



## ปฏิกรณ์แผ่นบางชนิดอิเล็กโทรไลต์ของแข็งสำหรับการสังเคราะห์แอมโมเนีย Solid Electrolyte Membrane Reactor for Ammonia Synthesis

สุจิตรา กลิ่นศรีสุข<sup>1</sup>

### บทคัดย่อ

การสังเคราะห์แอมโมเนียในอุตสาหกรรมจากธาตุไฮโดรเจนและไนโตรเจนด้วยกระบวนการ Haber-Bosch ได้เกิดขึ้นมานานกว่า 100 ปี โดยกระบวนการนี้เกิดขึ้นภายใต้สภาวะความดันสูงและต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่เฉพาะเจาะจง ประสิทธิภาพสูงสุดของกระบวนการนี้อยู่ที่ประมาณ 10-20 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากขีดจำกัดทางอุณหพลศาสตร์ ในขณะที่เดียวกันกระบวนการนี้ปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณมากจากการใช้แก๊สธรรมชาติเป็นแหล่งของไฮโดรเจน เพื่อแก้ไขปัญหาล่าช้าจึงได้มีการเสนอกระบวนการสังเคราะห์แอมโมเนียแบบอื่นๆ กระบวนการสังเคราะห์แบบเคมีไฟฟ้าเป็นหนึ่งในกระบวนการที่มีความเป็นไปได้สูง เซลล์เคมีไฟฟ้าสังเคราะห์แอมโมเนียได้ ณ ความดันบรรยากาศและปราศจากขีดจำกัดทางอุณหพลศาสตร์ เมื่อเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่น ๆ พบว่าอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งให้เซลล์ที่สามารถปรับเปลี่ยนขนาดได้และให้ส่วนประกอบที่มีความคงทน ในบรรดาอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งพบว่าอิเล็กโทรไลต์ตัวนำโปรตอนชนิดของแข็งออกไซด์และพอลิเมอร์ให้ค่าอัตราการเกิดแอมโมเนียสูงที่สุด อีกทั้งอิเล็กโทรไลต์ชนิดตัวนำโปรตอนนี้ยังแสดงความเป็นไปได้ในการผลิตแอมโมเนียจากน้ำแทนแก๊สไฮโดรเจน ดังนั้นการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และค่าใช้จ่ายโดยรวมจะลดลงอย่างมาก ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเป็นส่วนประกอบที่มีความสำคัญโดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเกิดแอมโมเนีย ขั้นตอนที่คาดว่าจะป็นขั้นกำหนดอัตราคือปฏิกิริยาการสลายพันธะในโมเลกุลไนโตรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเกิดขึ้นได้ช้า อนึ่ง ปัจจัยอื่นที่มีผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกรณ์รวมทั้งสภาวะที่เหมาะสมและคุณสมบัติที่ต้องการของแต่ละองค์ประกอบ ได้อภิปรายในบทความนี้ด้วย

<sup>1</sup> ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40002

## Abstract

Ammonia has been industrially synthesized from its elements, H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, via Haber-Bosch process for almost 100 years. This conventional process performs under high pressure and requires specific catalysts. The highest conversion of Haber-Bosch process is only 10-20% due to thermodynamic limitation. Also, large amount of CO<sub>2</sub> is emitted from the use of natural gas as hydrogen source. To resolve the problems, alternative processes have been proposed. Electrochemical process is one of the most promising processes. In electrochemical cells, ammonia is synthesized under atmospheric pressure and without thermodynamic limitation. Comparing with other types of electrolytes, solid electrolytes offer cells with scalable and robust components. Among those solid electrolytes, proton conducting oxide and polymer electrolytes provide the highest rate of ammonia formation. In addition, proton conducting electrolytes have revealed the possibility of ammonia production from water instead of gaseous hydrogen. Therefore, CO<sub>2</sub> emission and the overall costs would be significantly reduced. Electrocatalysts are also the important component especially the catalyst for the ammonia formation reaction. It is likely that the sluggish-dissociation reaction of nitrogen molecule on the catalyst surface could be the rate determining step for the formation reaction. In this review, other factors that affect the reactor efficiency including optimized conditions and component requirements are also discussed.

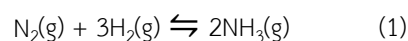
**คำสำคัญ:** การสังเคราะห์แอมโมเนีย เมมเบรนอิเล็กโทรไลต์ อิเล็กโทรไลต์ของแข็ง

**Keywords:** Ammonia production, Electrolyte membrane, Solid electrolyte

## 1. บทนำ

แอมโมเนียเป็นหนึ่งในสารเคมีที่มีการสังเคราะห์และใช้งานอย่างแพร่หลายในเกษตรกรรมมานานกว่า 100 ปี การสังเคราะห์แอมโมเนียในโรงงานอุตสาหกรรมเกิดขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1913 โดยการประยุกต์งานวิจัยของ Fritz Haber ร่วมกับการพัฒนาเพื่อขยายกำลังการผลิตสู่ระดับอุตสาหกรรมของ Carl Bosh ซึ่งเป็นที่มาของกระบวนการสังเคราะห์แอมโมเนียในปัจจุบันที่เรียกชื่อตามนักวิจัยทั้งสองท่านว่า กระบวนการ Haber-Bosch (Haber-Bosch

process) (Manchester, 2002; Schlögl, 2003) โดยมีสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตนี้คือแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจน ดังแสดงในสมการ



จากสมการ (1) สังเกตว่าจำนวนโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์จะน้อยกว่าจำนวนโมลรวมของแก๊สตั้งต้น เมื่อพิจารณาตามหลักของเลอชาเตอริเยร์ ปฏิกิริยานี้จะดำเนินไปข้างหน้าได้ดีขึ้นเมื่อระบบอยู่ภายใต้สภาวะที่มีความดันสูง (Thomas and Thomas, 1997) และค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ณ อุณหภูมิ 298 เคลวินมีค่าเท่ากับ  $-92.4 \text{ kJmol}^{-1}$  ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยานี้

เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแก่ระบบ ปฏิกิริยาจะดำเนินย้อนกลับและเกิดการสลายตัวของแอมโมเนียมากขึ้น การเลือกทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำจึงช่วยลดอัตราการสลายตัวย้อนกลับได้ แต่ในขณะเดียวกัน กลับทำให้เกิดขีดจำกัดทางจลนพลศาสตร์ เนื่องจากปฏิกิริยาดำเนินช้ามาก อนุกรมที่มีค่าถึงแม้ปฏิกิริยาจะยังไม่เข้าสู่สมดุลก็ตาม Haber จึงแก้ปัญหาที่ด้วยการศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยเริ่มจากการทดลองใช้โลหะในหมู่ 6 หมู่ 7 และหมู่ 8 ในตารางธาตุ ซึ่งได้แก่ โลหะโครเมียม แมงกานีส เหล็ก และนิกเกิล รวมถึงยูเรเนียมและออสเมียมซึ่งพบว่ามีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ในการทดลองของ Haber จึงใช้ยูเรเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและทำงาน ณ ความดันสูง และสามารถผลิตแอมโมเนียในปริมาณที่มาก (Manchester, 2002; Schlögl, 2003) จนกระทั่ง ในปี ค.ศ. 1910 A. Mittasch ค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ประสิทธิภาพสูงคือโลหะเหล็ก (Fe) จากเหล็กออกไซด์และมีตัวส่งเสริมปฏิกิริยา (promoters) หลายชนิดประกอบกันโดยรวมอยู่ในรูปของแร่แมกนีไทต์ (magnetite,  $Fe_3O_4$ ) (Ertl, 2009) ด้วยเหตุผลหลายประการโดยเฉพาะราคาที่สูงของยูเรเนียมทำให้มีการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาจากแร่แมกนีไทต์มาจนถึงปัจจุบัน โดยสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์แอมโมเนียในอุตสาหกรรมด้วยกระบวนการ Haber-Bosch คืออุณหภูมิ  $500^{\circ}C$  และความดันสูง 150–300 บาร์ แต่จากข้อจำกัดทางอุณหพลศาสตร์ทำให้ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์แอมโมเนียต่อหนึ่งรอบมีค่าเพียง 10-20% จึงต้องแก้ไขโดยการออกแบบปฏิกรณ์ (reactor) ให้เป็นแบบหมุนวน (loop) โดยแยกแอมโมเนียออกจากสารตั้งต้นที่เหลือการทำปฏิกิริยาด้วยวิธีควบแน่นก่อนนำสารตั้งต้นที่เหลือกลับเข้าสู่ปฏิกรณ์ซ้ำ

นอกเหนือจากการใช้แอมโมเนียเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปุ๋ยและพลาสติก แอมโมเนียยังมีอีกบทบาทที่น่าสนใจนั่นคือการใช้ประโยชน์จากแอมโมเนียในรูปพลังงานทดแทน เนื่องจากแอมโมเนียประกอบด้วยไฮโดรเจนถึง 17.6% โดยน้ำหนัก จึงสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงแทนไฮโดรเจนในเซลล์เชื้อเพลิงและในเครื่องยนต์แบบสันดาปภายในได้ (Zamfirescu and Dincer, 2008; Lan et al., 2012) จุดเด่นของแอมโมเนียคือสามารถบรรจุเพื่อการขนย้ายได้ง่ายกว่าไฮโดรเจนมาก โดยการบรรจุแอมโมเนียในถังเก็บในสถานะของเหลวใช้ความดัน 1 บรรยากาศ ณ อุณหภูมิ  $-33$  องศาเซลเซียส ส่วนแก๊สไฮโดรเจนจะเป็นของเหลวได้เมื่อลดอุณหภูมิถึง  $-253$  องศาเซลเซียส และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้แอมโมเนียเป็นเชื้อเพลิงคือแก๊สไนโตรเจนและน้ำ แอมโมเนียจึงจัดเป็นเชื้อเพลิงอีกชนิดหนึ่งที่ปราศจากการปลดปล่อยคาร์บอนสู่บรรยากาศ (Ma et al., 2007)

ด้วยเหตุนี้ อุตสาหกรรมการผลิตแอมโมเนียจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก งานวิจัยจึงมุ่งในทางเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตแอมโมเนีย เช่น หาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวมากขึ้นและหาวิธีการสังเคราะห์แบบใหม่เพื่อลดปัญหาข้อจำกัดทางอุณหพลศาสตร์และสถานะการทำงานภายใต้ความดันสูง หนึ่งในหลาย ๆ วิธีที่น่าสนใจคือวิธีอิเล็กโทรลิซิส การทำงานของเซลล์อิเล็กโทรลิติกไม่มีข้อจำกัดด้านอุณหพลศาสตร์ ทำให้ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์แอมโมเนียสามารถสูงได้ถึง 100% และหากสามารถใช้น้ำเป็นสารตั้งต้นแทนแก๊สไฮโดรเจนจะทำให้ต้นทุนในการผลิตแอมโมเนียเหลือเพียงส่วนประกอบเซลล์อิเล็กโทรลิติกและพลังงานไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น การลดการใช้งานแก๊สไฮโดรเจนยังถือว่าการลดการปล่อยแก๊สเรือนกระจกในทางอ้อมอีกด้วย เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่ได้จากการสังเคราะห์จากแก๊ส

ธรรมชาติหรือถ่านหิน โดยผ่านกระบวนการที่เรียกว่า กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming process) โดยมีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากกระบวนการคือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นการผลิตแอมโมเนียโดยใช้ไฮโดรเจนจากน้ำและ ไนโตรเจนจากอากาศจึงเป็นเรื่องที่ท้าทายอย่างมาก

ข้อดีอีกข้อหนึ่งของเซลล์อิเล็กโทรลิติก หรือปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าคือสามารถทำงานภายใต้สภาวะ ความดันบรรยากาศ ไม่จำเป็นต้องใช้ความดันสูงเหมือน ในกระบวนการ Haber-Bosch จึงลดความยุ่งยากของ การทำงานและอุปกรณ์สำหรับควบคุมความดัน ดังนั้น ปฏิกรณ์เคมีไฟฟ้าจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในการ สังเคราะห์แอมโมเนีย

## 2. ปฏิกรณ์ชนิดอิเล็กโทรไลต์ของแข็งแผ่นบาง

ปฏิกรณ์ชนิดของแข็งเป็นเซลล์อิเล็กโทรลิซิส ที่ประกอบด้วย 3 ส่วนหลัก ๆ คือ อิเล็กโทรไลต์ อิเล็กโทรด และแหล่งกำเนิดไฟฟ้าภายนอก หลักการ ทำงานคือการใช้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกร่วมกับตัวเร่ง ปฏิริยาโดยมีอิเล็กโทรดทำหน้าที่เป็นทั้งตัวเร่ง ปฏิริยาและอิเล็กโทรดพร้อม ๆ กัน อิเล็กโทรไลต์ใน ปฏิกรณ์นี้เป็นของแข็งแผ่นบางโดยหน้าที่ของอิเล็กโทร ไลต์คือการแยกแก๊สในด้านแอโนดและด้านแคโทดออก จากกันและอนุญาตให้เฉพาะไอออนบางชนิดเคลื่อนที่ ผ่านได้ การเคลื่อนที่ของไอออนเกิดจากความต่างศักย์ ระหว่างขั้วแอโนดและแคโทดเมื่อเกิดปฏิริยาขึ้น ณ อิเล็กโทรดทั้งสอง แต่ในเซลล์อิเล็กโทรลิซิส ปฏิริยาที่ อิเล็กโทรดไม่สามารถเกิดขึ้นได้เองจึงต้องใช้ความต่าง ศักย์จากแหล่งกำเนิดไฟฟ้าภายนอกเร่งให้ไอออนเกิดการเคลื่อนที่และเกิดปฏิริยาขึ้นพร้อมกัน

ในปี ค.ศ. 1998 Marnellos และ Stoukides ได้เสนอผลการทดลองสังเคราะห์ แอมโมเนียด้วยปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวนำโปรตอนชนิดของแข็ง

