carbon materials with hydrophilic and lipophilic properties

Yupei Zhao, Hui Chen, Yu'an Huang, Yu Zhao, Yuchuan Fu, Jianyi Shen

The microcalorimetric adsorption of water and benzene indicated that the HS-C was highly hydrophilic while the H-PRC was amphiphilic (both hydrophilic and lipophilic).

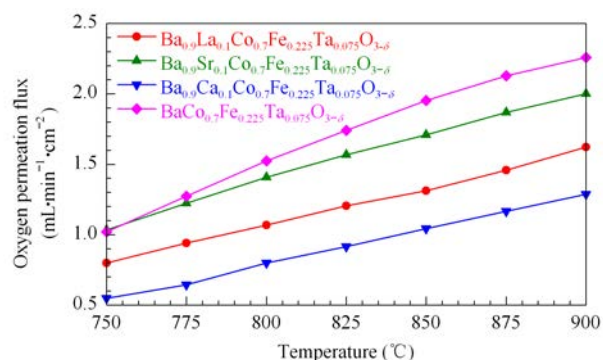


164

Oxygen permeation and phase structure properties of partially A-site substituted $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.225}\text{Ta}_{0.075}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites

Bo Jiang, Hongwei Cheng, Longfei Luo, Xionggang Lu, Naijun Zhang, Jizhong Liu

The A-site fully occupied by Ba^{2+} makes the membranes display very high oxygen permeability, $2.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 900°C with 1.0 mm thickness.

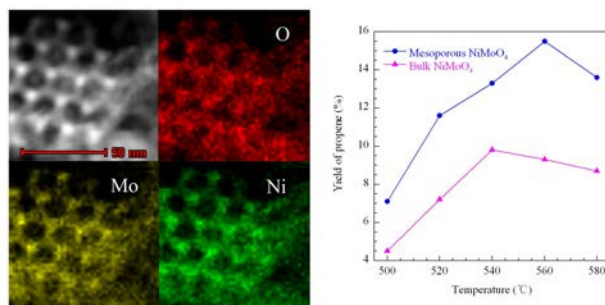


171

Synthesis of a new ordered mesoporous NiMoO_4 complex oxide and its efficient catalytic performance for oxidative dehydrogenation of propane

Xiaoqiang Fan, Jianmei Li, Zhen Zhao, Yuechang Wei, Jian Liu, Aijun Duan, Guiyuan Jiang

The vacuum nanocasting method was employed to enhance the capillary force. Ordered mesoporous NiMoO_4 material was successfully synthesized. Ordered mesoporous NiMoO_4 shows better catalytic performance for ODHP than bulk NiMoO_4 .

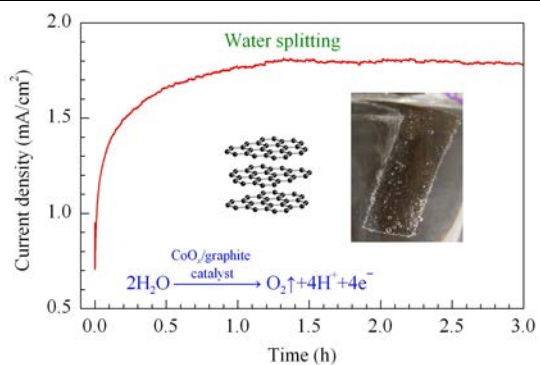


179

Facile deposition of cobalt oxide based electrocatalyst on low-cost and tin-free electrode for water splitting

Ali Han, Pingwu Du

Direct deposition of cobalt oxide based water oxidation catalyst on low-cost and tin-free graphite materials has been achieved. The as-synthesized electrocatalyst shows current density of $>3.0 \text{ mA/cm}^2$ at about 600 mV overpotential with good durability for catalytic water splitting.

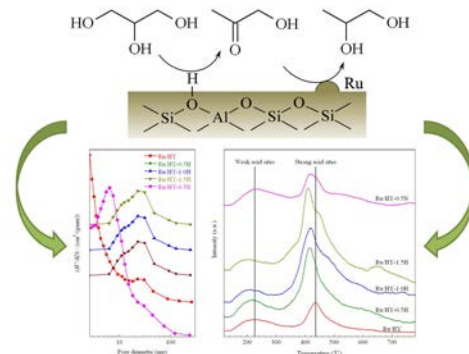


185

Hydrogenolysis of glycerol over HY zeolite supported Ru catalysts

Shaohua Jin, Zihui Xiao, Chuang Li, Christopher T. Williams, Chang-hai Liang

The ruthenium supported on the dealuminated HY zeolites shows higher conversion and activity in the hydrogenolysis of glycerol simultaneously.

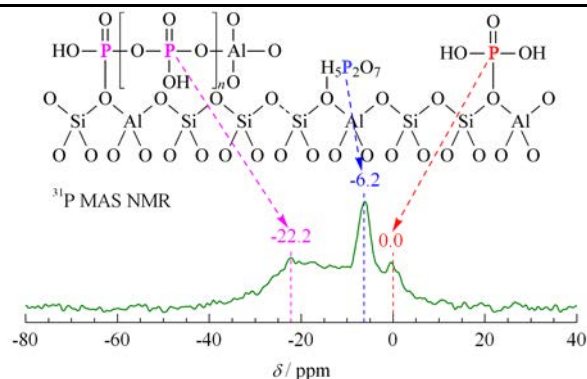


193

Preparation of phosphorus-modified PITQ-13 catalysts and their performance in 1-butene catalytic cracking

Penghui Zeng, Yun Liang, Shengfu Ji, Baojian Shen, Honghai Liu, Baojie Wang, Hongjuan Zhao, Mingfu Li

A series of phosphorus-modified PITQ-13 catalysts were prepared and the structure was characterized. The catalysts exhibited good performance for 1-butene catalytic cracking to the propylene.

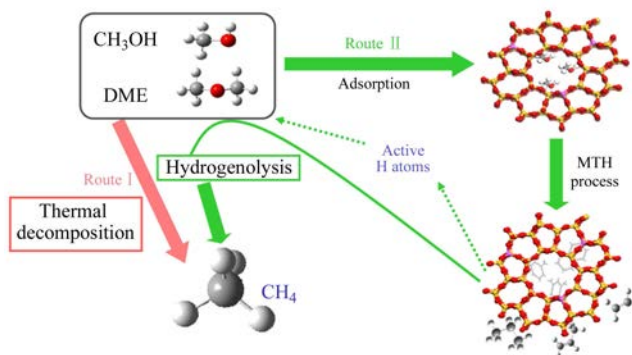


201

Methane formation route in the conversion of methanol to hydrocarbons

Wenping Zhao, Baozhu Zhang, Guiru Wang, Hongchen Guo

The experimental results and thermodynamic analysis results indicate that both decomposition and hydrogenolysis reactions of methanol and DME pay main responsibility for methane formation. They belong to thermal chemistry process and catalytic process, respectively.

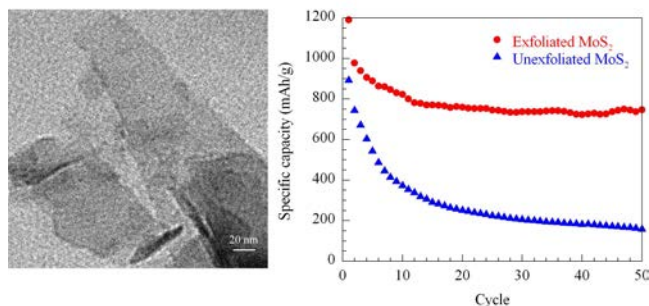


207

Hydrothermal exfoliated molybdenum disulfide nanosheets as anode material for lithium ion batteries

Yundan Liu, Long Ren, Xiang Qi, Liwen Yang, Jun Li, Yao Wang, Jianxin Zhong

MoS₂ nanosheets which prepared by a facile and effective hydrothermal intercalation and exfoliation route, exhibited a good initial capacity of 1190 mAh·g⁻¹ and excellent cyclic stability as an anode material for Li-battery application.

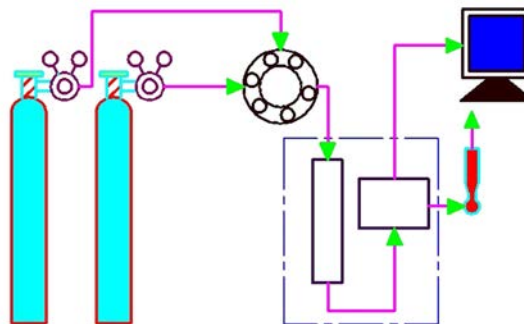


213

Adsorption separation performance of H₂/CH₄ on ETS-4 by concentration pulse chromatography

Yanna Liu, Song Xiao, Pu Bai, Haoquan Hu, Lijun Jin

The performance of dehydrated ETS-4 to separate H₂ and CH₄ was operated by concentration pulse chromatography. Ion exchange and dehydration resulted in the pore contraction and followed "molecule gate" effect which played an important role in the diffusion.

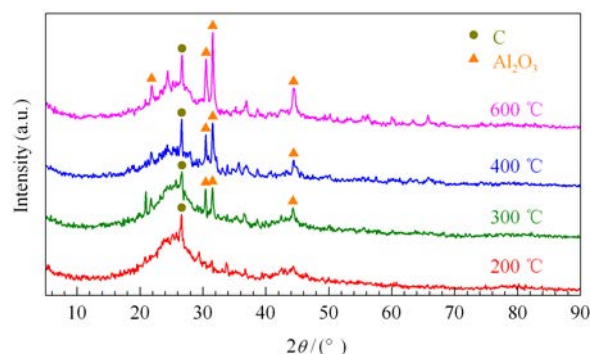


221

Simultaneous catalytic hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide over Al₂O₃-K/CAC catalyst at low temperature

Xin Sun, Ping Ning, Xiaolong Tang, Honghong Yi, Kai Li, Dan He, Xianmang Xu, Bin Huang, Ruiyun Lai

Al₂O₃-K/CAC catalyst demonstrated high activity and economical efficiency. The influences of calcinations temperatures and operation conditions such as: reaction temperature, O₂ concentration, gas hourly space velocity (GHSV) and relative humidity (RH) were also discussed respectively.

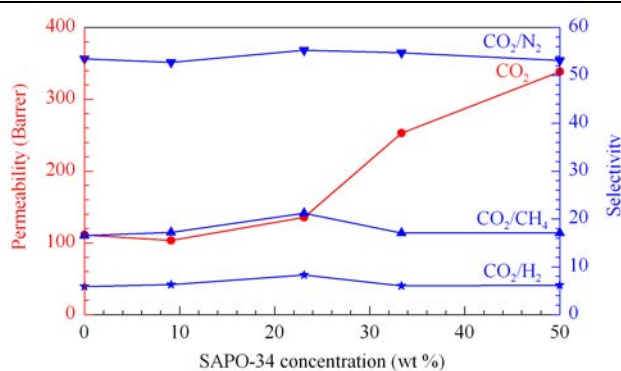


227

Poly(amide-6-*b*-ethylene oxide)/SAPO-34 mixed matrix membrane for CO₂ separation

Dan Zhao, Jizhong Ren, Hui Li, Kaisheng Hua, Maicun Deng

With the increase of SAPO-34 content, CO₂ permeability is significantly enhanced, meanwhile the selectivities of CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CO₂/H₂ are almost unchanged.

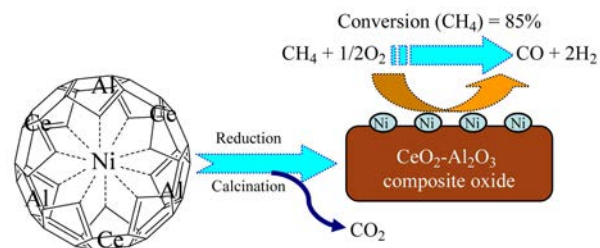


235

Novel Ni/CeO₂-Al₂O₃ composite catalysts synthesized by one-step citric acid complex and their performance in catalytic partial oxidation of methane

Changlin Yu, Jiubiao Hu, Wanqin Zhou, Qizhe Fan

The 8Ni/CeO₂-Al₂O₃-700 catalyst synthesized by one-step citric acid complex method has large surface area, small crystallite size, good reducibility, low coking rate. It exhibits high activity and excellent stability in catalytic partial oxidation of methane.

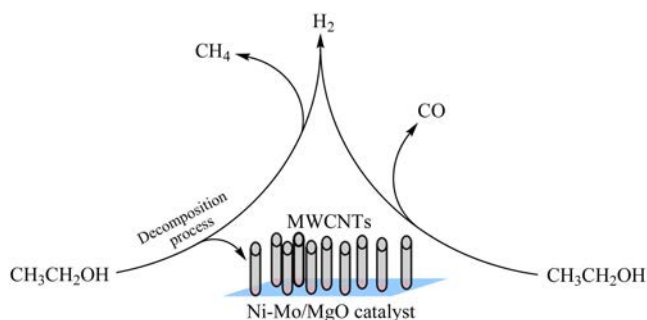


244

Production of hydrogen-rich gas and multi-walled carbon nanotubes from ethanol decomposition over molybdenum modified Ni/MgO catalysts

Ruihao Chen, Yinzhi Xie, Yaqian Zhou, Jianhua Wang, Hui Wang

Catalytic decomposition of ethanol over a molybdenum modified Ni/MgO catalyst to produce hydrogen and multi-walled carbon nanotubes simultaneously has been realized successfully.

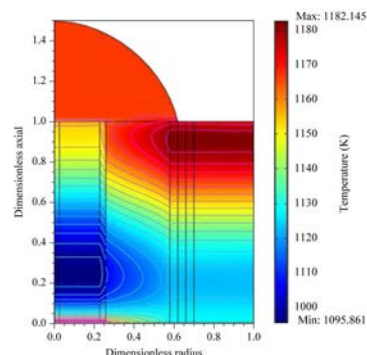


251

Modelling of a tubular solid oxide fuel cell with different designs of indirect internal reformer

P. Kim-Lohsoontorn, F. Priyakorn, U. Wetwatana, N. Laosiripojana

IIR-SOFC containing an annular-coated wall reformer exhibited the cell power density (0.67 W/cm²) and electrical efficiency (68%) with an acceptable temperature gradient and a moderate pressure drop across the reformer (3.53×10^{-5} kPa).



Modelling of a tubular solid oxide fuel cell with different designs of indirect internal reformer

P. Kim-Lohsoontorn^{a*}, F. Priyakorn^b, U. Wetwatana^c, N. Laosiripojana^b

a. Department of Chemical Engineering, Mahidol University, Nakorn Pathom 73170, Thailand;

b. The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand;

*c. Chemical Process Engineering, The Sirindhorn International Thai German Graduate School of Engineering,
King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Bangkok 10800, Thailand*

[Manuscript received July 25, 2013; revised October 22, 2013]

Abstract

The cell performance and temperature gradient of a tubular solid oxide fuel cell with indirect internal reformer (IIR-SOFC) fuelled by natural gas, containing a typical catalytic packed-bed reformer, a catalytic coated wall reformer, a catalytic annular reformer, and a novel catalytic annular-coated wall reformer were investigated with an aim to determine the most efficient internal reformer system. Among the four reformer designs, IIR-SOFC containing an annular-coated wall reformer exhibited the highest performance in terms of cell power density ($0.67 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) and electrical efficiency (68%) with an acceptable temperature gradient and a moderate pressure drop across the reformer ($3.53 \times 10^{-5} \text{ kPa}$). IIR-SOFC with an annular-coated wall reformer was then studied over a range of operating conditions: inlet fuel temperature, operating pressure, steam to carbon (S : C) ratio, gas flow pattern (co-flow and counter-flow pattern), and natural gas compositions. The simulation results showed that the temperature gradient across the reformer could not be decreased using a lower fuel inlet temperature (1223 K–1173 K) and both the power density and electrical efficiency of the cell also decreased by lowering fuel inlet temperature. Operating in higher pressure mode (1–10 bar) improved the temperature gradient and cell performance. Increasing the S : C ratio from 2 : 1 to 4 : 1 could decrease the temperature drop across the reformer but also decrease the cell performance. The average temperature gradient was higher and smoother in IIR-SOFC under a co-flow pattern than that under a counter-flow pattern, leading to lower overpotential and higher cell performance. Natural gas compositions significantly affected the cell performance and temperature gradient. Natural gas containing lower methane content provided smoother temperature gradient in the system but showed lower power density and electrical efficiency.

