

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ด้วยวิธีการ  
ตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมี

SYNTHESIS OF CERIUM OXIDE NANOCATALYSTS BY  
THE SONO-ASSISTED PRECIPITATION METHOD



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2562

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS OF CERIUM OXIDE NANOCATALYSTS BY  
THE SONO-ASSISTED PRECIPITATION METHOD



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE  
REQUIREMENT FOR  
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
ACADEMIC YEAR 2019

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมี

Synthesis of cerium oxide nanocatalysts by the sono-assisted precipitation method

ชื่อนักศึกษา นายปรีศนนท์ บุญแสง รหัสนักศึกษา 59050437  
นายศวิวัฒน์ ฉันทยามงคลกิตติ รหัสนักศึกษา 59050473

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา เคมี

คณะ วิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)

ปีการศึกษา 2562

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2562

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ศ.ดร.นราธิป วิทยากร ประธานกรรมการ	น.ว.อ.ป. วิทยากร
ผศ.ดร.ชาลย์ ศรีวงษ์ กรรมการ	
ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	ปานไพลิน

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีการโซโนเคมี			
ชื่อนักศึกษา	นายปรีศนนท์	บุญแสง	รหัสนักศึกษา	59050437
	นายศวัฒน์	ฉันทามงคลกิตต์	รหัสนักศึกษา	59050473
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)			
ภาควิชา	เคมี			
คณะ	วิทยาศาสตร์			
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)			
ปีการศึกษา	2562			
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ปานไพลิน	สีหาราช		

### บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาและพัฒนาวัสดุที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate; DMC) โดยตรงจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide; CO<sub>2</sub>) และเมทานอล (methanol; CH<sub>3</sub>OH) โดยได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ (cerium oxide; CeO<sub>2</sub>) โดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมี (sono-assisted precipitation method) ที่มีการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกที่ความเข้มต่าง ๆ เพื่อศึกษาผลที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาค และยังได้ทำการศึกษาการเจือโลหะโคบอลต์ร้อยละ 5 โดยโมล เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) พบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซด์คือซีเรียมไฮดรอกซิลคาร์บอเนต (Ce(OH)CO<sub>3</sub>) ส่วนตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง คือ CeO<sub>2</sub> และพบว่าโลหะโคบอลต์ที่เจือลงไปได้เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของ CeO<sub>2</sub> จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าลักษณะอนุภาค CeO<sub>2</sub> ที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนมีรูปร่างเป็นทรงกลม ส่วนที่เตรียมได้จากการที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำ และที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงเป็นทรงกระสวย โดยอนุภาคที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าเนื่องจากมีอัตราการเกิดนิวเคลียสที่สูงกว่า ส่วนตัวอย่างที่ทำการเจือโคบอลต์ที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เตรียมจากทั้ง 3 วิธีมีรูปร่างเป็นทรงกระสวยและทรงกลมกระจายตัวกัน และจากการตรวจสอบสมบัติทางแสงและช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน พบว่า  $\text{CeO}_2$  ที่เจือด้วยโลหะโคบอลต์ มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ที่ใกล้เคียงกับ  $\text{CeO}_2$  บริสุทธิ์

คำสำคัญ : ซีเรียออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยา การตกตะกอน โซโนเคมี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Synthesis of cerium oxide nanocatalysts by the sono-assisted precipitation method		
Students	Mr. Patsanon	Boonsang	Student ID 59050437
	Mr. Yossawat	Thanyamongkolkit	Student ID 59050473
Degree	Bachelor of Science (INDUSTRIAL CHEMISTRY)		
Department	Chemistry		
Faculty	Science		
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)		
Academic Year	2020		
Advisor	Assistant Professor Dr. Panpailin Seeharaj		

### Abstract

This special project studied and developed materials to be used as catalysts for synthesis dimethyl carbonate (DMC) by direct synthesis from carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) and methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) catalysts were prepared by the sono-assisted precipitation method. The effect of ultrasonic wave irradiation intensity on the crystal structure and the microstructure was investigated. Then 5 mole percent (mol%) of cobalt metal (Co) was doped into  $\text{CeO}_2$  to improve the catalytic property. The results from X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR) showed that the as-prepared samples were cerium hydroxyl carbonate ( $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ ) and single phase  $\text{CeO}_2$  catalysts were obtained after calcining at  $600\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 hours. After doping, Co was not incorporated into  $\text{CeO}_2$  structure. The morphology studied by scanning electron microscopy (SEM) showed that the  $\text{CeO}_2$  catalysts prepared by precipitation method had spherical shape, while  $\text{CeO}_2$  prepared by irradiation with low intensity ultrasonic wave and high intensity ultrasonic wave had spindle shape. The  $\text{CeO}_2$  spindles prepared by irradiation with high intensity ultrasonic wave were smaller than those of low intensity irradiation due to the higher nucleation rate. The Co doped  $\text{CeO}_2$  had mixed shape of

spindle and spherical shape. The optical property study showed that the Co doped  $\text{CeO}_2$  catalysts was similar to the pure  $\text{CeO}_2$  catalysts.

**Keywords :** Cerium oxide, catalyst, precipitation, sono-assisted precipitation



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษเล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์จากผู้มีอุปการะคุณหลายท่าน ดังนี้

ขอขอบพระคุณท่านอาจารย์ที่ปรึกษาของโครงการพิเศษ ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่กรุณาคอยให้คำปรึกษา แก้ไขปัญหาต่าง ๆ ตลอดจนคอยช่วยให้คำชี้แนะแนวทาง หลักการและวิธีการต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างสูง จนทำให้โครงการพิเศษเล่มนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณท่านอาจารย์ ศ.ดร.นราธิป วิทยากร ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการให้ใช้เครื่อง-โซโนเคมีและช่วยให้คำแนะนำต่าง ๆ เกี่ยวกับการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่เป็นประโยชน์อย่างสูงต่อโครงการพิเศษเล่มนี้