ออกไซด์เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์และภายใต้ความดัน บรรยากาศเป็นครั้งแรก หลังจากนั้นได้มีการทดลองใช้ เซลล์อิเล็กโทรลิซิส ต่าง ๆ สำหรับสังเคราะห์ แอมโมเนียทั้งในเซลล์ที่มีอิเล็กโทรไลต์เป็นออกไซด์แผ่น บาง (Guo et al., 2009; Chen et al., 2009) เกลือ หลอมเหลว (Murakami, 2005; Murakami, 2003) และสารละลาย (Koleli, 2010) เซลล์ที่ใช้สารละลาย กรดและเกลือเจือจางเป็นอิเล็กโทรไลต์มีข้อดีคือ สามารถผลิตแอมโมเนียได้ ณ อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส แต่อัตราเร็วของปฏิริยาค่อนข้างช้า อีกทั้งยังต้องใช้ความดันสูงถึง 60 บาร์ ส่วนเซลล์ที่ใช้เกลือ หลอมเหลว เช่น LiCl KCl และ CsCl เป็นอิเล็กโทรไลต์ จะให้อัตราเร็วปฏิริยาที่ดีขึ้นเนื่องจากทำงาน ณ อุณหภูมิสูงประมาณ 400 องศาเซลเซียส แต่การใช้งาน เกลือหลอมเหลวค่อนข้างยุ่งยากและต้องทำงานภายใต้ บรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจนซึ่งไม่เหมาะในการใช้ งานในระดับอุตสาหกรรมซึ่งต้องการเซลล์ที่มีอายุการ ใช้ยาวนานและทนต่อการเปลี่ยนแปลงสภาวะทั้ง ในขณะใช้งานและหยุดการทำงาน รวมถึงอุณหภูมิและ บรรยากาศที่เปลี่ยนแปลง อิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งซึ่ง มีเสถียรภาพสูงกว่าอิเล็กโทรไลต์อื่น ๆ จึงได้รับความ สนใจเพื่อใช้ในการศึกษาการสังเคราะห์แอมโมเนีย

### 2.1 คุณสมบัติขององค์ประกอบในปฏิกรณ์ชนิด ของแข็งแผ่นบาง

องค์ประกอบของเซลล์ปฏิริยาไฟฟ้าเคมีที่ สำคัญมีอยู่ 2 ส่วน คือ อิเล็กโทรไลต์ และอิเล็กโทรด ซึ่งคุณสมบัติที่สำคัญของทั้งสองส่วน สรุปได้ดังนี้

(1) อิเล็กโทรไลต์ควรมีความหนาแน่นสูง ไม่มี รอยร้าว และไม่อนุญาตให้แก๊สผ่านโดยตรง ความสามารถในการนำไฟฟ้าด้วยไอออนของอิเล็กโทร ไลต์ (ionic conductivity) ไม่ควรต่ำกว่า  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  และไม่สามารถนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนหรือนำได้น้อย

มาก เพื่อป้องกันการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก แอนโอดมายังแคโทดโดยตรง

(2) อิเล็กโทรไลต์ควรมีเสถียรภาพทางเคมีสูง ทั้งภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์ของด้านแอนโอดและบรรยากาศออกซิไดซ์ของด้านแคโทด

(3) อิเล็กโทรไลต์ควรเป็นแผ่นบางเพื่อลดค่าความต้านทานของเมมเบรน แต่แผ่นอิเล็กโทรไลต์นี้ควรมีความแข็งแรงเพียงพอต่อการใช้งานเช่นกัน

(4) อิเล็กโทรดควรมีความพรุนที่เพียงพอให้แก๊สผ่านเข้าและออกอย่างสะดวกและมีขนาดของรูพรุนที่เหมาะสม ความสามารถในการนำไฟฟ้าด้วยอิเล็กตรอนของอิเล็กโทรดควรมากกว่า  $10 \text{ Scm}^{-1}$  ภายใต้สภาวะที่ใช้งาน และต้องมีเสถียรภาพทางเคมีภายใต้สภาวะนั้น ๆ เช่นกัน

(5) ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ต้องมีความสอดคล้องกันเพื่อป้องกันการแยกชั้นของอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ไม่สามารถส่งผ่านไอออนระหว่างรอยต่อได้

(6) อิเล็กโทรดต้องเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาที่ต้องการ และไม่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ

เหตุผลที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ในปฏิกรณ์ชนิดของแข็งเป็นแบบแผ่นบางเพื่อลดความต้านทานไฟฟ้าตามกฎของโอห์ม ดังสมการ

$$R = l/\sigma A \quad (2)$$

R = ความต้านทาน (resistance, Ohm)

$\sigma$  = ความสามารถในการนำไฟฟ้า (electrical conductivity,  $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  หรือ  $\text{Scm}^{-1}$ )

A = พื้นที่หน้าตัด (cross-sectional area,  $\text{cm}^2$ )

l = ความหนา (length, cm)

เมื่อเปรียบเทียบค่าความต้านทานระหว่างวัสดุอิเล็กโทรไลต์กับวัสดุอิเล็กโทรด พบว่าวัสดุอิเล็ก

โทรไลต์ส่วนใหญ่มีค่าความต้านทานสูงกว่าวัสดุอิเล็กโทรดอย่างน้อย 1000 เท่า ดังนั้นความต้านทานรวมภายในปฏิกรณ์จึงเกิดจากความต้านทานของวัสดุอิเล็กโทรไลต์เป็นส่วนใหญ่ การลดความต้านทานรวมของปฏิกรณ์จึงทำได้โดยลดความต้านทานที่เกิดจากวัสดุอิเล็กโทรไลต์ โดยการเลือกใช้วัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำไอออนสูงขึ้น เพิ่มพื้นที่หน้าตัด หรือลดความหนาด้วยข้อจำกัดของวัสดุที่สามารถทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์และขนาดของอุปกรณ์ในการทดลอง ทำให้การเปลี่ยนชนิดวัสดุและการเพิ่มพื้นที่เซลล์ปฏิกรณ์จึงเป็นไปได้ยาก ดังนั้นการลดความหนาของวัสดุอิเล็กโทรไลต์จึงเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพและสะดวกมากที่สุด

## 2.2 หลักการทำงานของปฏิกรณ์แผ่นบางสำหรับการสังเคราะห์แอมโมเนีย

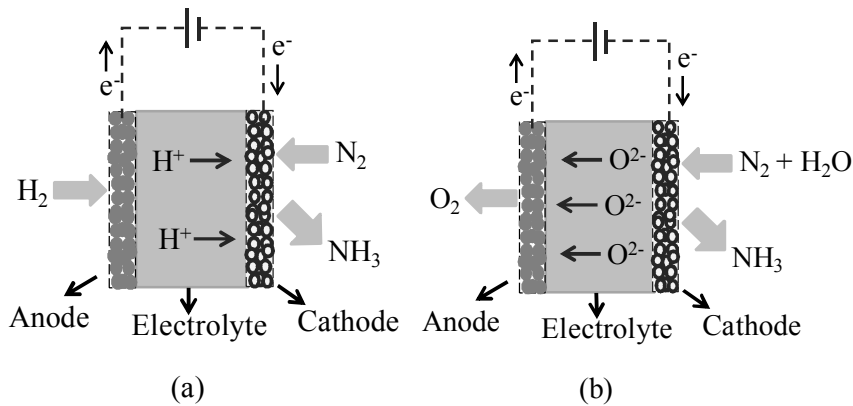
ชนิดของปฏิกรณ์แผ่นบางขึ้นกับชนิดของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ ชนิดของไอออนที่อิเล็กโทรไลต์อนุญาตให้เคลื่อนที่ผ่านและอุณหภูมิการใช้งาน