Key words

indirect internal reforming; solid oxide fuel cell; annular-coated wall reformer; packed-bed reformer; catalytic coated wall reformer; catalytic annular reformer

1. Introduction

An indirect internal reformer solid oxide fuel cell (IIR-SOFC) is a promising technology for future energy conversion systems. The integration of an internal indirect reforming compartment to SOFC assembly enables stack thermal management and increases system efficiency. Heat generated from exothermic electrochemical reactions and ohmic losses in a SOFC can be transferred to an endothermic reforming reaction in the reformer, which is in close thermal contact with the anode side of SOFC [1–3]. Carbon deposition on the SOFC anode can also be minimized by decreasing the content of hydrocarbon directly contacting the anode. Generally, natural gas or methane is applied as the primary fuel for IIR-SOFC.

Previously, the reactivity toward natural gas steam reforming and the kinetic models of the catalyst have been reported, and most of the studies concentrated on lower C_2 and C_3 kinetics [4–9]. The work of Schadel et al. [10] developed reaction mechanisms in detail from which methane, propane, butane and natural gas (sulphur-free) steam reforming over Rh-based catalyst were evaluated by comparing the experimental results with the numerical predicted conversions. Their equations were applied in this study.

The internal reformer is typically designed as a packed-bed configuration containing a pellet or powder form of nickel (Ni)-based or noble metal-based catalysts. Typically, IIR-SOFC which contains conventional packed-bed reformer has several issues including a high pressure drop, bed redistribution and heat transfer limitation. Heat transfer is limited by

* Corresponding author. Tel: +66-2-8892138; E-mail: pattaraporn.kim@mahidol.ac.th

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRG 5680051).

packed-bed characteristic and external heat may not be ideally transferred to the middle of the reformer bed [11–13]. Furthermore, mismatch between the rates of endothermic and exothermic reactions in an IIR-SOFC leads to a significant local cooling effect. The previous work showed the effect of fuel type (methane, biogas, methanol, and ethanol) on the temperature gradient in tubular-packed bed internal reformer [14]. Among different primary fuels, methanol presents the smoothest temperature profile where methane shows the largest cooling spot at the first half of the reformer channel. This temperature gradient may consequently results in thermally induced mechanical stresses and reduced efficiency. The high reactivity catalyst in the packed-bed reformer was also reported to react too rapid for the reforming operation [15]. Previously, there have been several attempts to solve this problem, e.g., by applying a catalyst with lower reforming reactivity [15], by introducing some oxygen at the feed as autothermal reforming [14,16] or using a wash-coated wall reformer with the catalyst [17–21]. The wash-coated reformer was reported to provide improved heat transfer characteristics as well as a lower pressure drop across the reformer [11,12]. In addition, since the amount of catalyst per volume for the catalytic-coated wall reactor is much lower than that for the catalytic packed-bed reactor, it provides a potential benefit for IIR-SOFC application where uniform methane steam reforming activity is required [22,23]. In planar SOFC, gas flow filed can be designed to suit for the internal reformer with catalytic wash-coat application. However, in the case of tubular SOFC, a long SOFC tube is required for an internal reformer with catalytic wash-coat application, leading to an increase in ohmic loss and contact resistance between anode and current collector [24]. This is the drawback for IIR-tubular SOFC when catalytic wash-coat is used.

In this study, an alternative design of tubular IIR-SOFC containing an annular-coated wall reformer is presented. Integrating a coated wall reformer with an annular reformer, the annular-coated wall reformer involves inserting the catalytic wash-coated rod in the middle of the reformer channel and

coating the wall of the reformer channel with the catalyst. With this design, the reforming reaction occurs both at the surface of the inner reformer channel and on the surface of the catalytic annular rod. The amount of catalyst per volume is increased depending on the surface area of the annular rod and the coated wall. For this reason, the reforming activity can be greater while the pressure drop and heat transfer limitation are minimized. Furthermore, the required length of tubular SOFC can also be shortened. In detailed, the mathematical modelling was developed to predict the cell performance and temperature gradient along the cell. The behaviours of IIR-SOFCs using four categories of internal reformers were compared: a packed-bed reformer, a coated-wall reformer, an annular reformer and an annular-coated wall reformer, which were called R_1 , R_2 , R_3 and R_4 , respectively. The performance of IIR-SOFC with R_4 reformer was then studied under a range of operating conditions: inlet fuel temperature, operating pressure, steam to carbon (S : C) ratio, gas flow pattern and natural gas composition. The model code was developed on COMSOL[®] program software in two-dimensional axial code. From this study, the potential design and operating conditions of a IIR-SOFC system fuelled by natural gas were determined.

2. Model geometry and equations

Four designs of tubular SOFC integrated indirect internal reformers were compared: a packed-bed (R_1), coated-wall (R_2), annular (R_3) and annular-coated wall (R_4) reformers. The schematic diagrams of these four designs are shown in Figure 1. For all the configurations, natural gas (CH_4 86.72%, C_2H_6 8.1%, C_3H_8 2.03%, C_4H_{10} 0.44%) and steam were converted to hydrogen-rich gas in the internal reformer before being introduced into the fuel channel of tubular SOFC. Simultaneously, air was fed in the same flow direction through the air channel. All the dimensions and physical properties of SOFC system in the present work, which are summarized in Table 1, were based on the previous literatures [19,22,23].

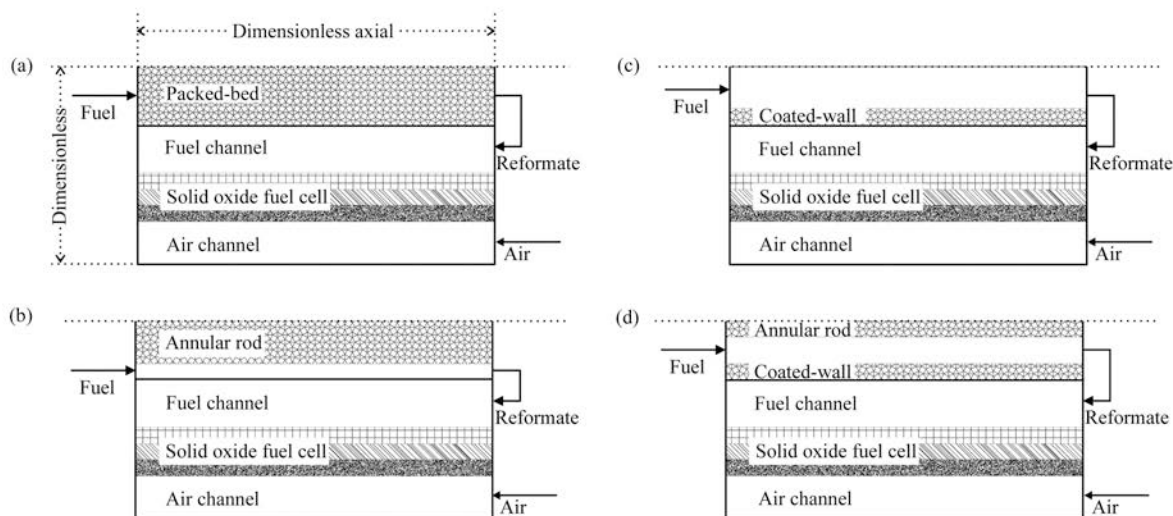


Figure 1. Schematic diagrams of tubular IIR-SOFC with (a) packed-bed reformer (R_1), (b) coated-wall reformer (R_2), (c) annular reformer (R_3) and (d) annular-coated wall reformer (R_4)

Table 1. Constant parameter values of tubular IIR-SOFC system

Parameters	Values	References
Fuel cell length	0.60 m	Fukuhara C and Igarashi A [23]
Reformer radius	3×10^{-3} m	Fukuhara C and Igarashi A [23]
Annular catalyst rod radius	2×10^{-3} m	—
Inside radius of the cell	5.4×10^{-3} m	Fukuhara C and Igarashi A [23]
Anode thickness	1×10^{-3} m	Fukuhara C and Igarashi A [23]
Electrolyte thickness	4×10^{-5} m	Fukuhara C and Igarashi A [23]
Cathode thickness	5×10^{-5} m	Fukuhara C and Igarashi A [23]
Anode permeability	1×10^{-12}	Lee M et al. [19]
Cathode permeability	1×10^{-12}	Lee M et al. [19]
Average density of triple phase	$633.73 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Fukuhara C et al. [22]
Average specific heat of triple phase	$574.3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Fukuhara C et al. [22]
Anode thermal conductivity	$2.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Fukuhara C et al. [22]
Cathode thermal conductivity	$9.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Fukuhara C et al. [22]
Convection coefficient in the fuel channel	$2987 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	Fukuhara C et al. [22]
Convection coefficient in the air channel	$1322.8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	Fukuhara C et al. [22]

2.1. Gas distribution

For gas distribution, Brinkman Equation (1) was applied to calculate the distribution through the porous area (packed-bed catalyst and electrodes), while the incompressible Navier-Stokes Equation (2) was used to predict the gas flow pattern in all the gas channels [25].

$$\nabla p = -\frac{\mu}{k_p} \vec{v} + \tilde{\mu} \nabla^2 \vec{v} \quad (1)$$

$$\vec{v} \nabla(\rho \vec{v}) = -\nabla p + \tilde{\mu} \nabla^2 \vec{v} + S \quad (2)$$

where, $\vec{v}$ is the fluid velocity, ρ is the density, p is the pressure, $\tilde{\mu}$ is the effective viscosity, k_p is the permeability, and S is the source term, which is neglected since the simulation studied under steady state condition. The study was mainly focused on the diffusion of gaseous compounds through the porous reforming bed and fuel cell components.

The pressure and velocity gradient of the gas diffusion properties were taken into account by applying the molecular diffusion and binary diffusion equations, as shown in Equations (3) and (4) [26].

$$D_{i,\text{mix}} = \frac{(1 - y_i)}{\sum_{i,j \neq 1} (Y_i / D_{i,j})} \quad (3)$$

$$D_{i,j} = \frac{(0.00143) T^{1.75}}{p M_{i,j}^{1/2} [\gamma_i^{1/3} + \gamma_j^{1/3}]^2} \quad (4)$$

where, $D_{i,\text{mix}}$ and $D_{i,j}$ are the molecular diffusion and binary diffusion flux, respectively, of species i in mixed gas ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), y_i is the mole fraction of species i , p is the pressure, $M_{i,j} = 2/(1/M_i + 1/M_j)$ and M_i is the molecular weight of component i , and γ is the special diffusion volume (reported by Fuller et al. [26]). The diffusion behaviour was corrected by applying porosity (ε) and tortuosity (τ) to obtain an effective diffusivity coefficient, $D_{i,\text{pmix}}^e$, as shown in Equation (5). Furthermore, gas diffusion through porous media, $D_{i,\text{pmix}}$, was explained in Equation (6) by two mechanisms of molecular diffusion ($D_{i,\text{mix}}$) and Knudsen diffusion ($D_{i,\text{ku}}$), which in turn depends on the relationship between the pore

diameter (d_p) and the mean free path of the molecular species (Equation 7).

$$D_{i,\text{pmix}}^e = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{i,\text{pmix}} \quad (5)$$

$$\frac{1}{D_{i,\text{pmix}}} = \frac{1}{D_{i,\text{mix}}} + \frac{1}{D_{i,\text{ku}}} \quad (6)$$

$$D_{1,\text{ku}} = \frac{1}{3} d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (7)$$

2.2. SOFC model

The electricity generation was calculated from the relationship between polarisation and the activated area of SOFC. Activation, concentration and ohmic polarisation are known to be major losses for SOFCs. Activation loss arises from an activation energy barrier to the electrochemical reaction at the electrode. In this work, the activation polarisation, η_{cat} , was computed with Butler-Volmer Equation (8);

$$J_i = J_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_{\text{act}}}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-(1 - \alpha_a) F \eta_{\text{act}}}{RT} \right) \right] \quad (8)$$

where, J_i is the current density ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$), J_0 is the exchange current density ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$), R is the universal gas constant ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), and F is the Faraday constant ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$). All relevant parameters were reported by Zhu et al. [27].

The concentration polarisation occurs because of the resistance to gas diffusion through the porous media and it normally occurs at high current density and/or at high fuel utilization. Generally, gas diffusion behaviour can be predicted by mathematical models such as Fick's model, Dusty gas model (DGM), and Stefan-Maxwell model. DGM was chosen in the present work.

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}^* p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}^*} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{CO}}^* p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{CO}_2}^*} \right) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}^*}{p_{\text{O}_2}} \right) \quad (9)$$

Ohmic polarisation arises from ion transport across the cell, which mainly depends on the ionic and electronic conductivity of SOFC material. By applying Ohm's law, the relationship between ohmic polarisation and material resistivity can be determined. In the present work, the material properties reported by Zhu et al. [27] were used. The voltage drop was computed by the simplified equation:

$$\eta_{\text{ohm}} = JR_{\text{ohm}} \quad (10)$$

where, η_{ohm} is the voltage drop caused by ohmic losses (V); J is the current density ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$), and R_{ohm} is the ohmic resistance per unit area ($\text{k}\Omega\cdot\text{m}^{-2}$). Although both H_2 and CO can be electrochemically consumed in a SOFC, the rate of electricity generated from CO is only 1/3 comparing with that of H_2 [28]; thus, the rate of CO oxidation in SOFC has been neglected in this study. At the anode|electrolyte interface, H_2 is electrochemically oxidized, whereas O_2 is consumed at the cathode|electrolyte interface. The conversion rates of H_2 , $R_{\text{elec},\text{H}_2}$, and O_2 , $R_{\text{elec},\text{O}_2}$, at the indicated boundary were simulated from Equations (11) and (12), respectively:

$$R_{\text{elec},\text{H}_2} = \frac{J_{\text{H}_2}}{2F} \quad (11)$$

$$R_{\text{elec},\text{O}_2} = \frac{J_{\text{O}_2}}{4F} \quad (12)$$

The reliability of these electrochemical equations, coded in a COMSOL® program, was validated by comparison with the experimental results of Lin et al. [29]. As shown in Figure 2, the results were in good agreement with fairly acceptable deviation (less than 10%).