ขอขอบพระคุณท่านอาจารย์ ผศ.ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือให้คำแนะนำในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ ตลอดจนแนวทางในการแก้ไขปัญหาดังกล่าวที่เกิดขึ้นจนโครงการพิเศษสามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณที่ ๆ นักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ที่ดูแลเครื่องมือทุกท่าน ที่ปริญาโทที่กำลังศึกษา-อยู่ที่คอยให้ความช่วยเหลือต่าง ๆ คอยให้คำแนะนำ ช่วยสอนการใช้เครื่องมือทุกอย่างเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณบิดา มารดา และเพื่อน ๆ ที่ได้ให้กำลังใจและเป็นแรงผลักดันในการทำโครงการพิเศษนี้เสมอมา

ผู้จัดทำหวังเป็นอย่างยิ่งว่าโครงการพิเศษเล่มนี้จะเป็นประโยชน์ต่อท่านผู้อ่านไม่ว่ามากหรือน้อยเพียงใด ผู้จัดทำขอยกความดีความชอบนี้ให้แก่คณาจารย์ทุกท่านที่คอยดูแลช่วยเหลือจนโครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี หากเกิดความผิดพลาดประการใดผู้จัดทำต้องขออภัยมา ณ ที่นี้

ปรีศนนท์ บุญแสง

ยศวัฒน์ ฉันทยามงคลกิตติ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ญ
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>4</b>
2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	4
2.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	5
2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์.....	5
2.2 วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์.....	5
2.2.1 ลักษณะสมบัติทั่วไปของซีเรียมออกไซด์.....	5
2.2.2 สารเติมแต่งโคบอลต์.....	8
2.3 กระบวนการตกตะกอน.....	8
2.3.1 วิธีการตกตะกอนร่วม.....	8
2.3.2 วิธีการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกัน.....	9
2.4 โซโนเคมี.....	9
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	11
2.5.1 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ที่เจือไอออนโลหะทรานซิชันสำหรับเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.5.2	ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์เพื่อใช้ในการเปลี่ยนเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโดเมทิลคาร์บอนเนต .....	13
2.5.3	การสังเคราะห์อนุภาคซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่งและทรงกลมด้วยกระบวนการใช้สารละลายที่ไม่รุนแรง .....	15
2.5.4	การเตรียมแท่งนาโนซีเรียมออกไซด์ โดยวิธีผ่านโซนิเคชันและการตกตะกอน .....	17
2.5.5	การสังเคราะห์แท่งนาโนซีเรียม(II) ออกไซด์ ด้วยวิธีอัลตราโซนิกโดยใช้โพลีเอทิลีนไกลคอล .....	19
<b>บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย .....</b>		<b>21</b>
3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์ .....	21
3.2	สารเคมี .....	22
3.3	การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> ) .....	23
3.4	การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> ) โดยการเจือด้วยโลหะโคบอลต์ .....	25
3.5	การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของตัวเร่งซีเรียมออกไซด์ .....	27
3.5.1	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด .....	27
3.5.2	การตรวจโครงสร้างหลักด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ .....	29
3.5.3	การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี .....	30
3.5.4	การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ .....	31
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล .....</b>		<b>33</b>
4.1	การเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา .....	33
4.1.1	การศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างโมเลกุล .....	33
4.1.2	การวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ .....	40
4.1.3	การศึกษาสัณฐานวิทยา .....	43
4.1.4	การศึกษาสมบัติทางแสง .....	46
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ .....</b>		<b>50</b>
5.1	สรุปผลการวิจัย .....	50
5.2	ข้อเสนอแนะ .....	52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
เอกสารอ้างอิง .....	53
ภาคผนวก.....	56
ภาคผนวก ก ลักษณะของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้.....	57
ภาคผนวก ข การคำนวณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ .....	58
ภาคผนวก ค การคำนวณหาขนาดผลึก.....	59
ภาคผนวก ง การคำนวณค่าขนาดหน่วยเซลล์.....	61
ภาคผนวก จ การคำนวณธาตุองค์ประกอบตามทฤษฎี.....	63
ภาคผนวก ฉ การคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง .....	64



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติของซีเรียมออกไซด์ .....	6
2.2 คุณสมบัติของโลหะโคบอลต์.....	8
2.3 ปริมาณพื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน.....	14
2.4 ผลลัพธ์ของการวิเคราะห์ TPR-1, TPO และ TPR-2 ของ $CeO_2$ ที่เตรียมไว้.....	18
3.1 สภาวะการบ่มของสารละลายซีเรียมออกไซด์.....	24
3.2 สภาวะการบ่มของสารละลายซีเรียมออกไซด์เจือโลหะโคบอลต์.....	27
4.1 ค่าขนาดผลึกและความยาวของหน่วยเซลล์ของสารที่สังเคราะห์ได้ .....	36
4.2 ธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ .....	40
4.3 การเปรียบเทียบขนาดของอนุภาคของตัวอย่างที่แตกต่างกัน .....	44
4.4 ค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสง และช่วงต่างระหว่างชั้นพลังงานของสารตัวอย่างชนิดต่าง ๆ.....	49