โดยทั่วไปนิยมใช้อิเล็กโทรไลต์ 2 ประเภทในการสังเคราะห์แอมโมเนีย ซึ่งจำแนกตามชนิดของไอออนที่เคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ คือ

(1) อิเล็กโทรไลต์ชนิดตัวนำโปรตอน หรือแอมโมเนียมไอออน

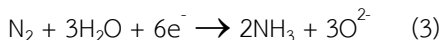
(2) อิเล็กโทรไลต์ชนิดตัวนำไอออนออกไซด์

หลักการการทำงานของปฏิกรณ์ชนิดของแข็งแผ่นบางเหมือนกับเซลล์อิเล็กโตรลิติกทั่วไปคือการใช้แรงเคลื่อนไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้าจากภายนอกในการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไนโตรเจนกับแก๊สไฮโดรเจนหรือแหล่งไฮโดรเจนอื่น ๆ เกิดขึ้นได้ยากหรือไม่สามารถเกิดได้เอง ณ อุณหภูมิที่ปฏิกรณ์ทำงาน (Lide, 1995) ส่วนประกอบและหลักการการทำงานของเซลล์ปฏิกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 1

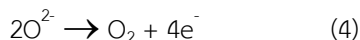


รูปที่ 1 แสดงการเปรียบเทียบการทำงานของปฏิกรณ์ที่ใช้ไอเล็กโทโรไลต์ (a) ตัวนำโปรตอนและ (b) ตัวนำไอออนออกไซด์ (Amar et al., 2011)

ในปฏิกรณ์ชนิดตัวนำไอออนออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 1(b) สารตั้งต้นคือแก๊สไนโตรเจนและไอน้ำต่างเข้าสู่เซลล์ในด้านแคโทดพร้อม ๆ กัน โดยไอน้ำทำหน้าที่เป็นแหล่งไฮโดรเจนและแหล่งของไอออนออกไซด์ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นที่แคโทด คือ



ไอออนออกไซด์ที่เกิดขึ้นเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ด้วยผลต่างของแรงเคลื่อนไฟฟ้าจากภายนอกไปยังแอโนด และเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันได้เป็นแก๊สออกซิเจน ดังสมการ



จะเห็นได้ว่า ปฏิกริยาที่แคโทดค่อนข้างซับซ้อนกว่าในปฏิกรณ์ตัวนำโปรตอน โดยตัวเร่งปฏิกริยาที่แคโทดต้องเร่งทั้งปฏิกริยาการสลายตัวของน้ำและปฏิกริยาการสร้างแอมโมเนีย อีกทั้งไอน้ำทำให้บรรยากาศภายในด้านแคโทดมีความดันไอล้อยของออกซิเจนสูงขึ้นและทำให้การใช้ตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นโลหะเป็นไปได้ยากเนื่องจากโลหะมีแนวโน้มจะเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ได้ง่าย ในสถานะที่มีความดันไอล้อยของออกซิเจนสูง นอกจากนี้ ข้อจำกัดของปฏิกรณ์ตัวนำออกไซด์คือสามารถใช้เพียงน้ำหรือสารประกอบที่มีทั้งไฮโดรเจนและออกซิเจนเป็นสารตั้ง

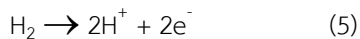
ต้น และการแยกแอมโมเนียออกจากแก๊สผสมที่มีไอน้ำยุ่งยากกว่าการแยกแอมโมเนียออกจากแก๊สไนโตรเจนเป็นอย่างมาก

Skodra and Stoukides (2009) ได้เสนอการสังเคราะห์แอมโมเนียด้วยปฏิกรณ์ชนิดตัวนำไอออนออกไซด์เป็นครั้งแรก โดยใช้ yttria-stabilised-zirconia (YSZ) เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์และใช้โลหะแพลเลเดียมและตัวเร่งปฏิกริยาที่นิยมเป็นวัสดุอิเล็กโทรดสำหรับแคโทด อุณหภูมิในการศึกษาอยู่ในช่วง 500-700 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่า อัตราการสังเคราะห์แอมโมเนียที่ได้อยู่ในระดับที่ต่ำซึ่งสาเหตุหลักอาจเกิดจากตัวเร่งปฏิกริยาและอิเล็กโทรดไม่เชื่อมต่อกันทำให้ไม่สามารถส่งผ่านไอออนหรืออิเล็กตรอนเพื่อให้ปฏิกริยา (3) และ (4) เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์

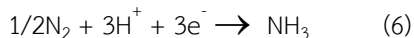
ด้วยข้อจำกัดของปฏิกรณ์ชนิดตัวนำไอออนออกไซด์ทำให้งานวิจัยด้านการสังเคราะห์แอมโมเนียมุ่งไปทางปฏิกรณ์ชนิดตัวนำโปรตอน ข้อเด่นของปฏิกรณ์ชนิดตัวนำโปรตอนอีกข้อหนึ่งคือสามารถใช้สารประกอบไฮโดรเจนอื่น ๆ เช่น น้ำ มีเทน หรือ เอทานอล แทนการใช้แก๊สไฮโดรเจนโดยตรงได้ ทั้งนี้ขึ้นกับ

อุณหภูมิการทำงานและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของวัสดุอิเล็กโทรดอีกด้วย

หลักการการทำงานของปฏิกรณ์ชนิดตัวนำโปรตอนแสดงในรูปที่ 1(a) เป็นดังนี้ เมื่อสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์คือแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจน แก๊สไฮโดรเจนจะเข้าทำปฏิกิริยาทางด้านแอโนดและแก๊สไนโตรเจนอยู่ในด้านแคโทด ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเมื่อแหล่งกำเนิดไฟฟ้าภายนอกดึงให้อิเล็กตรอนออกจากแอโนดและเร่งให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเกิดขึ้น ดังสมการ



อิเล็กตรอนที่ออกจากแอโนดเคลื่อนที่ไปยังแคโทดผ่านเส้นลวดตัวนำ ส่วนโปรตอนเคลื่อนที่ด้วยความต่างศักย์จากแอโนดมายังแคโทดผ่านอิเล็กโทรไลต์เพื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับแก๊สไนโตรเจนและได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สแอมโมเนีย ดังสมการ



การแยกแอมโมเนียออกจากแก๊สไนโตรเจนที่เหลือจากปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยการควบแน่นแอมโมเนีย ณ อุณหภูมิประมาณ -33 องศาเซลเซียสซึ่งสูงกว่าจุดเยือกแข็งของแก๊สไนโตรเจนมาก