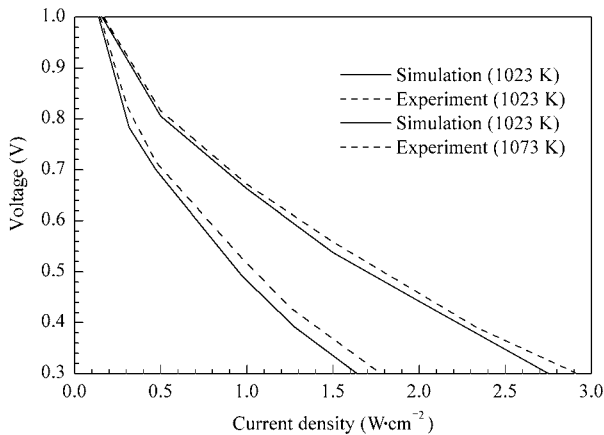


Figure 2. I-V curve validations between the simulation results in the present work and the experimental results (Lin et al. (2006)) [29]

2.3. Efficiency

On the basis of the assumption that most of the generated hydrogen was combusted to supply heat for the steam reforming reaction, some generated heat was used as the heat source. The thermal efficiency was defined as the amount of useful energy that can be extracted from IIR-SOFC relative to the total energy evolved by the process. The thermal efficiency,

Eff_{thermal} , of an IIR-SOFC in this section was then defined as the ratio of the heating value of hydrogen left over from combustion to that of the inlet fuel, as shown in Equation (13).

$$Eff_{\text{thermal}} = \frac{n_{\text{H}_2}^{\text{out}} LHV_{\text{H}_2, 1173 \text{ K}} - \sum (-\Delta H_{\text{reform}})}{\sum n_i^{\text{in}} LHV_{i, 1173 \text{ K}}} \quad (13)$$

where, n_i is the number of moles of component i and $LHV_{i, 1173 \text{ K}}$ is the lower heating value of component i at 1173 K. To investigate the electrical efficiency, the outlet reformates were fed into the fuel channel of tubular SOFC. The electrical efficiency, Eff_{elec} , was defined from the following equation.

$$Eff_{\text{elec}} = \frac{P_{\text{SOFC}} A_{\text{act}}}{\dot{n} \sum y_i^{\text{in}} LHV_{i, 1173 \text{ K}}} \quad (14)$$

where, P_{SOFC} is the power density ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^2$), A_{cat} is the active area (m^2), $\dot{n}$ is the molar flow rate of the inlet gas, and y_i^{in} is the mole fraction of the inlet fuel.

3. Mass balance and energy balance in reformer and SOFC model

Heat transfer in this system involves conduction along stack materials. Conversion from heat flow through the system and radiation between the reformer and SOFC are concerned [30,31]. Mass and energy balances for the four configurations of internal reformer and SOFC are given in the following equations, respectively.

- Steady state 2-D dimensional model for different reformers

Mass balance

$$\nabla(-D_i \nabla c_i + c_i \vec{v}) - \rho_B \sum v_i R_{\text{reform}} = 0 \quad (15)$$

Energy balance

$$\nabla(\vec{v} \rho C_p T) - \nabla(\lambda_i \nabla T) + \sum \Delta H_{\text{reform}} R_{\text{reform}} = 0 \quad (16)$$

Boundary

$$z = 0; r \geq 0; u_r = 0, v_r = v_{r,\text{in}}, c_{i,r} = c_{i,\text{in}}, T_r = T_{r,\text{in}}$$

$$r = r_z; z \geq 0; n \cdot (k \nabla T) = \lambda_{r,f} (T_r - T_f) + \frac{\sigma A_s (T_r^4 - T_s^4)}{\frac{1}{\varepsilon_r} + \frac{A_r}{A_s} \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - 1 \right)}$$

Coated wall reformer

Mass balance

$$\nabla(-D_i \nabla c_i + c_i \vec{v}) = 0 \quad (17)$$

Energy balance

$$\nabla(\vec{v} \rho C_p T) - \nabla(\lambda_i \nabla T) + \sum \Delta H_{\text{reform}} R_{\text{reform}} = 0 \quad (18)$$

Boundary

$$z = 0; r \geq 0; u_r = 0, v_r = v_{r,\text{in}}, c_{i,r} = c_{i,\text{in}}, T_r = T_{r,\text{in}}$$

$$r = r_z; z \geq 0; n \cdot N_i = \frac{1}{S_{\text{act}} A_{\text{act}}} \sum v_i R_j$$

$$n \cdot (k \nabla T) = \lambda_{r,f}(T_r - T_f) + \frac{\sigma A_s(T_r^4 - T_s^4)}{\frac{1}{\varepsilon_r} + \frac{A_\gamma}{A_s} \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - 1 \right)}$$

Annular reformer
Mass balance

$$\nabla(-D_i \nabla c_i + c_i \vec{v}) = 0 \quad (19)$$

Energy balance

$$\nabla(\vec{v} \rho C_p T) - \nabla(\lambda_i \nabla T) + \sum \Delta H_{\text{reform}} R_{\text{reform}} = 0 \quad (20)$$

Boundary

$$z = 0; r \geq 0; u_r = 0, v_r = v_{r,\text{in}}, c_{i,r} = c_{i,\text{in}}, T_{\text{rod}} = T_{r,\text{in}}$$

$$r = r_z; z \geq 0; n \cdot N_i = \frac{1}{S_{\text{act}} A_{\text{act}}} \sum v_i R_j$$

$$n \cdot (k \nabla T) = \lambda_{r,f}(T_{\text{rod}} - T_f) + \frac{\sigma A_s(T_r^4 - T_s^4)}{\frac{1}{\varepsilon_r} + \frac{A_\gamma}{A_s} \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - 1 \right)}$$

Annular-coated wall reformer
Mass balance

$$\nabla(-D_i \nabla c_i + c_i \vec{v}) = 0 \quad (21)$$

Energy balance

$$\nabla(\vec{v} \rho C_p T) - \nabla(\lambda_i \nabla T) + \sum \Delta H_{\text{reform}} R_{\text{reform}} = 0 \quad (22)$$

Boundary

$$z = 0; r \geq 0; u_r = 0, v_r = v_{r,\text{in}}, c_{i,r} = c_{i,\text{in}}, T_{\text{rod}} = T_{r,\text{in}},$$

$$T_r = T_{r,\text{in}}$$

$$r = r_z; z \geq 0; n \cdot N_i = \frac{1}{S_{\text{act}} A_{\text{act}}} \sum v_i R_j$$

$$n \cdot (k \nabla T) = \lambda_{r,f}(T_{\text{rod}} - T_f) + \frac{\sigma A_s(T_r^4 - T_s^4)}{\frac{1}{\varepsilon_r} + \frac{A_\gamma}{A_s} \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - 1 \right)}$$

$$n \cdot (k \nabla T) = \lambda_{r,f}(T_r - T_f) + \frac{\sigma A_s(T_r^4 - T_s^4)}{\frac{1}{\varepsilon_r} + \frac{A_\gamma}{A_s} \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - 1 \right)}$$

• Steady state 2-D dimensional model for tubular SOFC
Fuel channel
Mass balance

$$\nabla(-D_i \nabla c_i + c_i \vec{v}) - \sum \nu_i R_{\text{elec}} = 0 \quad (23)$$

Energy balance

$$\nabla(\vec{v} \rho C_p T) - \sum \nabla(\lambda_i \nabla T) = 0 \quad (24)$$

Boundary

$$z = L; r \geq 0; u_f = u_r, v_f = v_r, p_f = p_r, c_{i,f} = c_{i,r}, T_f = T_r$$

$$r = r_r; z \geq 0; n \cdot N_{\text{H}_2, f} = -\frac{J_{\text{H}_2}}{2F}, n \cdot N_{\text{H}_2\text{O}, f} = \frac{J_{\text{H}_2}}{2F}$$

$$n \cdot N_{\text{CO}, f} = -\frac{J_{\text{CO}}}{2F}, n \cdot N_{\text{CO}_2, f} = \frac{J_{\text{CO}}}{2F}$$

$$n \cdot (k \nabla T) = h_{r,f}(T_f - T_r)$$

Solid oxide fuel cell
Energy balance

$$\nabla(\vec{v} \rho C_p T) - \nabla(\lambda_s \nabla T) + \sum \nabla H_{\text{elec}} + \frac{\sigma A_s(T_r^4 - T_s^4)}{\frac{1}{\varepsilon_r} + \frac{A_\gamma}{A_s} \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - 1 \right)} = 0 \quad (25)$$

Boundary anode/electrolyte interface,

$$n \cdot (k \nabla T) = \sum \Delta H_{\text{elec}} R_{\text{elec}} + J \eta_{\text{total}}$$

$$r = r_f; z \geq 0; n \cdot (k \nabla T) = h_{f,s}(T_s - T_f)$$

$$r = r_f; z \geq 0; n \cdot (k_{\text{sa}} \nabla T) = h_{\text{sa}}(T_a - T_s)$$

Air channel
Mass balance

$$\nabla(-D_i \nabla c_i + c_i \vec{v}) = 0 \quad (26)$$

Energy balance

$$\nabla(\vec{v} \rho C_p T) - \sum \nabla(\lambda_i \nabla T) = 0 \quad (27)$$

Boundary

$$z = 0; r \geq 0; u_a = 0, v_a = v_{a,\text{in}}, c_{i,a} = c_{a,\text{in}}, T_a = T_{\text{in}}$$

$$r = r_a; z \geq 0; n \cdot N_{\text{O}_2, f} = -\frac{J_{\text{O}_2}}{2F}$$

$$n \cdot (k \nabla T) = \lambda_{f,s}(T_s - T_f)$$

$$r = r_0; z \geq 0, n \cdot (k \nabla T) = 0$$

4. Results and discussion

As described earlier, IIR-SOFC model was studied for the four system configurations: R₁, R₂, R₃ and R₄ reformers. The model was developed as the smallest single unit cell taking into account of the effects of temperature on gas distribution, reactant conversion and charge transfer. To simplify the analysis, the following assumptions are made:

- Each section is considered to be a non-isothermal steady-state condition
- Ideal gas behaviour is applied for all the gas components
- Pressure drops in SOFC stack and coated-wall reformer are neglected
- The global fuel utilisation is maintained constantly along the cell coordinate

4.1. Modelling of IIR-SOFC as base case

IIR-SOFC model was initially simulated using constant parameters as a base case. Temperature and pressure were controlled at 1173 K and 1 bar. The mixture of natural gas and steam having a steam to carbon (S : C) ratio of 2.0 was introduced to the system. The natural gas composition of the North Sea was used as the base case (86.72% CH₄, 8.1% C₂H₆,

2.03% C_3H_8 and 0.44% C_4H_{10}). The flow rate of the inlet fuel for all the configurations was $14.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, while the inlet air flow rate to the cathode was $94.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ to maintain the oxygen utilisation at 25% in the cathode side. SOFC loading voltage of 0.7 V was applied.

Figures 3 shows the concentration profiles of methane, ethane, propane, butane, steam, hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide in the reformer and fuel channel of IIR-SOFC with R_1 , R_2 , R_3 and R_4 reformers, respectively. As expected, the levels of all the hydrocarbons and steam decreased along the length of the reformer, whereas those of hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide increased. At the end of the reformer, all of the hydrocarbons were completely converted. The gaseous products from IIR-SOFC system with R_1 internal reformer contained the highest hydrogen content (75% H_2 , 13% CO , 12% H_2O and 2% CO_2). This gaseous products then flowed backward to the fuel channel of SOFC, and an electrochemical reaction occurred to generate electricity. From the simulation, the vent gas at the outlet of fuel channel consisted of 38% H_2 , 8% CO , 50% H_2O and 14%

CO_2 . The gas compositions at the outlet of the fuel channel of IIR-SOFC were also predicted as 53% H_2 , 19% CO , 19% H_2O and 9% CO_2 for the system with R_2 reformer; 57% H_2 , 18% CO , 20% H_2O and 5% CO_2 for R_3 reformer; and 62% H_2 , 16% CO , 14% H_2O and 8% CO_2 for the system with R_4 , respectively. The hydrogen levels from IIR-SOFC with R_2 , R_3 and R_4 reformers were lower than that from IIR-SOFC with R_1 , which is mainly due to the different amount of catalyst present in the internal reformer and the different levels of water-gas shift reaction taking place in the reformer over these four configurations.

The temperature profiles at the reformer, fuel and air channels of these four IIR-SOFC systems were also predicted. Figure 4 presents the temperature profiles in reformer, fuel and air channel while Figure 5 shows the temperature gradients from COMSOL[®] program. A temperature gradient was observed for all the configurations and cooling spots were observed near the entrance of the reformers. The maximum temperature drop, 93 K, was observed for IIR-SOFC with R_1 reformer, whereas the temperature drop over IIR-SOFC

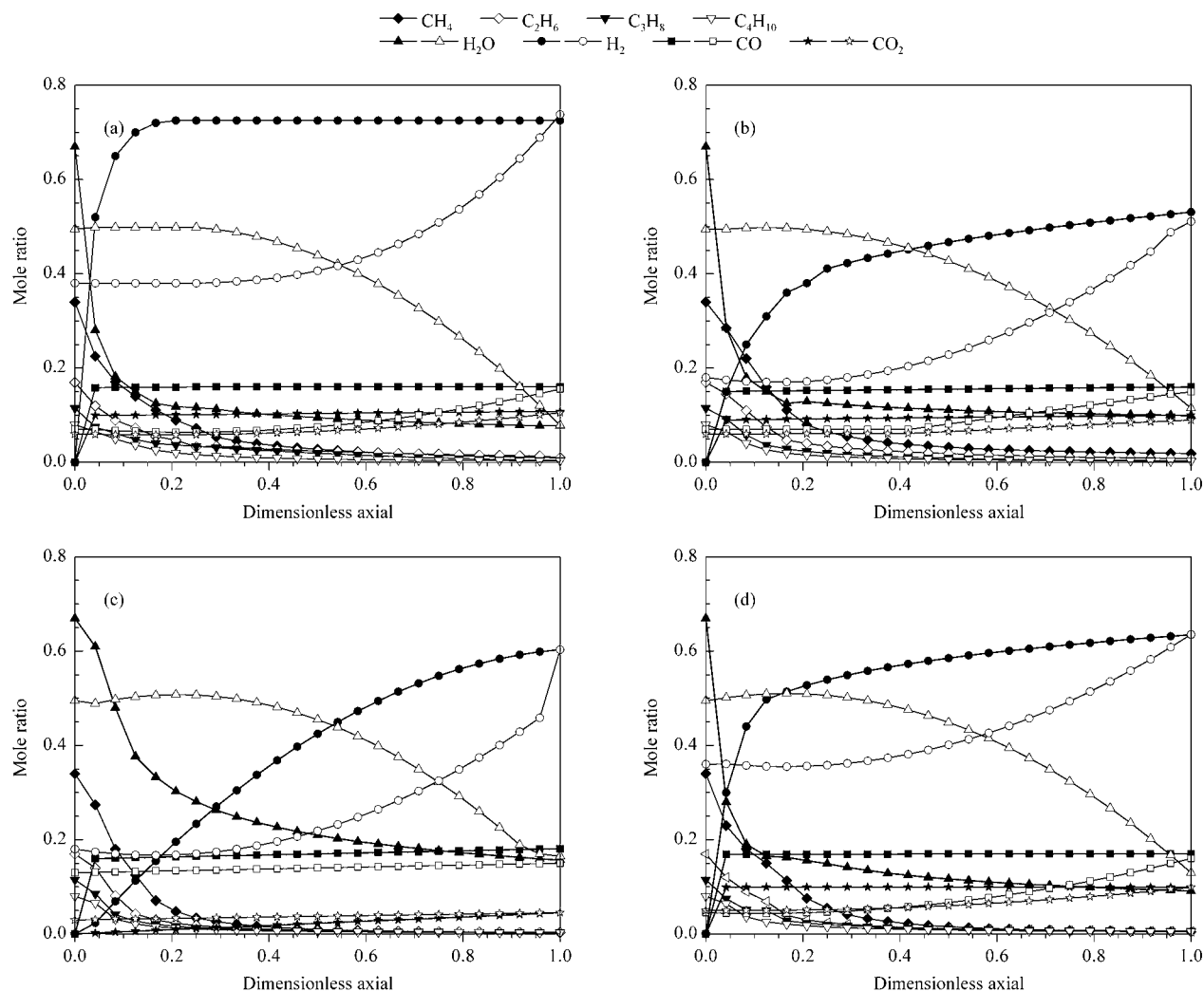


Figure 3. Concentration profiles of IIR-SOFC with (a) packed-bed reformer, (b) coated wall reformer, (c) annular reformer and (d) annular-coated wall reformer operated under constant temperature of 1173 K, pressure of 1 bar, S/C = 2, and co-flow pattern (for each species, solid symbols represent gas concentration in reformer and the rest is in fuel channel)

systems with R₂, R₃, and R₄ reformers were 3 K, 43 K and 33 K, respectively. Furthermore, the differences in the temperature distribution at the reformer, air and fuel channels for IIR-SOFC with R₁ reformer appeared to be the largest, compared with those of the other three systems. Although IIR-

SOFC with R₁ reformer can generate more H₂ content, IIR-SOFC with R₂, R₃ and R₄ reformers would be more compatible with ceramic components of SOFCs, which is subjected to the challenge of a temperature gradient for prolonged operations.