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาระหว่างมีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 4	
2.2 โครงสร้างของซีเรียมออกไซด์.....	7
2.3 เจ็ทสตรีมที่เกิดขึ้นจากการแตกตัวของฟองแก๊สในของเหลว.....	11
2.4 ภาพถ่าย SEM ของ CeO <sub>2</sub> (a) ทรงแท่ง (b และ c) ทรงกระสวย (d) ทรงดอกไม้ และ (e) ทรงกลม.....	12
2.5 (a) การสลายตัวของสีย้อม RhB (b) อัตราการสลายตัวของสีย้อม RhB (c) ความสามารถในการสลายตัวเมื่อเจือ CeO <sub>2</sub> ด้วยไอออนโลหะทรานซิชันต่างกัน และ (d) ความสามารถในการสลายตัวของ CeO <sub>2</sub> :Cu ที่ความเข้มข้นต่างกัน .....	13
2.6 กราฟ XRD pattern (a) CeO <sub>2</sub> เมื่อรูปทรงแตกต่างกัน และ (b) ซีเรียมทรงแท่งที่เจือ CoO, CuO, CaO และ NiO.....	14
2.7 ผลผลิต DMC (a) เมื่อ CeO <sub>2</sub> มีรูปทรงต่างกัน (b) เมื่อเจือออกไซด์ต่างกัน.....	15
2.8 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคซีเรียมถูกสังเคราะห์ในสารละลายที่อุณหภูมิ 25°C โดยมีช่วงเวลาก่อนการให้ความร้อน (a) 0h, (b) 24h, (c) 72h และ (d) 120h.....	16
2.9 ขนาดอนุภาคและปริมาณการตกตะกอนของตัวอย่างที่ได้ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างกัน หลังจากบ่มที่ 25 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง.....	16
2.10 ภาพ SEM ของ CeO <sub>2</sub> ที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนปกติในสารละลายตัวกลาง โดยใช้: (a) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> และ (b) NaOH.....	17
2.11 แสดงภาพ SEM ของ CeO <sub>2</sub> ที่เตรียมได้จากวิธีตกตะกอนร่วมกับโซนิเคชันในสารละลายตัวกลาง (a) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> และ (b) NaOH.....	18
2.12 (a และ b) ภาพ TEM ของแท่งนาโน CeO <sub>2</sub> (c) ภาพ HRTEM ของแท่งนาโน และ (d) สเปกตรัม EDS ของแท่งนาโน CeO <sub>2</sub> .....	19
2.13 ภาพถ่าย TEM ของ CeO <sub>2</sub> (a) ตัวอย่างที่ไม่ให้คลื่นอัลตราโซนิก (b) ตัวอย่างที่ให้คลื่นอัลตราโซนิก 10 นาที (c) ตัวอย่างที่ให้คลื่นอัลตราโซนิก 30 นาที และ (d) ตัวอย่างที่ให้คลื่นอัลตราโซนิก 1 ชั่วโมง .....	20
2.14 กลไกการก่อตัวของทรงแท่งนาโน CeO <sub>2</sub> .....	20
3.1 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> ) โดยการตกตะกอนร่วมกับโซนิเคมี .....	24

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.2 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> ) โดยการตกตะกอนร่วมกับโซโนเคมีโดยการเจือโลหะโคบอลต์.....	26
3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน .....	28
3.4 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM.....	28
3.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ .....	30
3.6 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ .....	30
3.7 เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	31
3.8 แสดงภาพเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	32
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ .....	34
4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ CeO <sub>2</sub> (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ.....	35
4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ CeO <sub>2</sub> ที่เจือโลหะโคบอลต์ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ.....	37
4.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ.....	38
4.5 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ.....	38
4.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของ CeO <sub>2</sub> ที่เจือโลหะโคบอลต์ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ.....	39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.7 EDS สเปกตรัมของ $CeO_2$ ที่ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก.....	41
4.8 EDS สเปกตรัมของ $CeO_2$ ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก .....	41
4.9 EDS สเปกตรัมของ $CeO_2$ ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ .....	42
4.10 EDS สเปกตรัมของ $CeO_2$ เจือโลหะโคบอลต์ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ ..	42
4.11 กลไกการเกิดรูปทรงกระสวยของตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ .....	44
4.12 ภาพถ่าย SEM ของ $CeO_2$ ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ .....	45
4.13 ภาพถ่าย SEM ของ $CeO_2$ ที่เจือโลหะโคบอลต์ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ.....	46
4.14 ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของ $CeO_2$ ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ .....	47
4.15 การหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของของ $CeO_2$ ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบด้วยวิธีของ Tuac's.....	47
4.16 ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของ $CeO_2$ ที่เจือโลหะโคบอลต์ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ.....	48
4.17 การหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของของ $CeO_2$ ที่เจือโลหะโคบอลต์ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบด้วยวิธีของ Tuac's .....	49

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันมีการเผาไหม้เกิดขึ้นมากมาย ไม่ว่าจะเป็นการสันดาป การเผาเชื้อเพลิง การเกิดปฏิกิริยาเคมี หรือการเปลี่ยนพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานรูปแบบอื่น ๆ ส่งผลให้มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbondioxide; CO<sub>2</sub>) ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในทุก ๆ ปี ส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์แก๊สเรือนกระจก (greenhouse effect) ที่นำไปสู่ภาวะโลกร้อน ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์ถือเป็นองค์ประกอบหลักของแก๊สเรือนกระจกโดยคิดเป็นร้อยละ 75 ของแก๊สทั้งหมด [1] โดยคาร์บอนไดออกไซด์สามารถนำมาผลิตเป็นสารเคมีที่มีประโยชน์ได้ เช่น เมทานอล (methanol; CH<sub>3</sub>OH) เอทานอล (ethanol; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) กรดฟอร์มิก (formic acid; HCOOH) ฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde; HCHO) มีเทน (methane; CH<sub>4</sub>) และไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate; DMC) [2] ดังนั้นโครงการพิเศษนี้จึงได้มีการคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพเพื่อใช้ในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็น DMC ซึ่งสามารถทำได้โดยใช้เมทานอลกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุไว้ในเครื่องปฏิกรณ์ (reactor) จากนั้นอัด CO<sub>2</sub> เข้าไปแล้วให้ความร้อนพร้อมกับบ่นกวนอย่างต่อเนื่อง และทิ้งไว้เป็นเวลาที่เหมาะสมจึงได้ DMC ที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น ใช้เป็นสารเติมแต่งเพิ่มค่าออกเทนในน้ำมัน ช่วยเพิ่มการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง ซึ่งวิธีการนี้ถือเป็นอีกหนึ่งแนวทางในการลดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ [3]

ในโครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาและพัฒนาวัสดุที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ DMC โดยตรง โดยเลือกใช้วัสดุซีเรียมออกไซด์ (cerium oxide; CeO<sub>2</sub>) ซึ่งเป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะที่มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์แบบฟลูออไรต์ (fluorite cubic structure) จากการศึกษาพบว่า CeO<sub>2</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็น DMC ดังนั้นโครงการพิเศษนี้จึงได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub> โดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมี (sono-assisted precipitation) เพื่อให้มีรูปร่างและพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาที่มากขึ้น ยังได้ทำการเจือโลหะโคบอลต์ (cobalt; Co) ลงไปเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็น DMC โดยโครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาผลของวิธีการสังเคราะห์ CeO<sub>2</sub> โดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมีโดยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่าง ๆ และผลของการเจือโลหะโคบอลต์ ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการสังเคราะห์ DMC โดยตรงจาก CO<sub>2</sub> และเมทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1) ศึกษาการสังเคราะห์หอนุภาค  $\text{CeO}_2$  โดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมี ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา และสมบัติทางแสง
- 1.2.2) ศึกษาผลของการเจือโลหะโคบอลต์ลงใน  $\text{CeO}_2$  ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา และสมบัติทางแสง

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.3.1) ศึกษาการสังเคราะห์หอนุภาค  $\text{CeO}_2$  ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมี โดยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกที่มีความเข้มต่าง ๆ ดังนี้
  - 1.3.1.1 ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก
  - 1.3.1.2 ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำ โดยใช้กำลังอัลตราโซนิก 80/320 watt 35 kHz
  - 1.3.1.3 ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก ความเข้มสูงที่แอมพลิจูดร้อยละ 60 (a.m.p.) หัว 150 watt/cm<sup>2</sup> 20 kHz
- 1.3.2) ศึกษาผลของการเจือโลหะโคบอลต์ลงใน  $\text{CeO}_2$  โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลร้อยละ 5 ของ  $\text{CeO}_2$
- 1.3.3) ศึกษาการตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติต่าง ๆ ด้วยเทคนิคดังนี้
  - 1.3.3.1 ตรวจสอบโครงสร้างผลึกและโครงสร้างโมเลกุลด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD)
  - 1.3.3.2 ตรวจสอบสมบัติทางแสงและช่องว่างระหว่างแถบพลังงานด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible diffuse reflectance spectrophotometer; UV-DRS)
  - 1.3.3.3 ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrophotometer; FT-IR)
  - 1.3.3.4 ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

- 1.4.1) สามารถสังเคราะห์อนุภาค  $\text{CeO}_2$  ได้โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีไฮโนเคมี
- 1.4.2) ทำให้ทราบถึงผลของการเจือโลหะโคบอลต์ใน  $\text{CeO}_2$  ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติทางแสง
- 1.4.3) สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$  ที่มีประสิทธิภาพสูงไปต่อยอดใช้ในการผลิตระดับภาคอุตสาหกรรมได้ต่อไป



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

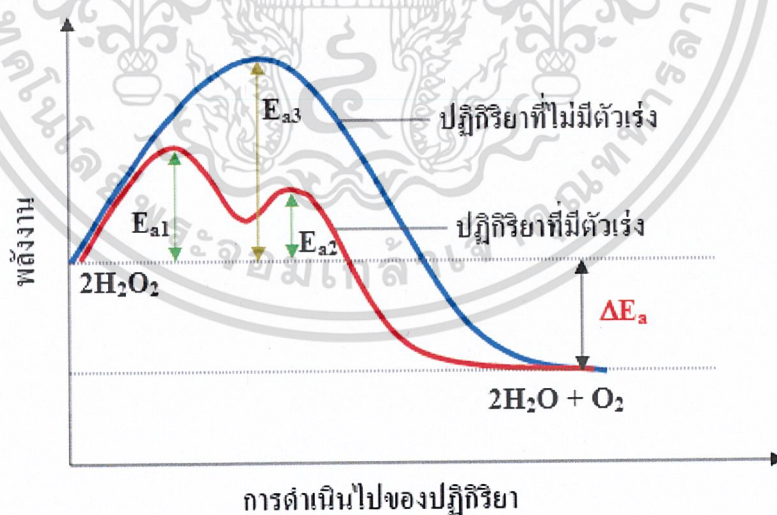
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีพื้นฐานวิธีในการสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาของซีเรียมไดออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) ในการสังเคราะห์ DMC โดยตรงจาก  $\text{CO}_2$  และเมทานอล และได้รวบรวมเอกสารทางวิชาการ งานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

การเร่งปฏิกิริยา (catalysis) คือ การทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น โดยการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดเปลี่ยนแปลงอัตราเร็วในการเกิด ตัวเร่งปฏิกิริยา มีทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมี เช่น โลหะ และตัวเร่งปฏิกิริยาทางชีวภาพ เช่น เอนไซม์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่เติมลงไปในการปฏิกิริยาโดยสารเหล่านี้จะไม่มีผลต่อการทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาแต่จะมีผลไปลดค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (activation energy;  $E_a$ ) ทำให้ปฏิกิริยานั้นเกิดได้ง่ายมากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.1 และหลังจากการเกิดปฏิกิริยาแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปจะยังคงมีสมบัติและปริมาณเหมือนเดิม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถพบได้ในชีวิตประจำวัน ได้แก่ เอนไซม์ต่าง ๆ ในร่างกายของเราซึ่งมีลักษณะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้เกิดการย่อยอาหารได้เร็วมากขึ้น เป็นต้น [4]



รูปที่ 2.1 การเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาระหว่างมีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยทั่วไปสามารถแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเคมีได้เป็น 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ และ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ดังนี้

### 2.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งที่มีวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเนื้อเดียวกันและละลายอยู่ด้วยกัน ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยากรด (acid catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาเบส (base catalyst) ในสารละลาย เช่น กรดซัลฟิวริก โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น โดยข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งวิวิธพันธ์ มีค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำ และลดปัญหาการสลายตัวของผลผลิตเนื่องจากปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะปกติ ส่วนข้อเสีย คือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้น และผลผลิตได้ยากเนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน และหลังขั้นตอนการแยกอาจต้องเพิ่มวิธีการจัดการกับของเสีย