หากพิจารณาตามกฎของฟาราเดย์ อัตราการเกิดแอมโมเนียควรแปรผันโดยตรงกับอัตราการเกิดโปรตอนหรือไฮโดรเจนที่ด้านแคโทดซึ่งขึ้นกับแรงเคลื่อนไฟฟ้าจากภายนอกโดยตรงแต่ในหลายการทดลองได้เสนอว่าอัตราการเกิดแอมโมเนียอาจไม่ได้ขึ้นกับกระแสไฟฟ้าจากภายนอกเพียงอย่างเดียวอาจยังมีอีกหลายปัจจัยที่เกี่ยวข้อง เช่น อุณหภูมิ สัดส่วน

ความดันไอล้อยระหว่างแก๊สไนโตรเจนกับแก๊สไฮโดรเจนและความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของวัสดุอิเล็กโทรด เป็นต้น (Murakami et al., 2005; Marnellos et al., 2000; Skodra and Stoukides, 2009)

### 2.3 รูปแบบของปฏิกรณ์ตัวนำโปรตอน

รูปแบบการใช้งานปฏิกรณ์ตัวนำโปรตอนสามารถจัดเป็น 2 แบบหลักๆคือ แบบ double-chamber และแบบ single-chamber ปฏิกรณ์แบบ double-chamber ดังแสดงในรูปที่ 2 เป็นการใส่เซลล์ปฏิกรณ์แยกแก๊สในด้านแอโนดและแคโทดออกจากกันโดยเด็ดขาดและอนุญาตให้เฉพาะไอออนโปรตอนเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ได้ ตามทฤษฎีแล้วจำนวนของโปรตอนที่เคลื่อนที่จากแอโนดไปยังแคโทดขึ้นกับกระแสไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ การคำนวณค่า current efficiency หรือ Faradaic efficiency ( $\Lambda$ ) ทำได้โดยอาศัยกฎของฟาราเดย์ ดังนี้

$$\Lambda = \Delta r / (I/nF) \quad (7)$$

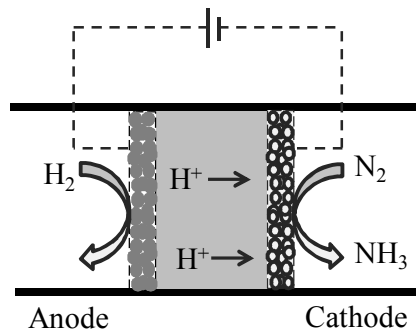
$\Delta r$  คือ อัตราการใช้ไฮโดรเจนที่แคโทดหรืออัตราการเกิดแอมโมเนียที่ตรวจวัดได้

$I$  คือ กระแสที่ให้แก่เซลล์

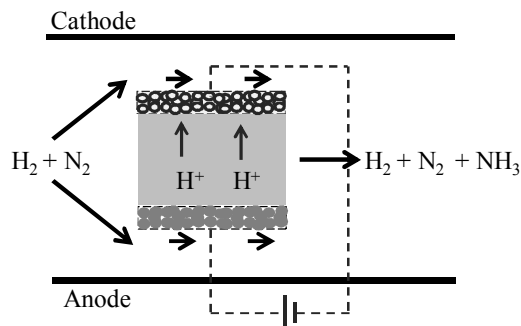
$n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

$F$  คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์

ในกรณีที่อัตราการใช้กระแสไฟฟ้าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยา ค่า  $\Lambda$  จะมีค่าเท่ากับ 1 และถือว่าปฏิกิริยาเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ (Kokkofitis et al., 2007)



รูปที่ 2 แผนภาพแสดงปฏิกิริยาชนิดตัวนำโปรตอนแบบ double-chamber (Kokkofitis et al., 2007)



รูปที่ 3 แผนภาพแสดงปฏิกิริยาชนิดตัวนำโปรตอนแบบ single-chamber (Kokkofitis et al., 2007)

รูปที่ 3 แสดงปฏิกิริยาแบบ single-chamber โดยทั้งแอโนดและแคโทดต่างอยู่ในบรรยากาศเดียวกัน และสัมผัสกับแก๊สตั้งต้นทั้งสอง เมื่ออยู่ในสภาวะที่ไม่มีกระแสไฟฟ้าจากภายนอกปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอมโมเนียอาจเกิดขึ้นได้ด้วยอิเล็กโทรดตัวเร่งปฏิกิริยาและได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาค่าหนึ่ง เมื่อมีการให้กระแสไฟฟ้าจากภายนอกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดจะเกิดจากผลของกระแสไฟฟ้าร่วมกับผลจากการตัวเร่งปฏิกิริยาของวัสดุอิเล็กโทรด ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงไม่ได้เกิดจากกระแสไฟฟ้าเพียงอย่างเดียวส่งผลให้ปฏิกิริยานี้มีค่า  $\Lambda$  มากกว่า 1 จึงเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity (NEMCA) (Anastasijevic, 2009) ปฏิกิริยาชนิดนี้ให้อัตราการเกิดแอมโมเนียที่สูงและเหมาะสมสำหรับการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ

วัสดุอิเล็กโทรด แต่ปฏิกิริยาแบบ single-chamber นี้มีความยุ่งยากในการแยกแอมโมเนียออกจากสารตั้งต้นที่เหลือจากปฏิกิริยามากกว่าแบบ double-chamber โดยเฉพาะเมื่อใช้งานในอุตสาหกรรมหรือต้องการใช้น้ำเป็นสารตั้งต้นแทนแก๊สไฮโดรเจน

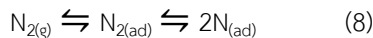
#### 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์แอมโมเนีย

พันธะสามในโมเลกุลไนโตรเจนเป็นพันธะที่มีความแข็งแรงที่สุดดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีบทบาทสำคัญในการสังเคราะห์แอมโมเนีย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมการสังเคราะห์แอมโมเนียด้วยกระบวนการ Haber-Bosch ตั้งแต่ปีคริสต์ศักราช 1918 จนถึงปัจจุบันยังคงมีองค์ประกอบเหมือนเดิม โดยเป็นการทำงานร่วมกันของโลหะเหล็กที่ได้จากการรีดิวซ์ของแร่แมกนีไทด์กับตัวส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีมากกว่า 1 ชนิด (Bond, 1987) แต่ละตัวส่งเสริมล้วนมีหน้าที่แตกต่างกัน เช่น อะลูมินาช่วยเพิ่มเสถียรภาพของโครงสร้างหลังการรีดิวซ์  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  เป็นโลหะ Fe



(Bare, 1986; Bond, 1987) หรือ โพแทสเซียมออกไซด์ ( $K_2O$ ) ช่วยเร่งขั้นตอนการเปลี่ยนจากสารมัธยันต์  $NH$  หรือ  $NH_2$  เป็น  $NH_3$  (Dahl et al., 2001)

จากการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยหลายขั้นตอน อาทิ การสลายพันธะไฮโดรเจน การสลายพันธะไนโตรเจน การดูดซับอะตอมของไฮโดรเจนและไนโตรเจนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดสารมัธยันต์ และการเกิดแอมโมเนีย โดยขั้นตอนที่มีอัตราเร็วช้าที่สุดและคาดว่าจะเป็นขั้นกำหนดอัตราของปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอมโมเนียคือขั้นตอนการสลายพันธะ  $N_2$  (Thomas and Thomas, 1997)



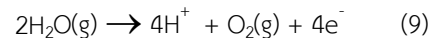
ตัวเร่งปฏิกิริยา  $Fe_3O_4$  ว่องไวต่อโมเลกุลที่ทำให้เกิด poisoning effect เช่น  $O_2$   $CO$  และ  $H_2O$  ซึ่งรวมเรียกว่าเป็น oxygenated molecules โดยโมเลกุลเหล่านี้จะทำให้เกิดฟิล์มออกไซด์ที่ผิวของ  $Fe$  และจำกัดการดูดซับไนโตรเจนที่ผิวของตัวเร่ง (Kirk and Othmer, 1985; Waugh et al., 1994a) ปรากฏการณ์ poisoning effect นี้เป็นแบบย้อนกลับได้ตั้งนั้นเมื่อกำจัดโมเลกุลเหล่านี้ออกจากระบบ ฟิล์มออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะถูกกำจัดออกไปด้วย (Waugh et al., 1994b)

## 2.5 วัสดุอิเล็กโทรดและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาดำเนินไป

วัสดุอิเล็กโทรดในอุดมคติควรสามารถเป็นได้ทั้งอิเล็กโทรดและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ในการพิจารณาวัสดุอิเล็กโทรดที่เหมาะสมจะแยกพิจารณาตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ณ อิเล็กโทรดนั้น ๆ ดังแสดงในสมการปฏิกิริยาที่ (5) และ (6)

## วัสดุแอโนด

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ณ แอโนดคือปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนซึ่งเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาการเกิดแอมโมเนีย ณ แคโทด วัสดุที่นิยมใช้เป็นอิเล็กโทรดจึงเป็นโลหะต่างๆที่มีความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนและเร่งการสลายพันธะ เช่น แพลเลเดียม ( $Pd$ ) (Marnellos et al., 2000; Skodra and Stoukides, 2009) เงิน ( $Ag$ ) (Ouzounidou et al., 2007) โลหะผสมระหว่างเงินกับแพลเลเดียม ( $Ag-Pd$ ) (Wang et al., 2005; Liu et al., 2006) และ นิกเกิล ( $Ni$ ) (Chen and Ma, 2009) แต่งานวิจัยในปัจจุบันมีแนวโน้มที่จะหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการเร่งการเกิดออกซิเดชันของน้ำแทนแก๊สไฮโดรเจนเพื่อเป็นการลดต้นทุนและลดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมเนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนส่วนใหญ่ที่เตรียมได้จากแก๊สธรรมชาติโดยมีแก๊สเรือนกระจกเป็นผลผลิตข้างเคียง ปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำให้ผลิตภัณฑ์เป็นโปรตอนและแก๊สออกซิเจน ดังสมการ



ข้อดีของปฏิกิริยานี้คือ ณ อุณหภูมิต่ำ ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานของกิบส์ (Gibbs energy change) มีค่าเป็นบวก นั่นคือปฏิกิริยาเกิดขึ้นเองไม่ได้และจะเกิดขึ้นเมื่อมีการให้พลังงานจากภายนอก แต่แนวโน้มพลังงานการแยกสลายน้ำจะเกิดได้ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จึงทำให้ปฏิกิริยาที่ทำงาน ณ อุณหภูมิสูงได้เปรียบกว่าปฏิกิริยาอุณหภูมิต่ำในแง่ของตัวเลือกสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลากหลายมากกว่า Skodra and Stoukides (2009) ศึกษาการสังเคราะห์แอมโมเนียจากไอน้ำและไนโตรเจนโดยใช้ปฏิกิริยาดำเนินไปโปรตอนและตัวนำออกไซด์ ณ อุณหภูมิ 400-700 องศาเซลเซียส และใช้โลหะแพลเลเดียมเป็นแอโนด ผลการทดลองได้แสดงให้เห็นว่าแพลเลเดียมสามารถเร่งปฏิกิริยาการแยกสลายน้ำได้และให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊ส

ไฮโดรเจนในปริมาณที่ตรวจวัดได้ แต่อัตราการเกิดแอมโมเนียในปฏิกรณ์นั้นค่อนข้างต่ำเนื่องจากปัญหาด้านประสิทธิภาพของวัสดุแคโทด เมื่อเร็ว ๆ นี้ Lan et al. (2013) ใช้โลหะแพลทินัมเป็นแอโนดในปฏิกรณ์ที่ใช้พอลิเมอร์ตัวนำโปรตอนเป็นอิเล็กโทรไลต์ สารตั้งต้นที่ใช้คือน้ำและไนโตรเจนจากอากาศ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสามารถใช้แพลทินัมเป็นอิเล็กโทรดและตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในปัจจุบันมีรายงานผลของปฏิกรณ์ที่ใช้น้ำเป็นสารตั้งต้นยังค่อนข้างน้อยเนื่องจากความยากของปฏิกิริยาสลายน้ำพร้อม ๆ กับการสังเคราะห์แอมโมเนีย ผลการทดลองที่ดีที่สุดได้จากการทดลองของ Lan et al. (2013) โดยมีอัตราการเกิดแอมโมเนียสูงใกล้เคียงกับงานวิจัยอื่น ๆ ที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้น

### วัสดุแคโทด

ได้มีการสันนิษฐานว่าการสังเคราะห์แอมโมเนียเกิดขึ้นได้ยากเนื่องจากขั้นตอนการสลายพันธะซึ่งรวมถึงการดูดซับเชิงเคมี (chemisorptions) ของโมเลกุลไนโตรเจนก่อนที่จะเกิดการสลายพันธะเป็นที่ทราบดีว่าไนโตรเจนเป็นโมเลกุลที่เฉื่อยทำให้โลหะที่สามารถดูดซับเชิงเคมีกับไนโตรเจนได้มีเพียงกลุ่มเดียวคือ Ti Zr Hf V Nb Ta Cr Mo W Fe Ru และ Os (Bond, 1987) แต่ผลการทดลองที่ได้จากปฏิกรณ์ตัวนำโปรตอนกลับเสนอว่าโลหะแพลเลเดียมซึ่งเป็นโลหะที่มีความสามารถในการดูดซับเชิงเคมีกับโมเลกุลไฮโดรเจนกลับใช้ในการสังเคราะห์แอมโมเนียได้ดีและให้ผลเช่นเดียวกันกับการใช้โลหะผสมเงินกับแพลเลเดียม ผลการทดลองโดยรวมสรุปได้ว่าอัตราการเกิดแอมโมเนียอยู่ในช่วง  $1.3\text{--}8.2 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  เหตุผลที่โลหะแพลเลเดียมสามารถทำหน้าที่เป็นแคโทดได้ก็อาจเนื่องจากความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนที่ผิวช่วยตรึงไฮโดรเจนและดึงดูให้ไนโตรเจนเข้ามาเกิดปฏิกิริยาโดยไม่จำเป็นต้องผ่านขั้นตอนการสลายพันธะเหมือนที่เกิดขึ้นในบางกระบวนการทางชีววิทยา