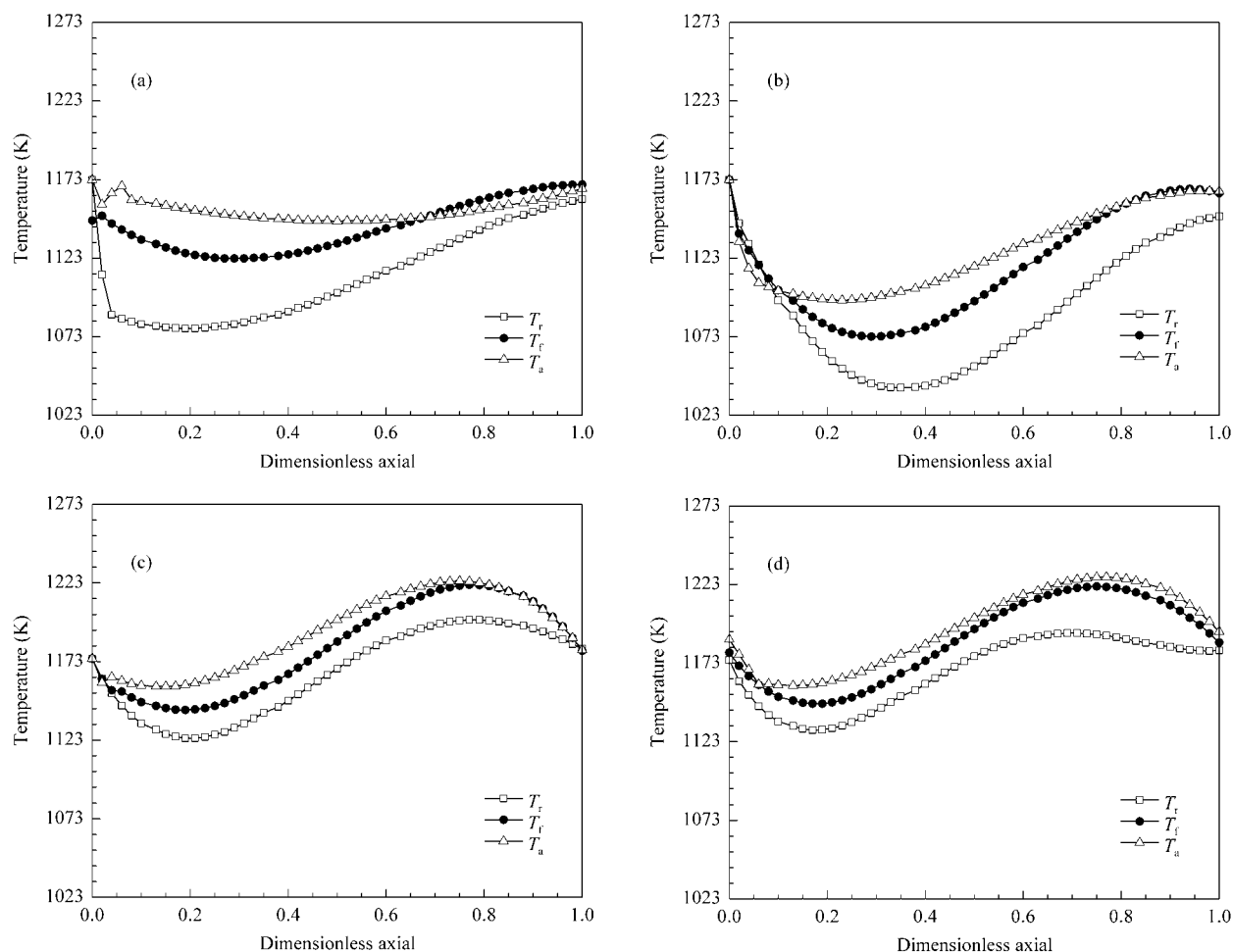


Figure 4. Temperature profiles of the reformer (T_r), fuel channels (T_f) and air channels (T_a) of IIR-SOFC with (a) packed-bed reformer, (b) coated wall reformer, (c) annular reformer and (d) annular-coated wall reformer operated under constant temperature of 1173 K, pressure of 1 bar, S/C = 2, and co-flow pattern

The performance of these four IIR-SOFC systems was then considered in terms of the power density and electrical efficiency. As shown in Figure 6, under the same operating conditions, IIR-SOFC with R₄ reformer provided the highest power density ($0.67 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) and electrical efficiency (68%). The pressure drops across the reformer were predicted to be 2.69×10^{-4} kPa, 3.48×10^{-5} kPa, 2.57×10^{-5} kPa, and 3.53×10^{-5} kPa for IIR-SOFC with the designs R₁, R₂, R₃, and R₄, respectively.

All the simulation results above show that IIR-SOFC with the R₄ reformer can be a potential IIR-SOFC system for a natural gas feed. The system provided the highest power density and electrical efficiency and high H₂ content with acceptable temperature gradient and pressure drop across the reformer. In the next step, the effects of operating parameters on the system performance and temperature gradient were studied in

order to investigate the suitable operating conditions for this IIR-SOFC system.

4.2. Effect of fuel inlet temperature

Decreasing the reformer activity can be a way to reduce the temperature gradient across the reformer system [1,7]. Since the rate equations of methane steam reforming reaction are expressed as a function of temperature, controlling the reformer temperature affects the reforming activity. The reformer temperature can be controlled by the fuel inlet temperature. Therefore, the effects of fuel inlet temperature on the temperature gradient and cell performance were investigated by decreasing the fuel inlet temperature from 1223 K to 1123 K, while the air inlet temperature at cathode side was kept constantly.

As shown in Figure 7, the temperature gradient across the reformer could not be reduced by decreasing the fuel inlet temperature, although the temperature drop at the entrance of reformer decreased when a lower fuel inlet temperature was used. The simulation showed that the use of low fuel inlet temperature reduced the heat accumulated in the system and consequently increased the cell overpotentials and lowered the cell voltage. The lower fuel inlet temperature also affects the conversion rate in the fuel reforming process, leading to lower hydrogen production rate and then higher fuel utilization in SOFC, thus bringing an increase in concentration polarization in SOFC. The cell voltages were 0.772 V, 0.700 V and 0.647 V at 1223 K, 1173 K and 1123 K, respectively.

The inlet temperature therefore affected the power density and electrical efficiency. At 1123 K, the power density was $0.48 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, and the electrical efficiency was 59%. At 1173 K (base case), the power density was $0.65 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, and the electrical efficiency was 64%. At 1223 K, the power density was $0.77 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, and the electrical efficiency was 68%.

The temperature gradient across the reformer could not be decreased using a lower fuel inlet temperature because both the power density and the electrical efficiency also decreased with lower fuel inlet temperature. Therefore, the use of a lower inlet fuel temperature is not a practical solution for IIR-SOFC with R₄ reformer.

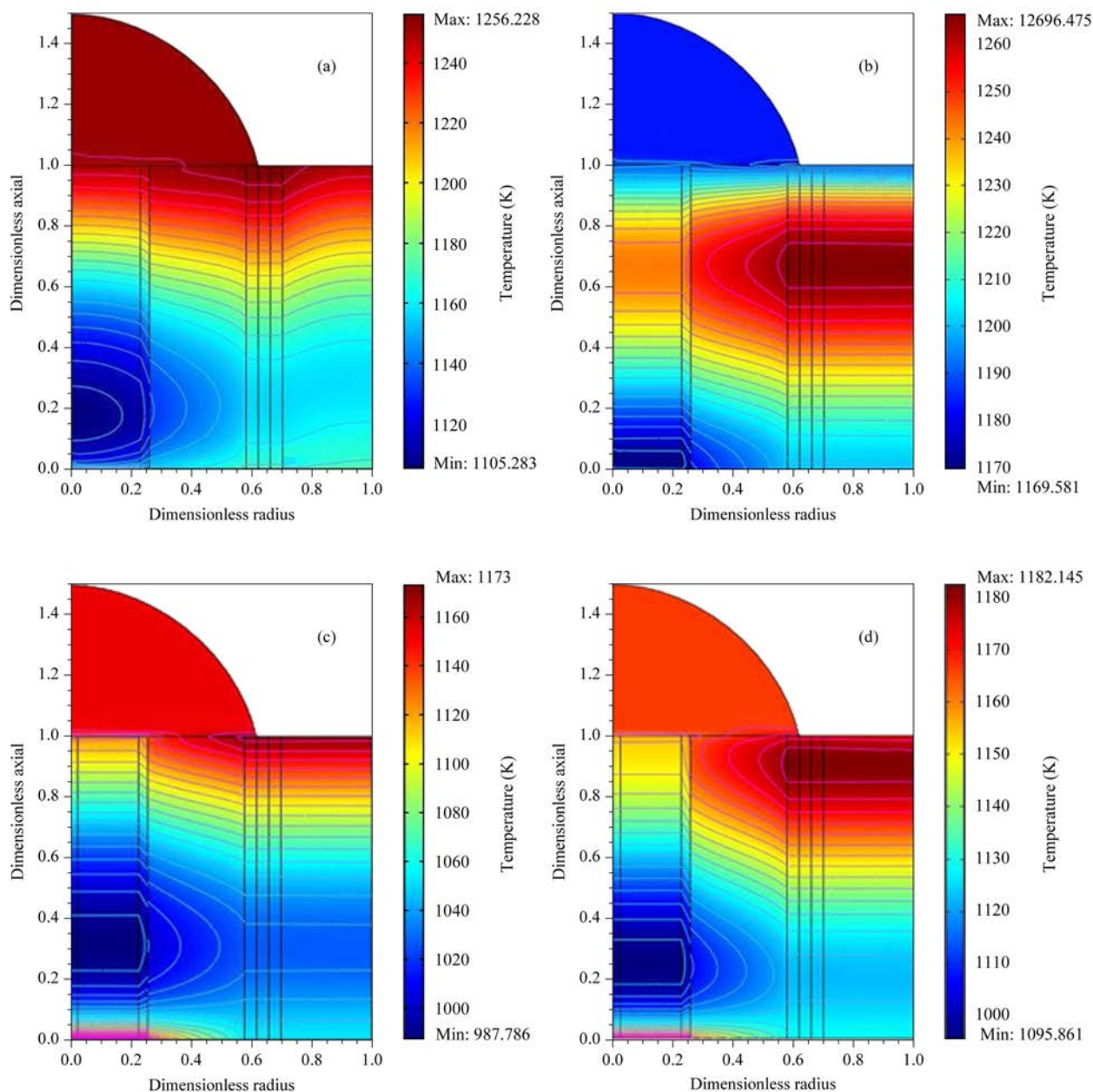


Figure 5. Temperature gradients in the reformer and fuel channel of IIR-SOFC following schematic diagrams in Figure 1: (a) packed bed, (b) coated wall, (c) annular and (d) annular-coated wall reformer (The model was coded in the COMSOL® program at constant temperature of 1173 K, pressure of 1 bar, S/C = 2, and co-flow pattern)

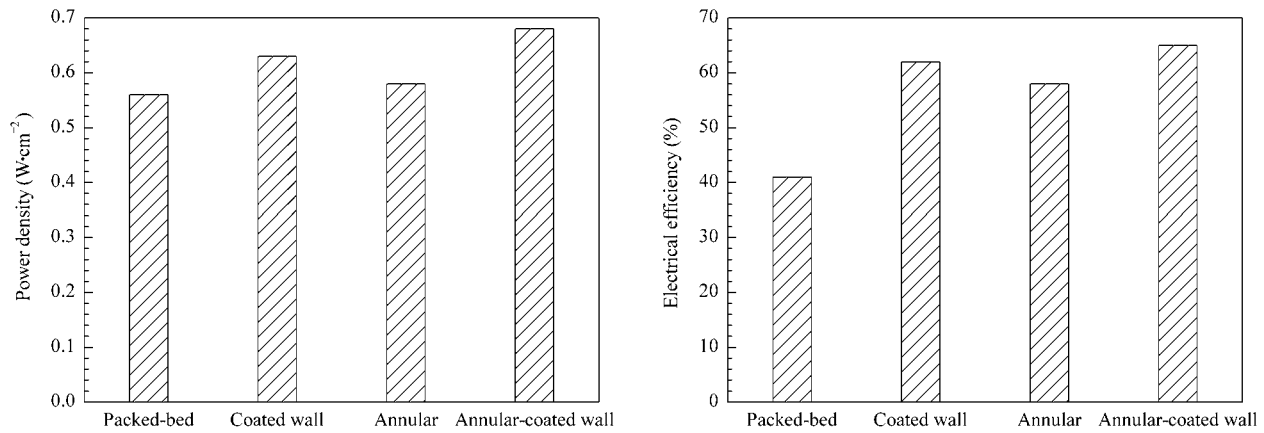


Figure 6. Comparison of power density and electrical efficiency between IIR-SOFC with packed-bed, coated wall reformer, annular and annular coated wall reformers operated under constant temperature of 1173 K, pressure of 1 bar, $S/C = 2$, and co-flow pattern

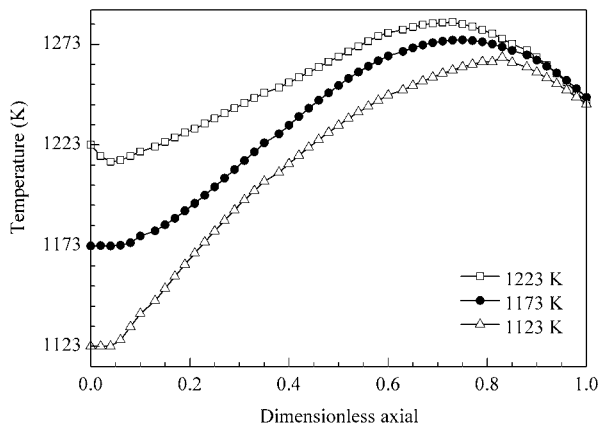


Figure 7. Effect of inlet fuel temperature on the temperature profile of reformer for IIR-SOFC with annular-coated wall reformer operated under constant pressure of 1 bar, $S/C = 2$, and co-flow pattern

4.3. Effect of operating pressure

The effects of operating pressure on the temperature gradient and cell performance were investigated. Figure 8 shows the influence of the operating pressure on the temperature profiles (between 1 bar and 10 bar) of IIR-SOFC with R_4 reformer when the operating temperature was maintained constantly at 1173 K and $S : C$ was 2.0. The drop in the temperature profile significantly decreased when operating under high pressure mode. This could be caused by the change in partial pressure of gas species involving the steam reforming and electrochemical reactions, since the reaction rate can be decreased by increasing the pressure. The influence of pressure on the gas diffusion is also a possible reason for the decrease in temperature drop.