### 2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคแตกต่างจากสารตั้งต้นและสารเข้าทำปฏิกิริยา หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เช่น โลหะ และซีโอไลต์ เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะถูกดูดซับ (adsorption) และเกิดการคายซับ (desorption) โดยตัวทำปฏิกิริยาจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบริเวณตำแหน่งกัมมันต์ (active site) และเกิดปฏิกิริยา ผลผลิตที่เกิดขึ้นจะถูกคายออกจากตำแหน่งกัมมันต์เพื่อให้ตัวทำปฏิกิริยาเข้ามาดูดซับบนผิวแล้วเกิดปฏิกิริยาต่อไป โดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่ดีต้องมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นได้ดีแต่ดูดซับผลิตภัณฑ์ได้น้อย [5]

## 2.2 วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์

### 2.2.1 ลักษณะสมบัติทั่วไปของซีเรียมออกไซด์

ซีเรียม (Ce) เป็นธาตุหายาก (rare earths) ธาตุหนึ่งที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ ตั้งแต่การใช้ผสมในเหล็กหล่อชนิดพิเศษ การผลิตผงขัดเลนส์ การเติมให้เกิดสีในแก้ว การเติมในสีทนแสงยูวี การผลิตสารเร่งปฏิกิริยาในการกลั่นน้ำมัน และการลดมลพิษจากท่อไอเสียรถยนต์ ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยอย่างกว้างขวาง ในการใช้สารประกอบซีเรียมออกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ และขั้วไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cell) และการผลิตสารเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในการแยกไฮโดรเจนจากสารไฮโดรคาร์บอน เพื่อใช้ป้อนเซลล์เชื้อเพลิง โดยงานวิจัยส่วนใหญ่จะใช้เทคโนโลยีการสังเคราะห์อนุภาคนาโน (nano-sized particle) ของสารประกอบของซีเรียมออกไซด์ โดยมีธาตุอื่น ๆ เจือปน (dope) เข้ามาด้วยในปริมาณที่เหมาะสม ทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้ดี ลดอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งและเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นสารเร่งปฏิกิริยาในการแยกไฮโดรเจนได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

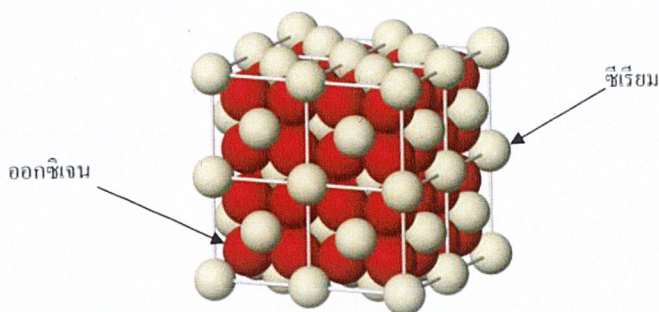
นอกจากนั้นยังพบว่าการใช้สารประกอบ  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร สามารถช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูป (sintering) ทำให้เนื้อวัสดุมีความสม่ำเสมอสูง มีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานทางด้านสารเร่งปฏิกิริยาและเซลล์เชื้อเพลิงได้ดี [6]

ในขั้นตอนการเปลี่ยนสารประกอบซีเรียมให้เป็น  $\text{CeO}_2$  สามารถทำได้โดยตกตะกอนให้เป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ก่อน โดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยาในลักษณะที่เป็นไมโครอิมัลชันคือการนำไมโครอิมัลชันของสารประกอบซีเรียมและแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์มาผสมและกวนเข้าด้วยกัน ทำให้มีการชนและรวมตัวของหยดน้ำและเกิดปฏิกิริยาการตกตะกอนขึ้นภายในหยดน้ำ ซึ่งปฏิกิริยาที่ถูกจำกัดโดยขนาดของหยดน้ำ ทำให้ตะกอนที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กตามขนาดหยดน้ำด้วย เมื่อมีการระเหยเพื่อไล่ส่วนที่เป็นของเหลวออกและทำให้แห้งจะนำตะกอนไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส เพื่อเปลี่ยนซีเรียมไฮดรอกไซด์ให้เป็นผง  $\text{CeO}_2$  [6] โดย  $\text{CeO}_2$  มีสมบัติต่าง ๆ ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของซีเรียมออกไซด์ [6]

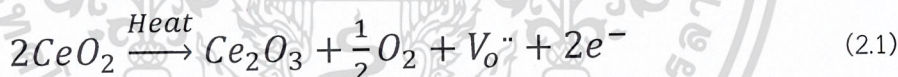
ชื่อ	Cerium oxide, Cerium(VI) dioxide, Ceric oxide, Ceria
CAS number	1306-38-3
สูตรโมเลกุล	$\text{CeO}_2$
น้ำหนักโมเลกุล	172.11 กรัมต่อโมล
ความหนาแน่น	7.65 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	240 °C
จุดเดือด	3500 °C
ลักษณะทั่วไป	ผงสีเหลืองซีด และที่ใช้ในงานอุตสาหกรรมเป็นสีน้ำตาล ไม่ละลายน้ำ (water insoluble) ไม่ลุกติดไฟ (Non-flammable)

ซีเรียมออกไซด์มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์แบบฟลูออไรต์ (fluorite cubic structure) และมีค่าคงที่แลตทิซ (lattice parameter) เท่ากับ 5.411 Å (JCPDS: 34-0394) โดยทั่วไปซีเรียมมีสถานะของวาเลนซ์อิเล็กตรอน (valence state) อยู่ 2 สถานะ คือ  $\text{Ce}^{3+}$  และ  $\text{Ce}^{4+}$  ส่งผลให้เกิดซีเรียมออกไซด์ได้สองชนิด คือ  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}^{4+}$ ) และ  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ce}^{3+}$ ) ซึ่งซีเรียมออกไซด์ทั้งสองชนิดนี้มีโครงสร้างผลึกเป็นลูกบาศก์แบบฟลูออไรต์เหมือนกัน ส่งผลให้การเปลี่ยนสถานะระหว่าง  $\text{Ce}^{3+}$  และ  $\text{Ce}^{4+}$  สามารถเกิดขึ้นได้ง่าย [6] รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์