ข้อด้อยของโลหะแพลเลเดียมคือราคาที่สูง ดังนั้นจึงมีการศึกษาสารประกอบออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นตัวนำผสมระหว่างไอออนและอิเล็กตรอน หรือ mixed ionic-electronic conducting oxides (MIEC) และพบว่าสามารถใช้เป็นวัสดุแคโทดได้ เช่น  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Wang et al., 2010) และ  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Amar et al., 2011) โดยให้อัตราการเกิดแอมโมเนียได้  $4.1 \times 10^{-9}$  และ  $5.39 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  ตามลำดับ

### 2.6 วัสดุอิเล็กโทรไลต์

หน้าที่หลักของอิเล็กโทรไลต์คือส่งผ่านโปรตอนจากแอโนดไปยังแคโทด ดังนั้นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่าการนำโปรตอนสูงและมีค่าการนำอิเล็กตรอนต่ำมาก ๆ ควรให้เซลล์ที่มีประสิทธิภาพสูง โดยค่าการนำโปรตอนที่ยังพอต่อการใช้งานคือ ประมาณ  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  เนื่องจากแอมโมเนียมีอัตราการสลายตัวสูงขึ้นตามอุณหภูมิ โดยแอมโมเนียเริ่มสลายตัว ณ อุณหภูมิประมาณ 450-500 องศาเซลเซียส ภายใต้อุณหภูมิบรรยากาศ และหากมีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย การสลายตัวจะเกิดขึ้นราว ๆ 300 องศาเซลเซียส (Büchner et al., 1989; Kirk and Othmer, 1985) ดังนั้นการใช้วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดพอลิเมอร์ซึ่งมีค่าการนำไอออนสูงในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึง 80 องศาเซลเซียสจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ แต่ปัญหาของการทำงาน ณ อุณหภูมิต่ำคือปัญหาด้านจลนพลศาสตร์ทำให้ต้องเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงซึ่งมักเป็นโลหะราคาแพง เช่น แพลเลเดียมหรือแพลตินัม ดังนั้นจึงมีการทดลองใช้วัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งออกไซด์ที่ทำงาน ณ อุณหภูมิสูงขึ้น เพื่อให้สามารถเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ราคาถูก ในขณะที่ปฏิกิริยามีแนวโน้มรวดเร็วตัวนำโปรตอนชนิดของแข็งออกไซด์ที่ได้รับความสนใจแบ่งออกเป็น (1) ชนิดที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) เช่น

$\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$  (Marnellos and Stoukides, 1998; Marnellos et al., 2000)  $\text{Ba}_3(\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82})\text{O}_{9.8}$  (Li et al., 2005a)  $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3.8}$  (Guo et al., 2009)  $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{3.8}$  (Chen and Ma, 2009; Li et al., 2005a) และ (2) ชนิดที่ไม่ใช่เพอรอฟสไกท์ ซึ่งได้แก่ ไพโรคลอไรต์ (Pyrochlore) เช่น  $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{M}_2\text{O}_{7.8}$  (M= Zr, Ce) (Wang et al., 2005) และ ฟลูออไรต์ (Fluorite) เช่น  $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  (M= La, Y, Gd, Sm) (Liu et al., 2006) เป็นต้น

นอกเหนือจากวัสดุอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์แล้ว ปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผลต่อการทดลองยังครอบคลุมถึง ประสิทธิภาพของเซลล์ในแง่ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) ซึ่งเกิดจากความต้านทานรวมของวัสดุต่าง ๆ ความต้านทานจากปฏิกิริยา ณ อิเล็กโทรด รวมถึงความต้านทานจากการถ่ายโอนมวล (mass transfer) ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อกระแสหรือความต่างศักย์ที่ให้แก่เซลล์ นอกจากนี้ยังมีปัจจัยจากอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ปริมาณของแก๊สที่มีผลขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา เช่น  $\text{O}_2$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  ซึ่งจะเข้าแย่งชิงหรือเกิดพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

## 2.7 ตัวแปรอื่น ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์แอมโมเนีย

### 2.7.1 กระแสหรือความต่างศักย์ที่ให้แก่เซลล์

จากกฎของฟาราเดย์ที่ว่า “มวลของสารที่เกิดขึ้น ณ อิเล็กโทรดขณะเกิดอิเล็กโทรลิซิส จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณกระแสที่ผ่านไปของอิเล็กโทรดนั้น” ซึ่งผลการทดลองส่วนใหญ่จะสอดคล้องกับกฎของฟาราเดย์ในช่วงที่ให้กระแสปริมาณน้อยโดยอัตราการเกิดแอมโมเนียเพิ่มขึ้นตามกระแสที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มกระแสจนถึงค่าหนึ่ง อัตราการเกิดแอมโมเนียจะคงที่หรือกลับลดลงซึ่งไม่สอดคล้องกับกฎ

ของฟาราเดย์ ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดแอมโมเนียต้องแข่งขันกับปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆที่สามารถเกิดขึ้นได้ที่แคโทดเช่นกัน เช่น ปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนซึ่งเกิดได้ง่ายกว่าการเกิดแอมโมเนีย โดย Lan et al. (2013) เสนอว่า ปริมาณไฮโดรเจนหรือโปรตอนที่เพิ่มขึ้นเมื่อให้กระแสสูง ๆ จะเร่งให้ไฮโดรเจนที่อยู่บริเวณรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรดกับอิเล็กโทรไลต์กลายเป็นโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนได้เร็วขึ้น จึงมีไฮโดรเจนสปีชีส์ที่พร้อมเกิดแอมโมเนียจำนวนน้อยลง

### 2.7.2 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

การศึกษาผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดแอมโมเนียจะเด่นชัดในเซลล์ของแข็งออกไซด์เนื่องจากช่วงอุณหภูมิที่ทำงานได้กว้างกว่าเซลล์พอลิเมอร์เมมเบรนมาก อุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษาของเซลล์ของแข็งออกไซด์ชนิดตัวนำโปรตอนจะอยู่ในช่วง 400-600 องศาเซลเซียส ในหลายการทดลองเสนอผลการทดลองที่มีแนวโน้มไปในทางเดียวกันคือ อัตราการเกิดแอมโมเนียสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของค่าการนำโปรตอน และกลับลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นอีกเนื่องจากอัตราการสลายตัวของแอมโมเนียสูงเกินกว่าอัตราการเกิดของแอมโมเนีย (Wang et al., 2010; Li et al., 2005)

## 3. บทสรุป

การสังเคราะห์แอมโมเนียจากน้ำและแก๊สไนโตรเจนในอากาศโดยวิธีอิเล็กโทรลิซิส ผ่านปฏิกรณ์แผ่นบางชนิดของแข็งออกไซด์เป็นทางเลือกที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ใช้พลังงานน้อยและยั่งยืนกว่าการสังเคราะห์โดยวิธี Haber-Bosch หากปรับสภาวะและการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสม อาจทำให้เพิ่มอัตราการผลิตแอมโมเนียที่เพียงพอต่อความต้องการได้ในอนาคตอันใกล้