The power density and electrical efficiency obtained from IIR-SOFC operated at 10 bar ($0.67 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ power density, 66% electrical efficiency) were also slightly higher than those operated at 1 bar ($0.65 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ power density, 64% electrical efficiency). Furthermore, higher open-circuit potential and

lower overpotentials were obtained when IIR-SOFC with R_4 reformer was operated under high pressure mode (10 bar), which in turns leads to higher cell voltages. The cell voltage increased to 0.783 V for the system operated at 10 bar pressure, while that was 0.700 V for the same system operated at 1 bar pressure. Therefore, increasing the operating pressure can not only reduce the temperature gradient across IIR-SOFC with R_4 reformer but also increase the cell performance.

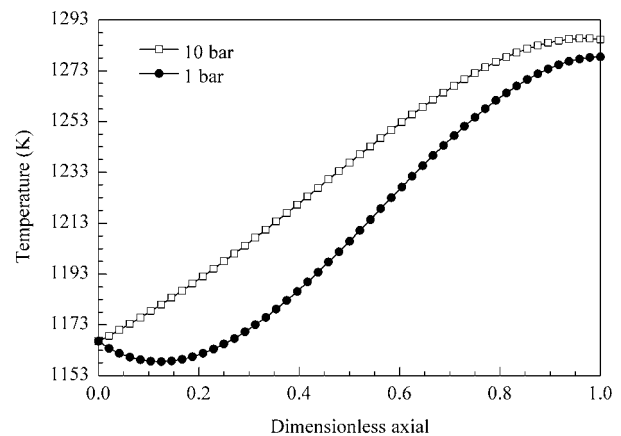


Figure 8. Effect of operating pressure on the temperature profile of reformer for IIR-SOFC with annular-coated wall which operated under constant temperature of 1173 K, $S/C = 2$, and co-flow pattern

4.4. Effect of steam to carbon ratio

The effects of inlet steam content on the temperature gradient along the system and on the system performance were investigated by varying the inlet steam to carbon ($S : C$) ratio from 2.0 to 4.0. Figure 9 shows the effect of inlet $S : C$ ratio on the temperature profile of IIR-SOFC with R_4 reformer. When $S : C$ was increased, the temperature gradient in the reformer, fuel and air channels decreased. This decrease could be due to the accumulated heat in the system since excess steam fed to the system could be further used in endothermic reactions in

the reformer. However, the use of a high inlet S : C ratio significantly reduced the electrical efficiency from 67% to 35% when S : C was 2.0 and 4.0, respectively. This was caused by fuel dilution.

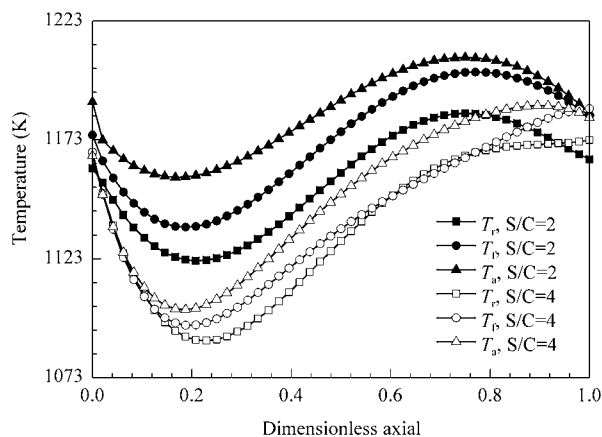


Figure 9. Effect of S : C ratio on temperature profile of IIR-SOFC with annular-coated wall reformer operated under constant temperature of 1173 K, pressure of 1 bar, and co-flow pattern

4.5. Effect of flow direction

The comparison of counter-flow pattern and co-flow pattern (shown in previous section) was done. Figure 10 shows the temperature profiles in the reformer, air and fuel channels of IIR-SOFC with R₄ reformer operated under a counter-flow pattern. By comparing the temperature gradients across the system for R₄ reformer under a co-flow pattern (Figure 4d), it can be seen that flow pattern significantly affected the temperature gradient. The temperature gradient at the entrance of the reformer over R₄ reformer with the counter-flow pattern was higher than that with the co-flow pattern. Under the counter-flow pattern, the significant temperature increase along the air flow channel could be due to the heat accumulation along SOFC. For the co-flow system, heat was firstly generated at

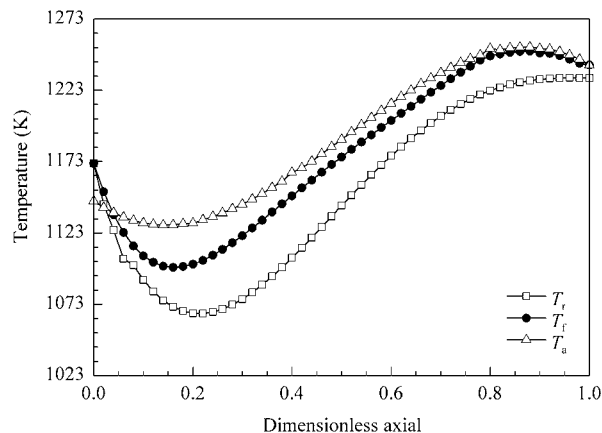


Figure 10. Temperature profiles of the reformer (T_r), fuel channels (T_f), and air channels (T_a) of IIR-SOFC with annular-coated wall reformer operated under counter-flow pattern

the end of the channel ($z = 1$) and then accumulated along the air and steam until reaching the entrance of reformer ($z = 0$); thus, the temperature gradient became smoother. The average temperature in IIR-SOFC with the co-flow pattern was higher than that with the counter-flow pattern, leading to a greater mean cell temperature and lower overpotential. The power density and electrical efficiency of R₄ reformer operated under a counter-flow pattern were $0.62 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ and 61%, respectively, which were lower than those ($0.62 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ and 68%) conducted under a co-flow pattern.

4.6. Effect of natural gas composition

The effect of natural gas composition on IIR-SOFC performance (temperature profile, power density and electrical efficiency) was investigated. Table 2 shows pure methane and three different compositions of natural gas that were used: the base case (North Sea source), raw and sale natural gases from the Gulf of Thailand.

Table 2. Composition of natural gas in base case, raw and sale natural gas from Thailand gulf

	Compositions (vol%)				
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂
The North Sea (base case)	86.72	8.10	2.03	0.44	—
Raw natural gas from Thailand gulf	67.39	9.33	5.15	2.22	14.26
Sale natural gas from Thailand gulf	72.31	7.24	2.19	0.93	14.70

The thermodynamic properties of these different compositions of natural gas were identified in terms of lower heating value (LHV) and thermal efficiency. The LHV value and thermal efficiency of fuel are shown in Figure 11. Although the base case had the highest LHV value, pure methane had the highest thermal efficiency.

Figure 12 shows the temperature gradients in the reformer, fuel and air channels of IIR-SOFC fuelled by natural gas from different sources. As shown in this figure, the composition of the natural gas significantly affected the temperature profile, i.e., IIR-SOFC fuelled by raw natural gas and sale natural gas showed smoother temperature gradients than those of base case and pure methane. There were also temperature drops at the inlet of the reactor channel in every category. Pure methane exhibited a temperature drop in the reactor channel from 1173 K to 1020 K, while the temperature dropped to 1070 K, 1071 K and 1098 K for base case, raw gas and sale gas, respectively. The average temperature for IIR-SOFC with R₄ reformer tube, which was fuelled by pure methane and the North Sea natural gas, was higher compared with those of raw and sale natural gases, likely because of the content of methane in the feedstocks. The higher content of methane in the base case resulted in a stronger endothermic steam reforming reaction at the entrance of the reformer section, which consequently resulted in a larger temperature drop over this area.

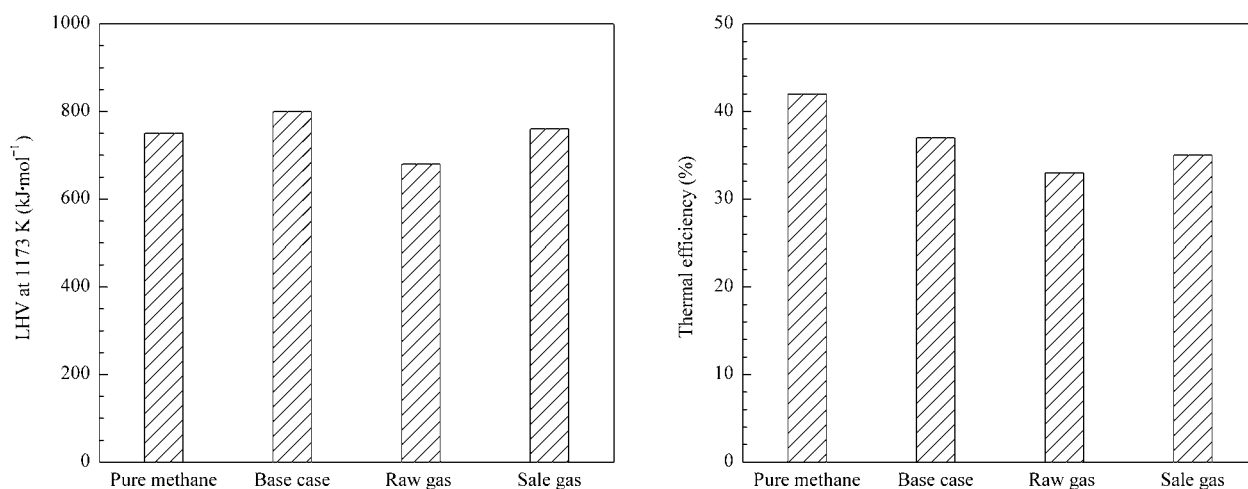


Figure 11. Thermal properties (LHV and thermal efficiency) of each fuel under isothermal condition (1173 K and 1 bar)

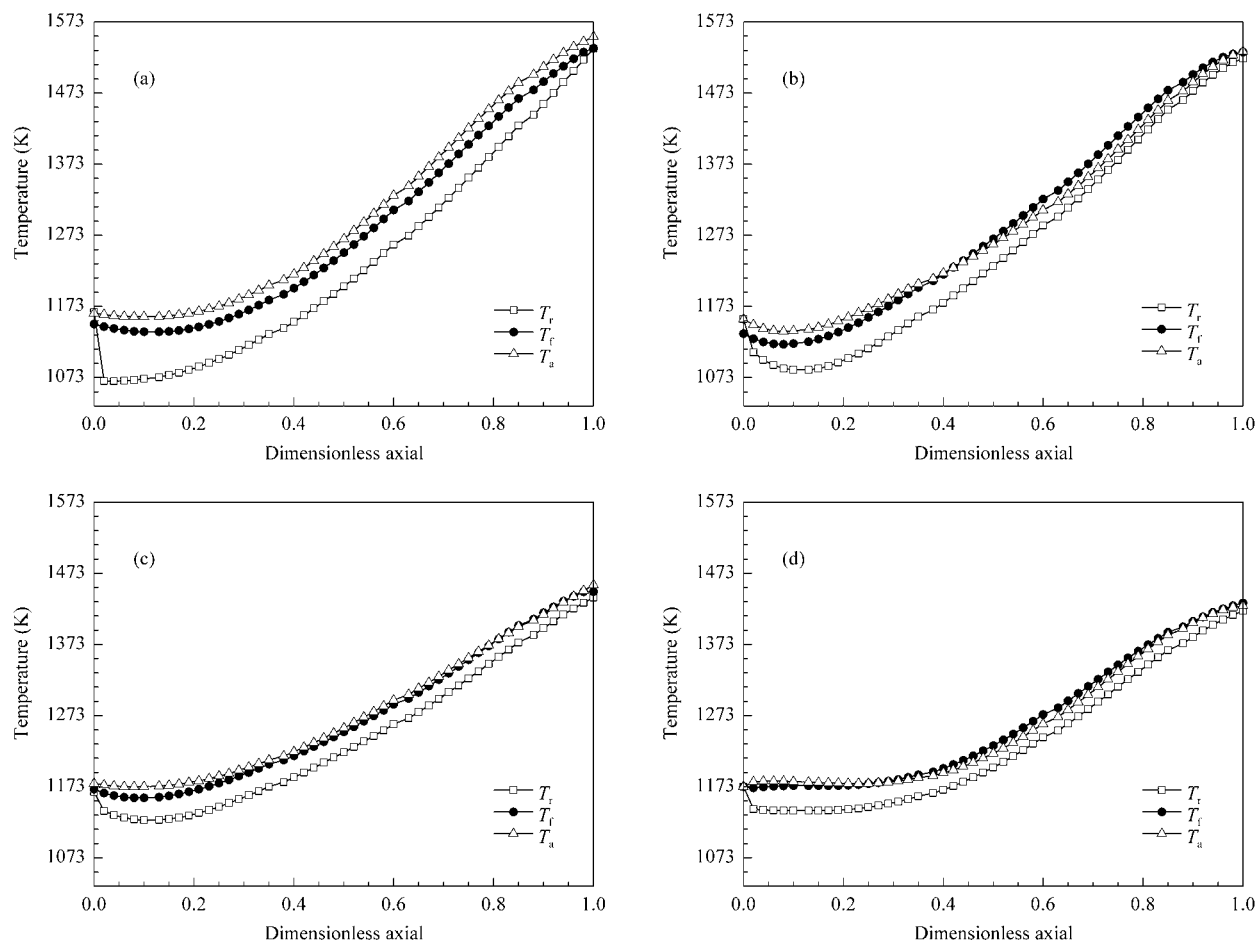


Figure 12. Effect of natural gas composition on temperature profile operated under co-flow pattern at 1173 K. (a) Pure methane, (b) Base case, (c) Raw natural gas from Gulf of Thailand, (d) Sale natural gas (raw natural gas after treated)

The natural gas composition also affects the electrical efficiency and power density. As shown in Figure 13, the power densities for pure methane, base case, raw natural gas and sale natural gas were $0.6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0.52 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0.45 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $0.48 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively. The electrical

efficiencies for pure methane, base case, raw natural gas and sale natural gas were 45%, 41%, 37% and 39%, respectively. Thus, the electrical efficiency and power density increased with the increasing methane content in the feedstocks.