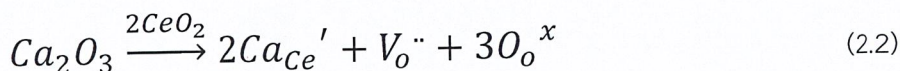


รูปที่ 2.2 โครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ [6]

โครงสร้างปกติของซีเรียมออกไซด์นั้นจะมีอะตอมอยู่ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ภายในโครงสร้างอย่างสมบูรณ์ กล่าวคือในหนึ่งหน่วยเซลล์จะประกอบไปด้วยไอออนของ  $Ce^{4+}$  อยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของหน่วยเซลล์แบบ face center cubic (FCC) ในขณะที่ไอออนของ  $O^{2-}$  จะอยู่ที่ตำแหน่งช่องว่างระหว่างไอออนแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral) ทั้ง 8 ช่อง ส่วนช่องว่างระหว่างไอออนแบบออกตะฮีดรอล (octahedral) อีก 4 ช่องที่เหลืออยู่จะไปจับเป็นพันธะ 4 พันธะกับ  $Ce^{4+}$  ดังรูปที่ 2.4 เมื่อมีการเผาไหม้ประกอบของโลหะออกไซด์ในบรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจนหรือมีออกซิเจนน้อยจะส่งผลให้ออกซิเจนหลุดออกจากโครงสร้าง ทำให้เกิดเป็นตำแหน่งว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) ขึ้น ซึ่งเกิดการรีดิวซ์จาก  $CeO_2$  ไปเป็น  $Ce_2O_3$  ดังสมการที่ 2.1



การเจือออกไซด์ของโลหะเข้าไปในโครงสร้างปกติของซีเรียมออกไซด์จะทำให้เกิดจุดบกพร่องขึ้นในลักษณะที่เป็นตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจน โดยทั่วไปสารประกอบออกไซด์เมื่อถูกเผาในบรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจนหรือมีออกซิเจนต่ำมาก (reducing atmosphere) จะทำให้มีออกซิเจนหลุดออกจากโครงสร้าง และจะเกิดเป็นตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนขึ้นในโครงสร้าง อย่างเช่นกรณีการเจือ  $Ca_2O_3$  เข้าไปใน  $CeO_2$  นั้นเป็นการแทนที่ไอออนของซีเรียมด้วยไอออนของแคลเซียม ทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนขึ้นในโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ [6] ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 2.2



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.2.2 สารเติมแต่งโคบอลต์ (Cobalt; Co)

โลหะโคบอลต์มีสีเงิน เปรราะ มีจุดหลอมเหลวสูง และมีค่าความต้านทานต่อการสึกหรอและความสามารถในการรักษาความแข็งแรงที่อุณหภูมิที่สูง โคบอลต์เป็นหนึ่งในสามของโลหะแม่เหล็กที่เกิดขึ้นตามธรรมชาตินอกจากเหล็กและนิกเกิล และยังคงความเป็นแม่เหล็กอยู่ในอุณหภูมิที่สูงขึ้น (1100 °C) กว่าโลหะชนิดอื่น ๆ เนื่องจากโคบอลต์มีอุณหภูมิคูรี (curie temperature) สูงสุดของโลหะทั้งหมด โคบอลต์ยังมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี [7] สมบัติของโลหะโคบอลต์แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติของโลหะโคบอลต์ [7]

สัญลักษณ์อะตอม	Co
จำนวนอะตอม	27
มวลอะตอม	58.93g / mol
หมวดหมู่	โลหะทรานซิชัน
ความหนาแน่น	8.86 g / cm <sup>3</sup> ที่ 20 °C
จุดหลอมเหลว	2723 °F (1495 °C)
จุดเดือด	5301 °F (2927 °C)
ความแข็งของ Moh	5

### 2.3 กระบวนการตกตะกอน (Precipitation process)

เป็นเทคนิคการแยกไอออนหรือโมเลกุลของสารในวัฏภาคของสารละลาย แล้วทำให้กระจายตัวมาอยู่ในวัฏภาคของแข็งซึ่งเรียกว่า ตะกอน ความบริสุทธิ์จากการตกตะกอน พิจารณาได้จากการเปรียบเทียบระหว่างผลคูณของไอออน (ion product) กับค่าคงที่การละลาย ( $K_{sp}$ )

#### 2.3.1) วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)

เทคนิคการตกตะกอนร่วมจะอาศัยวิธีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันของสารละลาย เพื่อให้เกิดการตกตะกอนขึ้น กระบวนการหลักที่เกิดขึ้นในการตกตะกอนประกอบด้วย การเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโต (growth) โดยทั่วไปถ้าระบบมีอัตราการเกิดนิวเคลียสที่สูงแต่มีอัตราการเติบโตที่ช้า อนุภาคของตะกอนที่ได้ออกมาจะมีขนาดเล็ก ตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อความบริสุทธิ์และลักษณะทางกายภาพของตะกอนที่เตรียมได้ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น pH และอัตราการผสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารละลาย กระบวนการตกตะกอนได้นำมาใช้ในการสังเคราะห์ผงเซรามิกอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง สามารถควบคุมสัณฐานวิทยาและการแจกแจงของขนาดอนุภาค ได้อย่างดี แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียของกระบวนการตกตะกอนคือต้องมีการแยกตะกอนออกจากสารละลาย การทำให้แห้ง และการให้ความร้อนแก่ตะกอนเพื่อทำให้เกิดเป็นผงเซรามิกตามที่ต้องการซึ่งวิธีการทำให้แห้งและการเผาไหม้ทำให้ตะกอนและผงเซรามิกเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่