#### 4. เอกสารอ้างอิง

- Amar, I. A., Petit, C. T. G., Zhang, L., Lan, R., Skabara, P. J. and Tao, S. (2011). Electrochemical synthesis of ammonia based on doped-ceria-carbonate composite electrolyte and perovskite cathode. *Solid State Ionics* 201: 94-100.
- Anastasijevic, N.A. (2009). NEMCA From discovery to technology. *Catal Today*. 146: 308-311.
- Bare, S.R., Strongin, D.R. and Somorjai, G.A. (1986). Ammonia synthesis over iron single-crystal catalysts: The effects of alumina and potassium. *J Phys Chem*. 90: 4726-4729.
- Bond, G.C. (1987). Heterogeneous catalysis: Principles and application. 2<sup>nd</sup> edition. New York: Oxford University Press.
- Büchner, W., Schliebs, R., Winter, G. and Büchel, K. H. (1989). Industrial inorganic chemistry, Weinheim: VCH Publishers.
- Chen, C. and Ma, G. (2009). Proton conduction in  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\alpha}$  at intermediate temperature and its application to synthesis of ammonia at atmospheric pressure. *J Alloys Compd*. 485: 69-72.
- Dahl, S., Logadottir, A., Jacobsen, C.J.H. and Nørskov, J.K. (2001). Electronic factors in catalysis: The volcano curve and the effect of promotion in catalytic ammonia synthesis. *Appl Catal A*. 222: 19-29.
- Ertl, G. (2009). Reactions at solid surfaces. New Jersey: John Wiley & Sons. 123.
- Guo, Y., Liu, B., Yang, Q., Chen, C., Wang, W. and Ma, G. (2009). Preparation via microemulsion method and proton conduction at intermediate-temperature of  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ . *Electrochem Commun*. 11: 153-156.
- Kirk, R. and Othmer, D. (1985). Encyclopedia of chemical technology. New York: John Wiley & Sons. Inc.
- Kokkofitis, C., Ouzounidou, M., Skodra, A. and Stoukides, M. (2007). High temperature proton conductors: Applications in catalytic processes. *Solid State Ionics* 178: 507-513.
- Köleli, F. and Kayan, D.B. (2010). Low overpotential reduction of dinitrogen to ammonia in aqueous media. *J of Electroanalytical Chemistry* 638: 119-122.
- Lan, R., Irvine J.T.S., Tao, S. (2012). Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *Int J Hyd Energy*. 37: 1489-1494.
- Lan, R., Irvine, J.T.S. and Tao, S. (2013). Synthesis of ammonia directly from air and water at ambient temperature and pressure. *Sci Rep*. 3: 1145.
- Li, Z. J., Liu, R. Q., Wang, J. D., Xie, Y. H. and Yue, F. (2005a). Preparation of  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  by the citrate method and its application in the synthesis of ammonia at atmospheric pressure. *J Solid State Electrochem*. 9: 201-204.
- Li, Z.J., Liu, R.Q., Xie, Y.H., Feng, S. and Wang, J.D. (2005b). A novel method for preparation of doped  $\text{Ba}_3(\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82})\text{O}_{9-\delta}$ : Application to ammonia synthesis at atmospheric pressure. *Solid State Ionics* 176: 1063-1066.
- Lide, D.R. (1995). Handbook of Chemistry and Physics. 76th edition, CRC Press, Florida, pp. 5-68.
- Liu, R.Q., Xie, Y.H., Wang, J.D., Li, Z.J. and Wang, B.H. (2006). Synthesis of ammonia at atmospheric pressure with  $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (M = La, Y, Gd, Sm) and their proton conduction at intermediate temperature. *Solid State Ionics* 177: 73-76.

- Ma, Q., Ma, J., Zhou, S., Yan, R., Gao, J. and Meng G. (2007). A high-performance ammonia-fueled SOFC based on a YSZ thin-film electrolyte, *J. Power Sources* 164 86-89.
- Manchester, K.L. (2002). Man of Destiny: The Life and Work of Fritz Haber. *Endeavour* 26(2): 64-69.
- Marnellos, G. and Stoukides, M. (1998). Ammonia synthesis at atmospheric pressure. *Science* 282: 98-100.
- Marnellos, G., Zisekas, S. and Stoukides, M. (2000). Synthesis of ammonia at atmospheric pressure with the use of solid state proton conductors. *J Catal.* 193: 80-87.
- Murakami, T., Nishikiori, T., Nohira, T., and Ito, Y. (2003). Electrolytic Synthesis of Ammonia in Molten Salts under Atmospheric pressure. *J Am Chem Soc.* 125: 334-335.
- Murakami, T., Nishikiori, T., Nohira, T. and Ito, Y. (2005). Investigation of Anodic Reaction of Electrolytic Ammonia synthesis in molten salts under atmospheric pressure. *J Electrochem Soc.* 152(5): D75-D78.
- Ouzounidou, M., Skodra, A., Kokkofitis, C. and Stoukides, M. (2007). Catalytic and electrocatalytic synthesis of  $\text{NH}_3$  in a  $\text{H}^+$  conducting cell by using industrial Fe catalyst. *Solid State Ionics* 178: 153-159.
- Schlögl R. (2003). Ammonia Synthesis: Catalytic Synthesis of Ammonia – A “Never-Ending Story”?. *Angew Chem Int Ed.* 42: 2004–2008.
- Skodra, A. and Stoukides, M. (2009). Electrocatalytic synthesis of ammonia from steam and nitrogen at atmospheric pressure. *Solid State Ionics* 180: 1332-1336.
- Thomas, J.M. and Thomas, W.J. (1997). Principle and practice of heterogeneous catalysis. Weinheim: VCH Publishers.
- Waugh, K.C., Butler, D. and Hayden, B.E. (1994a). The mechanism of the poisoning of ammonia synthesis catalysts by oxygenates  $\text{O}_2$ , CO and  $\text{H}_2\text{O}$ : an in situ method for active surface determination. *Catal Lett.* 2: 197-210.
- Waugh, K.C., Butler, D.A. and Hayden, B.E. (1994b). On the mechanism of poisoning and promotion of ammonia synthesis. *Top Catal.* 1: 295-301.
- Wang, J. D., Xie, Y. H., Zhang, Z. F., Liu, R. Q. and Li, Z. J. (2005). Protonic conduction in  $\text{Ca}^{2+}$ -doped  $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$  (M = Ce, Zr) with its application to ammonia synthesis electrochemically. *Mater Res Bull.* 40: 1294-1302.
- Wang, W.B., Cao, X.B., Gao, W.J., Zhang, F., Wang, H.T. and Ma, G.L. (2010). Ammonia synthesis at atmospheric pressure using a reactor with thin solid electrolyte  $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$  membrane. *J Membr Sci.* 360:397-403.
- Zamfirescu, C. and Dincer, I. (2008). Using ammonia as a sustainable fuel. *J Power Sources.* 185: 459-465.