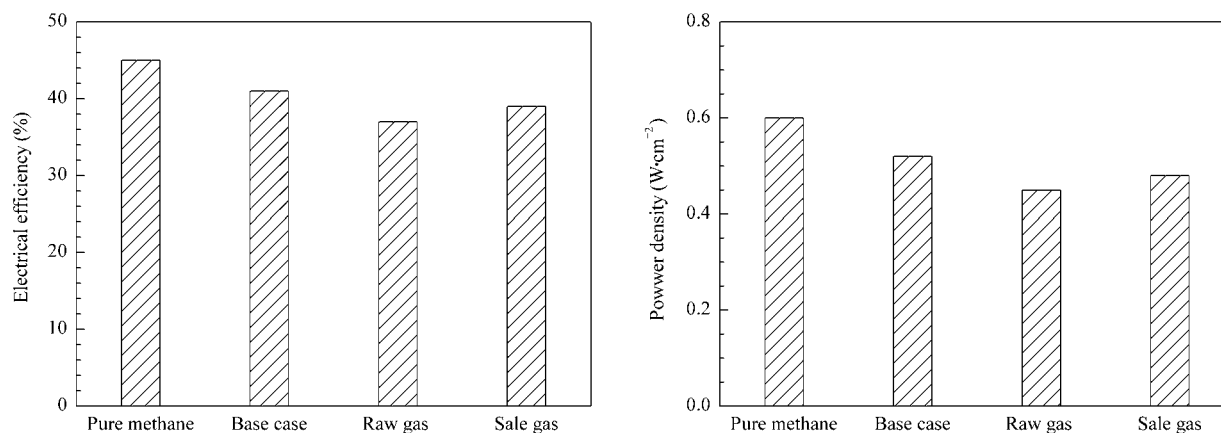


Figure 13. Electrical efficiency and power density achieved by IIR-SOFC fuelled by different composition of natural gas, required volumetric flow rate of each fuel operated at 1173 K, 1 bar and under co-flow pattern

5. Conclusions

The simulations of a IIR-SOFC fuelled by natural gas with a conventional R_1 reformer indicated that all the hydrocarbons in natural gas (i.e., methane, ethane, propane and butane) were rapidly consumed by the reformer. Hence, the temperature appeared to drop sharply at the entrance of the reformer, and this drop was mainly related to the mismatch between the rapid endothermic steam reforming reaction rate and the amount of heat supplied from the electrochemical reaction. On the other hand, IIR-SOFC with the internal R_2 , R_3 and R_4 reformers provided smoother natural gas conversion and a low temperature drop at the entrance of the internal reformer, which are more compatible to SOFC material. In addition, a significantly higher power density and electrical efficiency as well as lower pressure drop can be achieved, particularly in the case of IIR-SOFC with R_4 reformer.

A sensitivity analysis of selected parameters was then performed for IIR-SOFC with R_4 reformer. IIR-SOFC with a co-flow (of fuel and air) pattern provided a higher voltage and smoother temperature gradient along the system than that with a counter-flow pattern. The reduction of fuel inlet temperature resulted in a smoother temperature profile at the entrance of the reformer but also led to an increase in cell overpotentials and consequently reduced the cell voltage. Increasing the operating pressure resulted in an increased system efficiency and a reduced temperature drop at the entrance of the internal reformer. The use of a high inlet steam to carbon (S : C) ratio also reduced the temperature drops as well as the electrical efficiency.

Lastly, it was observed that the composition of natural gas also played an important role in the thermal and electrical performance of IIR-SOFC. Comparing natural gas from the North Sea to natural gas from Thailand (i.e., the raw gas from the Gulf of Thailand, and the sale natural gas after processing), Thai natural gas had lower methane content and provided a smoother temperature gradient along SOFC system but achieved a lower power density and electrical efficiency.

Acknowledgements

The author thanks the Thailand Research Fund (TRG 5680051) for supporting P. Kim-Lohsoontorn and this work.

Nomenclatures

A_{act}	Active surface area (m ²)
IIR-SOFC	Indirect internal reformer solid oxide fuel cell
k_p	Permeability
$D_{i,j}$	Binary diffusion flux (m ² ·s ⁻¹)
$D_{i,mix}$	Molecular diffusivity of component i in mixed gas (m ² ·s ⁻¹)
$D_{i,pmix}^e$	Effective diffusivity coefficient (m ² ·s ⁻¹)
$D_{i,pmix}$	Gas diffusion through porous media (m ² ·s ⁻¹)
$D_{i,ku}$	Knudsen diffusivity coefficient (m ² ·s ⁻¹)
Eff_{elec}	Electrical efficiency (%)
$Eff_{thermal}$	Thermal efficiency (%)
F	Faraday constant (9.6495 × 10 ⁴ C·mol ⁻¹)
J_0	Exchange current density (A·m ⁻²)
J_i	Current density (A·m ⁻²)
$LHV_{i,1173\text{ K}}$	Lower heating value of component i at 1173 K
M_i	Molecular weight of component i (g·mol ⁻¹)
n_i	Moles of component i (mol)
$\dot{n}$	Molar flow rate of the inlet gas
P_{SOFC}	Power density (J·s ⁻¹ ·m ⁻²)
p	Pressure (bar)
R	Universal gas constant (8.3145 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
R_{elec, H_2}	Conversion rate of H ₂
R_{elec, O_2}	Conversion rate of O ₂
R_{ohm}	Ohmic resistance per unit area (kΩ·m ⁻²)
T	Temperature (K)
y_i	Mole fraction of species i

Greeks letters

ε	Porosity
η_{act}	Activation loss (V)
η_{conc}	Concentration loss (V)
η_{ohm}	Ohmic loss (V)

- ρ Fluid phase density ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
 $\vec{\mu}$ Effective viscosity ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
 $\vec{v}$ Fluid velocity ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
 γ Special diffusion volume reported by Fuller et al. (1966) [26]

Subscripts and superscripts

- a Anode
 c Cathode
 H₂ Hydrogen
 H₂O Steam
 O₂ Oxygen
 CO Carbon monoxide
 CO₂ Carbon dioxide
 in Inlet fuel

References

- [1] Dicks A L. *J Power Sources*, 1996, 61: 113
- [2] Holladay J D, Hu J, King D L, Wang Y. *Catal Today*, 2009, 139: 244
- [3] Mogensen D, Grunwaldt J D, Hendriksen P V, Dam-Johansen K, Nielsen J U. *J Power Sources*, 2011, 196: 25
- [4] Takeguchi T, Kani Y, Yano T, Kikuchi R, Eguchi K, Tsujimoto K, Uchida Y, Ueno A, Omoshiki K, Aizawa M. *J Power Sources*, 2002, 112: 588
- [5] Zavarukhin S G, Kuvshinov G G. *Appl Catal A*, 2004, 272: 219
- [6] Machli M, Boudouris C, Gaab S, Find J, Lemonidou A A, Lercher J A. *Catal Today*, 2006, 112: 53
- [7] Xu J G, Froment G F. *AIChE J.* 1989, 35: 88
- [8] Abashar M E E, Alhumaizi K I, Adris A M. *Chem Eng Res Des*, 2003, 81: 251
- [9] Olivieri A, Veglio F. *Fuel Process Technol*, 2008, 89: 622
- [10] Schadel B T, Duisberg M, Deutschmann O. *Catal Today*, 2009, 142: 42
- [11] Simsek E, Avci A K, Ilsen Önsan Z. *Catal Today*, 2011, 178: 157
- [12] Fazeli A, Behnam M. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35: 9496
- [13] Karakaya M, Keskin S, Avci A K. *Appl Catal A*, 2012, 411: 114
- [14] Dokmaingam P, Irvine J T S, Assabumrungrat S, Charojrochkul S, Laosiripojana N. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35: 13271
- [15] Aguiar P, Chadwick D, Kershenbaum L. *Chem Eng Sci*, 2002, 57: 1665
- [16] Zahedi Nezhad M, Rowshanzamir S, Eikani M H. *Int J Hydrog Energy*, 2009, 34: 1292
- [17] Dokmaingam P, Assabumrungrat S, Soottitantawat A, Sramala I, Laosiripojana N. *Int J Hydrog Energy*, 2009, 34: 410
- [18] Karim A, Bravo J, Gorm D, Conant T, Datye A. *Catal Today*, 2005, 110: 86
- [19] Lee M T, Greif R, Grigoropoulos C P, Park H G, Hsu F K. *J Power Sources*, 2007, 166: 194
- [20] Aguiar P, Chadwick D, Kershenbaum L. *Chem Eng Res Des*, 2004, 82: 259
- [21] Kolb G. *Fuel Processing: for Fuel Cells*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008
- [22] Fukuhara C, Kamata Y, Igarashi A. *Appl Catal A*, 2005, 296: 100
- [23] Fukuhara C, Igarashi A. *Chem Eng Sci*, 2005, 60: 6824
- [24] Lawlor V, Griesser S, Buchinger G, Olabi A G, Cordiner S, Meissner D. *J Power Sources*, 2009, 193: 387
- [25] Mauri R. *J Eng Math*, 1998, 33: 103
- [26] Fuller E N, Schettle P D, Giddings J C. *Ind Eng Chem*, 1966, 58: 19
- [27] Zhu H Y, Colclasure A M, Kee R J, Lin Y B, Barnett S A. *J Power Sources*, 2006, 161: 413
- [28] Chan S H, Khor K A, Xia Z T. *J Power Sources*, 2001, 93: 130
- [29] Lin Y B, Zhan Z L, Barnett S A. *J Power Sources*, 2006, 158: 1313
- [30] Ni M, Leung D Y C, Leung M K H. *Energy Conv Manag*, 2009, 50: 268
- [31] Sanchez D, Chacartegui R, Munoz A, Sanchez T. *J Power Sources*, 2006, 160: 1074



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cejChemical
Engineering
Journal

Low-temperature preparation of BaCeO₃ through ultrasonic-assisted precipitation for application in solid oxide electrolysis cell

P. Kim-Lohsoontorn^{a,*}, C. Paichitra^a, S. Vorathamthongdee^a, P. Seeharaj^b

^a Department of Chemical Engineering, Mahidol University, Nakhon Pathom 73170, Thailand

^b Department of Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

HIGHLIGHTS

- Precipitation factors: agent, concentration, temperature, ultrasonic was studied.
- Synthesis using (NH₄)₂C₂O₄ as an agent could provide a single phase BaCeO₃.
- Ultrasonic during precipitation helps uniform size and shape of the particle.
- The BaCeO₃ from the sonication assisted route was tested under steam electrolysis.

ARTICLE INFO

Article history:

Available online xxxx

Keywords:

Solid oxide electrolysis cell
Proton conductor
Barium cerate
Precipitation
Sonochemical
Ultrasonic

ABSTRACT

Barium cerate (BaCeO₃) was synthesized using conventional precipitation and ultrasonic-assisted precipitation. The effect of precipitation parameters (precipitation precursor, precipitation agent, agent concentration and temperature) significantly affected %perovskite formation and crystallite size of the product. Precipitation with 1 M (NH₄)₂C₂O₄ induced the formation of a single-phase BaCeO₃ while precipitation with 5–20 M NaOH provided a mixed phase of BaCeO₃ and CeO₂. The %perovskite increased as increasing precipitation temperature; however, the crystallite size of the product also increased. Increasing ultrasonic intensity (30 and 150 W cm⁻²) during precipitation was found to increase the %perovskite and to reduce crystallite size. The precipitation with 1 M (NH₄)₂C₂O₄ agent, using ultrasonic intensity at 150 W cm⁻², provided single phase BaCeO₃ with crystallite size of 18.4 nm after calcination at 900 °C for 4 h. The electrochemical performance of the BaCeO₃ cell under steam electrolysis condition (controlled voltage from OCV to 1.5 V; 20% H₂O, 40% H₂, and 40% N₂) was measured (600–800 °C) and the activation energy of conduction was calculated to be 0.78 eV.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The H₂ energy system appears to be an effective way for better environment and sustainability [1,2]. Most of the H₂ is currently produced from hydrocarbon fuels [3–6]; however, it results in the CO₂ emission and consumes valuable hydrocarbon fuel resources. An alternative method to produce H₂ is via the steam electrolysis (H₂O → H₂ + 0.5O₂). If the electricity required for this process is derived from renewable energy sources, this represents a low (or zero) carbon route to H₂ production. Solid oxide electrolysis cell (SOEC) has gained much interest for H₂ production via steam electrolysis application. Conventional SOECs are composed of an oxide-ion conducting electrolyte such as stabilised zirconia or doped ceria [7–9]. Comparing to the oxygen-ion (O²⁻), a proton

(H⁺) exhibits much smaller ionic radius, the mobility is therefore relatively higher, leading to higher conductivity and cell performance [10]. Moreover, proton-conducting SOEC offers pure H₂ at the cathode while H₂ diluted with unreacted steam are produced at the cathode of oxygen-ion conducting SOEC [11].

Therefore, proton-conducting electrolyte based perovskite-type has gained much attention for an application in solid oxide electrolysis cell. Among the proton conducting electrolytes, BaCeO₃-based electrolyte can exhibit relatively high conductivity (0.04 S cm⁻¹ at 600 °C) [12]. Conventional solid state reaction of oxide materials (BaCO₃ + CeO₂ → BaCeO₃ + CO₂) has been widely used for synthesis of BaCeO₃. However, it is rather difficult to control homogeneous composition by this method. The method requires repeated cycles of mixing and heat treatments at elevated temperature. Prolonged calcination at high temperature above 1100 °C results in a powder having large crystallite size with non-uniform size and shape. Sintering temperature as high as

* Corresponding author. Tel.: +66 28892138x6101/2; fax: +66 28892138x6129.

E-mail address: pattaraporn.kim@mahidol.ac.th (P. Kim-Lohsoontorn).

1500–1700 °C must typically be used to obtain relative density >90% when using powder synthesized from solid state reaction [13,14]. The evaporation of BaO was also reported to occur at temperature above 1550 °C [15]. This leads to low performance in SOECs fabricated from this initial powder. The wet chemical methods can provide mixing of individual component at atomic level and also reduce the diffusion distance, leading to synthesized product with nano crystallite at lower temperature when compared to the solid state reaction [16]. Therefore, different routes to nano-BaCeO₃ synthesis have been proposed such as sol–gel [17,18], hydro or solvent thermal synthesis, combustion [19], and precipitation [20–23,26].

Homogeneous precipitation is a promising wet chemical method. However, one disadvantage of this method is that it is difficult to control product particle size and the size distribution. The ultrasonic irradiation results an acoustic cavitation which is a repeated cycle of the formation, growth, and implosive collapse of the bubbles. During the cavitation, bubble collapse causes high pressure pulse, intense local heat and extreme cooling rate, leading to an intense micromixing. This can promote many chemical reactions [20,21]. Therefore, precipitation with ultrasonic is of interest. Preparation of BaCeO₃ using co-precipitation has been reported using salts of oxalic [22–25], and best to our knowledge, there is no report on the use of ultrasonic during precipitation for BaCeO₃ synthesis. There is also no report on precipitation using chloride-based precursors with hydroxide agent for BaCeO₃ synthesis.

In this study, BaCeO₃ was synthesized using conventional precipitation and ultrasonic-assisted precipitation. The effect of precipitation parameters (precipitation precursor, precipitation agent, agent concentration, and temperature) has been studied in conventional route. After that, ultrasonic was used during precipitation in ultrasonic-assisted precipitation route. The effect of ultrasonic intensity was investigated. An SOEC was fabricated from synthesized powders. The electrochemical performance of the cell fabricated from the synthesized powder was investigated under steam electrolysis mode.