### 2.3.2) วิธีการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous precipitation method)

เป็นวิธีการตกตะกอนแบบใหม่วิธีหนึ่ง โดยจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างพองอนุภาคของวัสดุฐานกับเกลือของสารละลายได้แก่ ออกซาเลต ไนเตรต ซัลเฟต หรือ คลอไรด์ ในตัวกลางที่เป็นเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH<sub>4</sub>OH) โซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) หรือ โซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO<sub>3</sub>) จากนั้นตะกอนของไฮดรอกไซด์หรือคาร์บอเนตของโลหะที่ไม่ละลายในน้ำจะเปลี่ยนเป็นออกไซด์ได้โดยการให้ความร้อน [8]

## 2.4 โซโนเคมี (Sonochemistry)

โซโนเคมีเป็นวิธีการสังเคราะห์ผลึกที่อาศัยคลื่นเสียงความถี่สูงหรือคลื่นอัลตราซาวด์ (ultrasonic wave) ในกระบวนการทางเคมี ได้แก่ การแตกพันธะเคมีและการกระตุ้นปฏิกิริยาเคมีให้เกิดการฟอร์มผลึกทั้งแบบสัณฐานและอสัณฐาน โดยคำว่า “โซโน” เป็นภาษาละตินมีความหมายว่า “เสียง” โซโนเคมีเป็นปรากฏการณ์ของกลไกการเปลี่ยนสภาพของฟองอากาศภายในของเหลวอันเนื่องจากพลังงานเสียงหรือที่เรียกว่า อะคูสติก คาวิเทชัน (acoustic cavitation) ประกอบด้วย การเกิด (creation) การเติบโต (growth) และการแตกของฟองแก๊ส (collapse of bubbles) ในช่วงเวลาในขั้นตอนแรกของการเกิดฟองอากาศนั้นต้องอาศัยพลังงานของเสียงที่มีความเข้มสูงกว่า 10 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งเพียงพอที่จะสลายพันธะเคมีของสารละลายให้แตกออกจากกันเป็นอนุพันธ์ของไอออนบวกและไอออนลบ ซึ่งอนุพันธ์เหล่านี้เองที่เป็นตัวชักนำหรือกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์รวมทั้งไอ (diffused vapor) ของสารละลาย ซึ่งไอที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดนิวเคลียสของฟองแก๊สในของเหลว

พลังงานความเข้มเสียงในตัวกลาง สามารถคำนวณได้ จากสมการที่ 2.3

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad (2.3)$$

เมื่อ	$I$	เป็นความเข้มของคลื่นเสียง
	$P_A$	เป็นแอมพลิจูดของความดันเสียง
	$\rho$	เป็นความหนาแน่นของของตัวกลาง
และ	$c$	เป็นความเร็วเสียงในตัวกลาง

ขั้นต่อไปจะเกิดการแพร่ของไอของสารละลายเข้าไปในฟองแก๊สเพิ่มขึ้น จนทำให้ฟองแก๊สมีขนาดเพิ่มขึ้นและในท้ายที่สุดฟองแก๊สเหล่านั้นที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 10-300 ไมครอน ที่ไม่สามารถจะทนแรงดันภายในได้อีกจะเกิดการระเบิดจากภายในฟองแก๊ส (implosive collapse) โดยจะปลดปล่อยความร้อนสูงถึง 5,000 เคลวิน และความดัน 200-500 ความดันบรรยากาศ ที่บริเวณเฉพาะตำแหน่งของแต่ละฟองแก๊ส (localism plosion) อย่างรวดเร็ว ( $<10^{-9}$  s) เวลาที่สั้นมากส่งผลให้เกิดอัตราการเย็นตัวสูงมาก ( $>10^{11}$  K/s) อุณหภูมิ ( $T_{max}$ ) และความดันสูงสุด ( $P_{max}$ ) ของการระเบิดของฟองแก๊สแบบแอดิแบติก (adiabatic collapse of the bubble) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.4 และ 2.5

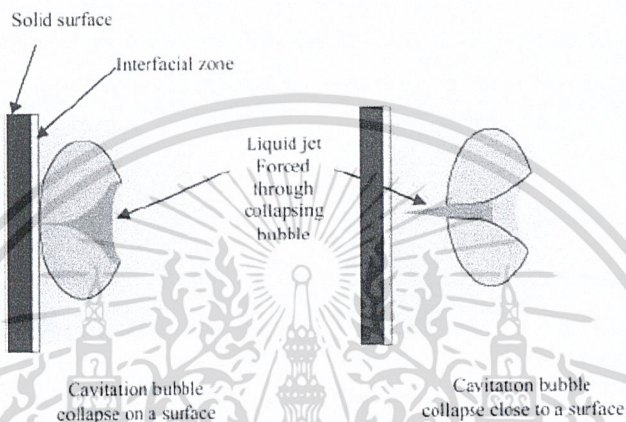
$$T_{max} = T_0 \left\{ \frac{P_m(K-1)}{P} \right\} \quad (2.4)$$

$$P_{max} = P_0 \left\{ \frac{P_m(K-1)}{P} \right\}^{K/(K-1)} \quad (2.5)$$

เมื่อ	$T_0$	เป็นอุณหภูมิของสิ่งแวดล้อม
	$K$	เป็น polytropic index ของแก๊สผสม
	$P$	เป็นความดันภายในฟองแก๊ส ณ ขณะที่มีขนาดใหญ่ที่สุด
และ	$P_m$	เป็นความดันในของเหลวชั่วขณะที่เกิดจากการแตกตัวของฟองแก๊ส