2. Experimental

2.1. Synthesis of BaCeO₃

A precursor solution of CeCl₃·7H₂O, BaCl₂·2H₂O, and Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma–Aldrich, 99.9% purity) was prepared for 1 M and 50 ml. A proper ratio of BaCl₂·2H₂O was reacted with HNO₃ to form Ba(NO₃)₂. NaOH and (NH₄)₂C₂O₄ (Sigma–Aldrich) were used as precipitation agents. A 100 ml solution of NaOH was prepared at 10–20 M, while that of (NH₄)₂C₂O₄ was prepared at 1 M. The precursor was added drop wise to the precipitation agent such that the concentrated agent could be stirred to avoid self-precipitation. The precursor feed rate was 0.5 ml min^{−1}. The solution was stirred using magnetic stirrer at 120 rpm. The reaction was allowed to proceed for 30 min after completing addition of the precursor at controlled precipitation temperature (25–90 °C). For the ultrasonic-assisted precipitation route, the effect of ultrasonic intensity was studied. For low intensity ultrasonic experiment, the solution beaker was placed in an ultrasonic bath (Ultrasonik, Dentsply NeyTech, USA) which provided ultrasonic intensity at 30 W cm^{−2}. For high intensity ultrasonic experiment (intensity: 150 W cm^{−2}), the irradiation occurred through the direct immersion of a high-intensity ultrasonic probe (Tihorn, Sonic and Material Inc., USA) into the reaction solution. After completing the precipitation, the products were separated, washed with DI water until the washings were neutral, and dried at 110 °C for 24 h. The samples were collected as precipitated and also after calcination at 900 °C for 5 h.

2.2. Characterization

The crystalline structure was determined using an XRD (Bruker D8 Advance). The average crystallite size (*d*) of the sample was estimated using the Debye–Scherrer equation:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta_{FWHM} \cos(\theta)}$$

where λ is the wavelength, θ is diffraction angle, and β_{FWHM} is the full-width for the half-maximum (FWHM) intensity peak of the sample.

The percentage of the perovskite phase was determined by measuring the major XRD peak intensity using the following equation:

$$\% \text{Perovskite} = \left(\frac{I_{\text{perovskite}}}{I_{\text{perovskite}} + I_{\text{BaCO}_3} + I_{\text{CeO}_2}} \right) \times 100$$

The thermal gravimetric analysis (TGA) study was performed using a thermal analyser (Perkin Elmer).

Microstructural image of the sample were taken using transmission electron microscope (TEM), TECNAI 20, Philips.

2.3. Cell fabrication

An electrolyte supported cell was fabricated. Synthesized BaCeO₃ was pressed at 1 metric ton for 2 min followed by sintering at 1500 °C for 10 h to produce an electrolyte pellet with a diameter of ~25.0 mm and a thickness of ~2.5 mm. To prepare electrodes, silver conductive paste (Sigma–Aldrich) was coated on both sides of the electrolyte pellet followed by firing at 900 °C for 2 h, giving an electrode layer with an area of 0.785 cm² and a thickness of ~30 μm.

2.4. Performance measurement

Single cell polarisation curves were generated using linear sweep current techniques. A potentiostat (Metrohm Autolab, Netherlands) was used to control the voltage between open circuit voltage (OCV) and 1.5 V with a scan rate of 20 mV/s. Platinum wire was attached to the cell for electrical connection. The cell was placed in the cell holder and the cell ridge was sealed using glass sealant (Ultra-Temp 516, Aramco, USA) to separate the gas environment of the two electrode chambers. A vertical furnace (Chavachot, Thailand) was used to control the temperature of the rig. The test system allowed variable gas compositions of steam, H₂, and N₂ to be introduced to the electrode. A carrier gas was N₂ to control the steam ratio in the gas compositions. After passing through the flow controllers, the H₂/N₂ line passes through the humidifier, which is a bubble column situated inside a thermocirculator bath, to saturate the gas with water.

The value of activation energy (*E_a*) of conductivity was calculated using Arrhenius equation:

$$\sigma T = A \cdot \exp[-E_a/RT]$$

where σ is ionic conductivity (S cm^{−1}), *T* is absolute temperature (K), *R* is gas constant 8.314 J K^{−1} mol^{−1}, and *E_a* is activation energy (J mol^{−1}).

3. Results and discussion

3.1. Conventional precipitation: effect of precipitation agent, agent concentration and precipitation temperature

Figs. 1 and 2 illustrate the XRD patterns of product as precipitated and after calcination at 900 °C, respectively. The product

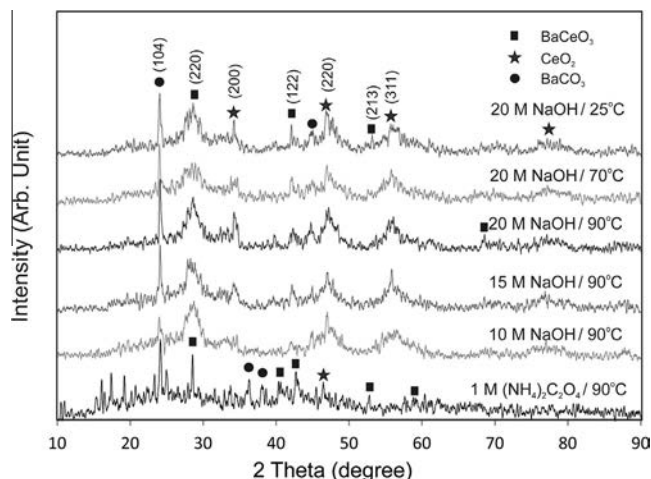


Fig. 1. XRD patterns of as-precipitated product, synthesized using different precipitation agent (NaOH, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) and temperature (25–90 °C) in conventional route.

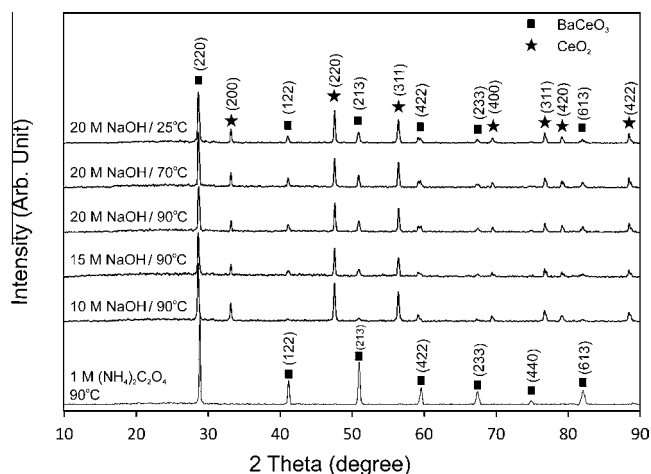


Fig. 2. XRD patterns of the product after calcination at 900 °C for 4 h, synthesized using different precipitation agent (NaOH, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) and temperature (25–90 °C) in conventional route.

was synthesized using different conditions (precipitation agent, agent concentration, and temperature). As shown in Fig. 1, before calcination, the precipitation products in all conditions were composed of mixed phases of BaCeO_3 , BaCO_3 , and CeO_2 with different compositions depending on precipitation parameters. After calcination at 900 °C for 4 h, the intensity and the sharpness of the XRD peaks increased significantly, suggesting a higher crystallinity for the products (Fig. 2). Chemical precipitation using highly concentrated NaOH was previously found to significantly affect the morphology of the precipitation product and provides nano-scale CeO_2 [26]. In this study, highly concentrated NaOH (10–20 M) was therefore used. However, when NaOH was used as a precipitation agent, a single phase BaCeO_3 could not be synthesized. The product was a light-yellow powder. The XRD patterns showed that the product was a mixture of BaCeO_3 and CeO_2 . The patterns showed CeO_2 with a cubic structure, corresponding to main peaks at (200), (213), (400), (311), (420), and (422) planes (ref. JCPDS card No. 34-394). Although NaOH concentration was increased from 10 to 20 M (constant precipitation temperature at 90 °C), the product was still a mixture of BaCeO_3 and CeO_2 . It should be noted that in the case of NaOH agent, unwanted phase such as BaO was not detected. A single phase BaCeO_3 (100% perovskite)

could be synthesized using 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ as a precipitation agent. A white powder was obtained. The XRD patterns showed BaCeO_3 with an orthorhombic structure, corresponding to main peaks at (220), (122), (213), (422), (233), (440) and (613) planes (ref. JCPDS card No. 22-0074).

The average crystallite size of the sample was calculated using Debye–Scherrer equation, performing on the main diffraction peaks. The percentage of the perovskite phase was also determined by measuring the major XRD peak intensity. The calculated average crystallite size and %perovskite of the BaCeO_3 synthesised using different synthesis conditions is presented in Table 1. In this study, we aimed to obtain high %perovskite and small crystallite size of BaCeO_3 . As increasing NaOH concentration from 10 to 20 M, the %perovskite after calcination increased from 37.3% to 62.5% but the crystallite size also increased from 20.9 to 34.2 nm. Hydroxyl ions (OH^-) involving in the precipitation in alkaline solutions should be important factors for the product formation. Because the dispersive forces and electrostatic interactions of the ions are important factors that control the crystal formation, increasing the OH^- concentration might lead to different charge conditions which relate to the product formation [27]. Using $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ as precipitation agent provided high %perovskite formation. The product contained 30.6% perovskite before calcination. After calcination at 900 °C for 4 h, 100% perovskite was obtained with the crystallite sized of 29.8 nm.

The effect of precipitation temperature was also investigated. The precipitation temperature was varied from 25 to 90 °C when 20 M NaOH was used as precipitation agent. As decreasing precipitation temperature, the crystallite size of product decreased from 34.2 to 23.9 nm (after calcination). However, the %perovskite of the product also decreased from 62.5% to 50.6% (shown in Fig. 2 and Table 1). This indicates that precipitation temperature also an important factor for product purity, corresponding to the work of Almeida de Oliveira et al. [28]. It was reported that in the experiment of precipitation with mixed oxalate agent, when temperature increases from 25 to 70 °C, the CeO_2 impurity phase in the precipitate considerably decreases [28].

3.2. Ultrasonic-assisted precipitation: effect of ultrasonic intensity

A comparison of products from different precipitation routes was performed (conventional route and ultrasonic-assisted precipitation route). Fig. 3 shows the XRD patterns of the product as precipitated and Fig. 4 shows the XRD pattern of the product after calcination at 900 °C for 4 h. The XRD peaks for the crystal planes synthesized using the ultrasonic-assisted route matched those of the crystal planes synthesized using the conventional route (Figs. 1 and 2). Therefore, no significant difference was apparent with respect to the type of crystalline phase in the product prepared from both methods. When using the ultrasonic assisted route, a relatively smaller particle size of the product could be obtained comparing to conventional precipitation. In Fig. 4, relatively higher intensity and sharper peaks were clearly seen when high intensity ultrasonic (150 W cm^{-2}) was applied, comparing to low intensity ultrasonic (30 W cm^{-2}). As shown in Table 1, when $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ was used as precipitating agent, the product after calcination exhibited an average crystallite size of 27.5 nm and 18.4 nm for low intensity and high intensity ultrasonic route, respectively (conventional route: 29.8 nm). For NaOH route, the use of ultrasonic during precipitation affected both crystallite size and %perovskite of the products. As shown in Table 1, when 20 M NaOH was used as precipitating agent, the product after calcination exhibited %perovskite of 65.7% and 74.9% for low intensity and high intensity ultrasonic route, respectively (conventional route: 62.5%). It is unclear how ultrasonic could help increase the %perovskite of BaCeO_3 . However, it is likely that during ultrasonic irradiation

Table 1
Calculated %perovskite and crystallite size of product synthesized using different conditions (route: conventional/ultrasonic assisted; precipitating agent: NaOH/(NH₄)₂C₂O₄; precipitating concentration: 1–20 M; precipitating temperature: 25–90 °C; calcination condition).

Route		Precursor	Precipitation agent	Precipitation concentration	Temperature (°C)	%perovskite		Crystal size (nm)	
						As precipitated	After calcination	As precipitated	After calcination
Conventional		Chloride base	NaOH	20	25	26.6	50.6	6.4	23.9
				20	70	26.7	52.8	7.6	28.7
				20	90	31.9	62.5	8.2	34.2
				15	90	29.1	37.4	7.7	23.7
				10	90	28.8	37.3	7.1	20.9
		Nitrate base	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	1	90	30.6	100	18.7	29.8
Ultrasonic assisted	Low intensity	Chloride base	NaOH	20	90	23.5	65.7	4.9	27.1
		Nitrate base	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	1	90	17.9	100	7.6	27.5
	High intensity	Chloride base	NaOH	20	90	49.6	74.9	4.2	15.2
		Nitrate base	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	1	90	45.9	100	6.3	18.4

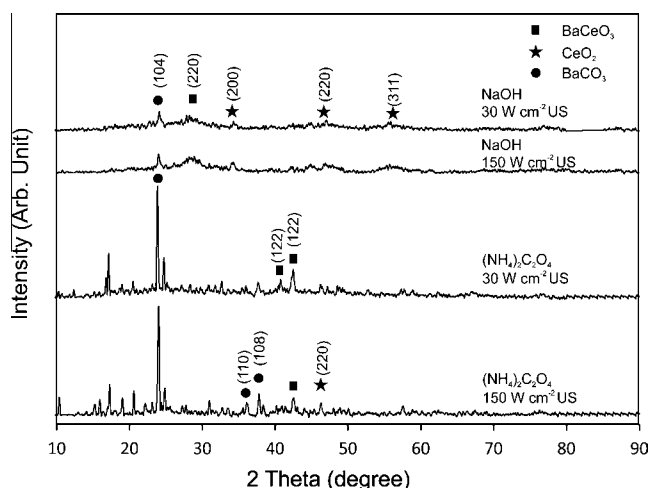


Fig. 3. XRD patterns of the product as precipitated, synthesized using sonication assisted route (precipitation agent: NaOH and (NH₄)₂C₂O₄; and temperature of 90 °C).

the particles are able to move rapidly due to turbulent flow and the shockwave generated by homogeneous cavitation [29]. This can lead to increased kinetic and the product formation.

The TEM image of BaCeO₃ prepared using conventional precipitation (Fig. 5(a)) and ultrasonic-assisted precipitation (Fig. 5(b)) is shown in Fig. 5 when (NH₄)₂C₂O₄ was used as precipitation agent and calcination was at 900 °C for 4 h. It can be seen that the sample prepared from conventional precipitation without ultrasonic was in irregular shape with a large particle size and size distribution. There was an extent of particle aggregation from conventional precipitation while the sample from ultrasonic-assisted precipitation (150 W cm⁻²) was in spherical shape with an average size less than 50 nm. The particle was relatively more even. The results indicated that ultrasonic during precipitation could help the powder disperse more uniformly. This corresponds to the works of other material synthesis such as Li-based cathode [29,30]. The effect of ultrasonic on BaCeO₃ precipitation has not been previously investigated. Yi et al. reported that ultrasonic irradiation not only make the solid powder disperse more uniformly in the solution but also efficiently restrain the agglomeration of solid powders [30].

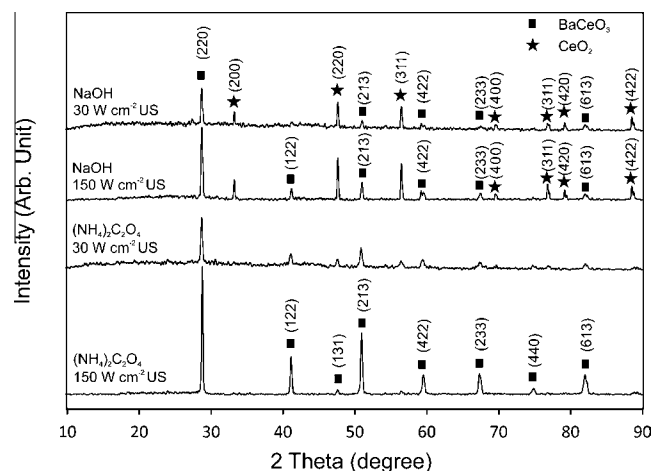


Fig. 4. XRD patterns of the product after calcination 900 °C for 4 h, synthesized using ultrasonic-assisted precipitation route with different ultrasonic intensity and precipitation agent.

After the precipitation and drying process, the thermal decomposition of uncalcined powder was observed using TGA. Fig. 6 shows the first stage of weight loss between 80 and 230 °C, relating to the rapid evaporation of adsorbed and structure water from the precipitated. The second weight loss occurred at 400–800 °C, relating to the decomposition of BaCO₃. The phases of BaCO₃, BaO, and CeO₂ were reported to form after heating over 300 °C and BaCeO₃ started to form the crystalline perovskite phase at about 600 °C where most other elements were decomposed [31]. The third distinct weight loss occurred at 900 °C. This can attributed to the chemical reaction between precipitated precursors and removal of carbon and nitrogen oxide. The calcination temperature was significantly lower, compared to conventional solid state reaction method (1097–1591 °C) [32]. The total weight loss of the BaCeO₃ synthesized using (NH₄)₂C₂O₄ as a precipitation agent was 45.6% in conventional route and 46.6% in ultrasonic-assisted route. The use of NaOH as a precipitation agent caused a lower weight loss in products. The total weight loss of the BaCeO₃ synthesized using NaOH as precipitating agent was 15.8% in conventional route and 17.3% in ultrasonic-assisted route. Associating weight loss in the products with any particular mechanism is difficult without further

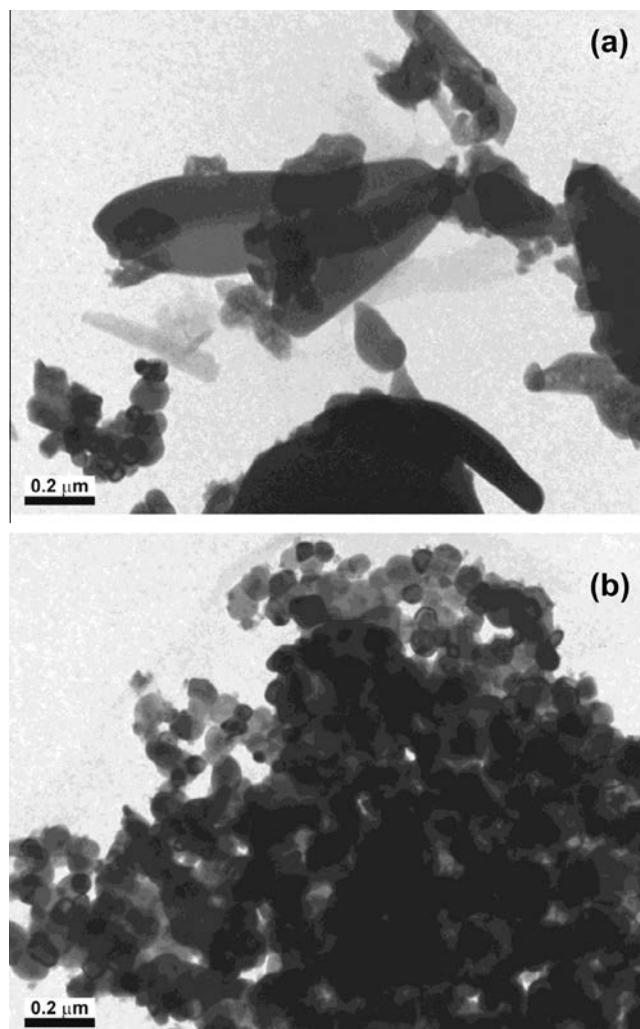


Fig. 5. TEM image of BaCeO₃ prepared from (a) conventional precipitation and (b) ultrasonic-assisted precipitation.

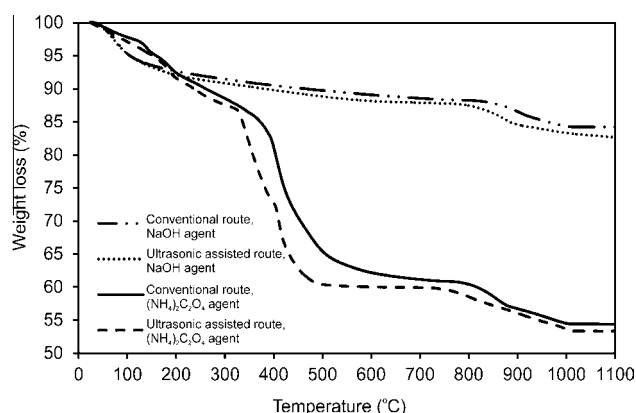


Fig. 6. TGA spectrum of product as precipitated, prepared using different route.

study. However, the difference in the measured total weight loss from the theoretical weight loss (47.2%) in NaOH route was due to the mixed phases of BaCeO₃ and CeO₂ in the product. The total weight loss in NaOH route was larger in ultrasonic-assisted precipitation route when comparing to conventional route, corresponding to %perovskite which was relatively higher in

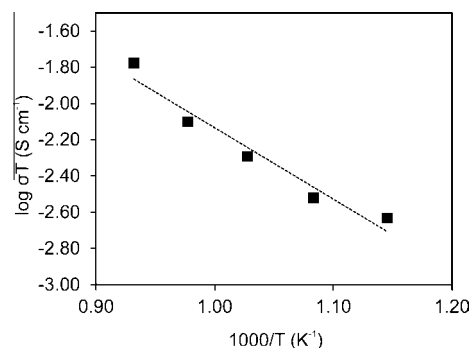


Fig. 7. Temperature dependences of electrical conductivity for BaCeO₃ synthesized using ultrasonic-assisted precipitation.

ultrasonic-assisted precipitation when comparing to conventional route. The TGA results and %perovskite formation was corresponding. In (NH₄)₂C₂O₄ route, total weight loss in ultrasonic-assisted precipitation and in conventional route was comparable, corresponding to theoretical weight loss and 100% perovskite formation.

3.3. Electrochemical performance measurement

The BaCeO₃ powder synthesized using 1 M (NH₄)₂C₂O₄ with high intensity ultrasonic-assisted precipitation was fabricated into a single cell. This condition of synthesis was used because the condition provided single phase BaCeO₃ as reported in Section 3.2. The cell was tested under steam electrolysis condition. The gas mixture of 20% H₂O, 40% H₂, and 40% N₂ was introduced to the anode chamber and N₂-flushing gas was introduced into the cathode chamber. The operating temperature was varied in a range of 600–800 °C. Temperature dependences of electrical conductivity for BaCeO₃ synthesized using ultrasonic-assisted precipitation is presented in Fig. 7. The conductivity of the cell increased from $2.67 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ at 600 °C to $1.56 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at 800 °C. The activation energy of conduction was 0.78 eV (75 kJ mol⁻¹). The conductivity was relatively low, compared to doped BaCeO₃ [12]. The doping with different donor or acceptor impurities such as trivalent elements which exhibit a larger ionic radius will generate oxygen vacancy and can help increase conductivity. However, the appearance of proton conductivity in pure BaCeO₃ can be represented as a result of defect structure, exposed to humidified atmosphere. The humidified atmosphere results the dissociative water adsorption and appearance of a significant amount of proton defects in the perovskite. When proton conductor is exposed to steam, oxygen vacancy is filled with hydroxyl group (OH⁻) and this means protons are incorporated into the perovskite structure.

4. Conclusion

Precipitation parameters (precipitation precursor, precipitation agent, agent concentration and temperature) significantly affected %perovskite and crystallite size of the BaCeO₃. Synthesis using (NH₄)₂C₂O₄ as a precipitation agent could provide a single phase of BaCeO₃ while using NaOH as an agent provided a mixed phase of BaCeO₃ and CeO₂. Increasing precipitation agent concentration and temperature increased %perovskite and crystallite size of the product. The use of ultrasonic during precipitation helped uniform particle size and shape distribution. The %perovskite also increased when ultrasonic was used during precipitation, likely due to increased kinetic as a result of turbulent flow and shock wave created by homogeneous cavitation. The BaCeO₃ prepared through high intensity ultrasonic assisted precipitation using (NH₄)₂C₂O₄ as an agent could be formed with TEM crystallite size <50 nm.

The cell fabricated from the material exhibited activation energy of conduction at 0.78 eV under steam electrolysis condition.

Acknowledgement

Acknowledgement is made to Thailand Research Fund (TRF) for support of this research under grant TRG5680051.

References

- [1] M. Ball, M. Wietschel, The future of hydrogen – opportunities and challenges, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 615–627.
- [2] D. Ibrahim, Green methods for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 1954–1971.
- [3] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, Kinetic dependencies and reaction pathways in hydrocarbon and oxyhydrocarbon conversions catalysed by ceria-based materials, *Appl. Catal. B* 82 (2008) 103–113.
- [4] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria, *J. Power Sources* 158 (2006) 1348–1357.
- [5] S.-H. Yoon, I.-Y. Kang, J.-M. Bae, Suppression of ethylene-induced carbon deposition in diesel autothermal reforming, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 1844–1851.
- [6] G.-J. Bae, J.-M. Bae, P. Kim-Lohsoontorn, J.-H. Jeong, Performance of an SOFC coupled with an n-C₄H₁₀ autothermal reformer: carbon deposition by ATR reformate and development of anode structure, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 12346–12358.
- [7] P. Kim-Lohsoontorn, N. Laosiripojana, J.-M. Bae, Performance of solid oxide electrolysis cell having bi-layered electrolyte during steam electrolysis and carbon dioxide electrolysis, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) S223–S228.
- [8] M.A. Laguna-Bercero, V.M. Orera, Micro-spectroscopic study of the degradation of Scandia and ceria stabilized zirconia electrolytes in solid oxide electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 13051–13058.
- [9] P. Kim-Lohsoontorn, D.J.L. Brett, N. Laosiripojana, Y.-M. Kim, J.-M. Bae, Performance of solid oxide electrolysis cells based on composite La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} – yttria stabilized zirconia and Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxygen electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 3958–3966.
- [10] Y. Liu, R. Ran, S. Li, Y. Jiao, M.O. Tade, Z. Shao, Significant performance enhancement of yttrium-doped barium cerate proton conductor as electrolyte for solid oxide fuel cells through a Pd ingress–egress approach, *J. Power Sources* 257 (2014) 308–318.
- [11] M.A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: a review, *J. Power Sources* 203 (2012) 4–16.
- [12] N.Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier Science, Netherlands, 1995. pp. 103–107.
- [13] D. Shima, S.M. Haile, The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinia-doped barium cerate, *Solid State Ionics* 97 (2007) 443–455.
- [14] J. Tong, D. Clark, L. Bernau, A. Subramanian, R. O'Hayre, Proton-conducting yttrium-doped barium cerate ceramics synthesized by a cost-effective solid-state reactive sintering method, *Solid State Ionics* 181 (2010) 1486–1498.
- [15] K.H. Ryu, S.M. Haile, Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃–BaZrO₃ solid solutions, *Solid State Ionics* 125 (1999) 355–367.
- [16] S.B. Reddy, K.R. Rao, M.S.R. Rao, Nanocrystalline barium zirconate titanate synthesized at low temperature by an aqueous co-precipitation technique, *Scripta Mater.* 57 (2007) 591–594.
- [17] E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licocchia, E. Traversa, Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0.8–x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3–δ} protonic conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs), *Solid State Ionics* 179 (2008) 558–564.
- [18] G.N. Glavee, R.D. Hunt, M. Paranthaman, Low temperature preparation of BaCeO₃ and Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ thin films using sol–gel processing techniques, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 817–825.
- [19] N. Nasani, P.A.N. Dias, J.A. Saraiva, D.P. Fagg, Synthesis and conductivity of Ba(Ce, Zr, Y)O_{3–δ} electrolytes for PCFCs by new nitrate-free combustion method, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 8461–8470.
- [20] M. Xu, Y.-N. Lu, Y.-F. Liu, S.-Z. Shi, T.-S. Qian, D.-Y. Lu, Sonochemical synthesis of monosized spherical BaTiO₃ particles, *Powder. Technol.* 161 (2006) 185–189.
- [21] H. Wang, Y.-N. Lu, J.-J. Zhu, H.-Y. Chen, Sonochemical fabrication and characterization of stibnite nanorods, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 6404–6411.
- [22] A.V. Orlov, O.A. Shlyakhtin, A.L. Vinokurov, A.V. Knotko, Y.D. Tretyakov, Preparation and properties of fine BaCeO₃ powders for low-temperature sintering, *Inorg. Mater.* 41 (2005) 1194–1200.
- [23] S.D. Flint, R.C.T. Slade, Comparison of calcium-doped barium cerate solid electrolytes prepared by different routes, *Solid State Ionics* 77 (1995) 215–221.
- [24] R. Kofenstein, L. Jager, S.G. Ebbinghaus, Sintering of a fine-grained BaCeO₃ powder obtained from a co-precipitation method, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 6521–6527.
- [25] F. Chen, P. Wang, O.T. Sorensen, G. Meng, D. Peng, Preparation of Nd-doped BaCeO₃ proton-conducting ceramics by homogeneous oxalate coprecipitation, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1533–1539.
- [26] P. Kim-Lohsoontorn, V. Tiyaopongpattana, N. Asarasri, P. Seeharaj, N. Laosiripojana, Preparation of CeO₂ nano rod through a sonication-assisted precipitation, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* (2014) 1–9, <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.12264>.
- [27] J. Subrt, V. Stengl, S. Bakardjieva, L. Szatmary, Synthesis of spherical metal oxide particles using homogeneous precipitation of aqueous solutions of metal sulfates with urea, *Powder Technol.* 169 (2006) 33–40.
- [28] A.P. Almeida de Oliveira, J. Hafsaoui, J.-F. Hocheid, M.-H. Berger, A. Thorel, Synthesis of BaCeO₃ and BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3–δ} from mixed oxalate precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3597–3600.
- [29] L. Youyong, C. Chuanbao, Enhanced electrochemical performance of nano-sized LiFePO₄/C synthesized by an ultrasonic-assisted co-precipitation method, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4694–4699.
- [30] T.F. Yi, X.G. Hu, Preparation and characterization of sub-micro LiNi_{0.5–x}Mn_{1.5+x}O₄ for 5 V cathode materials synthesized by an ultrasonic-assisted co-precipitation method, *J. Power Sources* 167 (2007) 185–191.
- [31] D.W. Lee, J.H. Won, K.B. Shim, Low temperature synthesis of BaCeO₃ nano powders by the citrate process, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3346–3351.
- [32] K.D. Kreuer, Proton conducting oxide, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 333–359, <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091825>.