ผลของกระบวนการโซโนเคมีก่อให้เกิดเจ็ทสตรีม (jet stream) จากการแตกตัวของฟองแก๊ส ส่งผลให้เกิดแรงเฉือน (shear force) และคลื่นกระแทก (shock wave) จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการชนกันของอนุภาคด้วยความเร็วสูงและรุนแรง และเกิดความร้อนสูงในตำแหน่งที่ชนจนเกิดการหลอม (local melting) ของอนุภาคของแข็งที่แขวนลอยอยู่ในสารละลาย โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็งเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สั่นไหวสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอญญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และของเหลวเพิ่มขึ้นอย่างฉับพลัน ทำให้เกิดการฟอรัมเป็นผลึกของสารขึ้น ดังนั้นวิธีนี้จึงเป็นวิธีการสังเคราะห์สารที่มีประสิทธิภาพ และปฏิกิริยาเกิดอย่างรวดเร็ว ช่วยประหยัด พลังงาน เวลา และค่าใช้จ่ายได้ [9] รูปที่ 2.5 แสดงเจ็ทสตรีมที่เกิดขึ้นจากการแตกตัวของฟองแก๊สในของเหลว



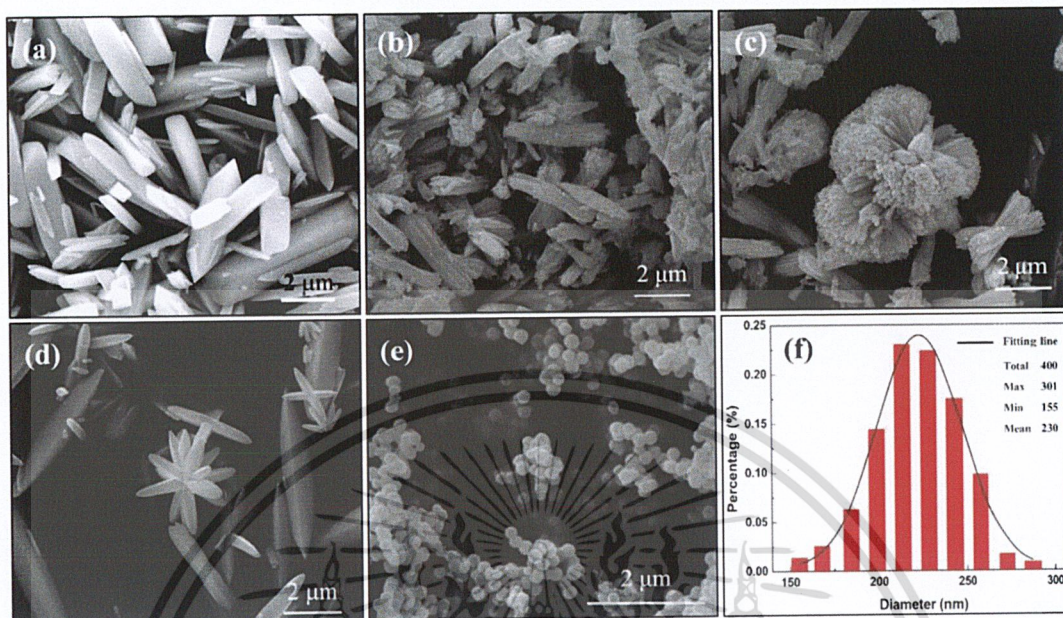
รูปที่ 2.3 เจ็ทสตรีมที่เกิดขึ้นจากการแตกตัวของฟองแก๊สในของเหลว [9]

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.5.1 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ที่เจือไอออนโลหะทรานซิชันสำหรับเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Controllable synthesis of transition metal ion-doped  $\text{CeO}_2$  micro/nanostructures for improving photocatalytic performance)

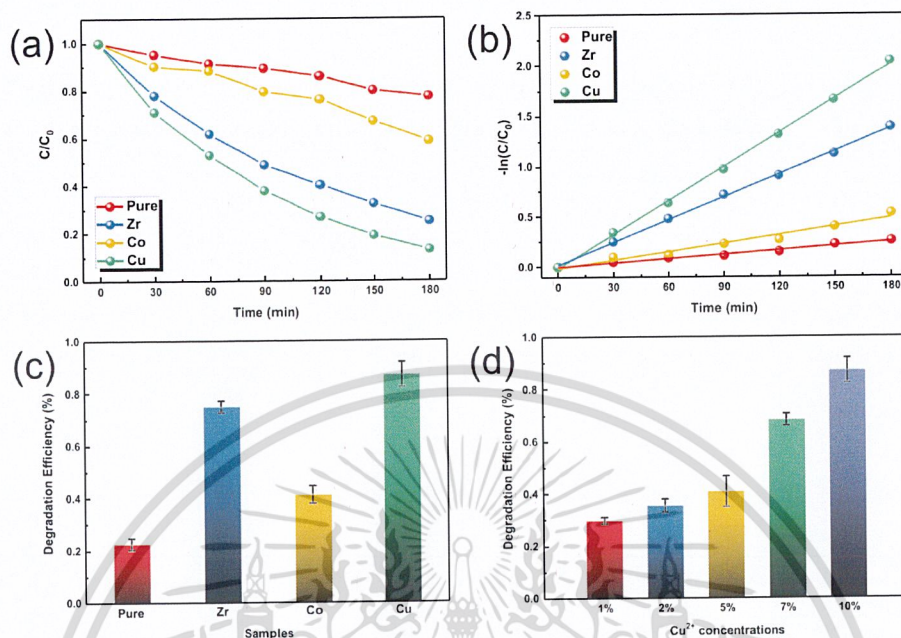
งานวิจัยของ Ye qi และคณะ [10] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนโลหะทรานซิชันสำหรับเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทำด้วยวิธีการตกตะกอน โดยเจือโลหะทรานซิชันลงไป 3 ชนิด ได้แก่ เซอร์โคเนียม (zirconium; Zr) โคบอลต์ (cobalt; Co) และคอปเปอร์ (copper; Cu) โดยสามารถสังเคราะห์อนุภาคได้ 4 รูปทรง คือ เมื่อไม่ได้ทำการเจือด้วยโลหะทรานซิชันจะได้เป็นทรงแท่ง (rod-shaped) เมื่อทำการเจือด้วย Zr จะได้เป็นทรงกระสวย (spindle) เมื่อทำการเจือด้วย Co จะได้เป็นทรงดอกไม้ (flower-like) และเมื่อทำการเจือด้วย Cu จะได้เป็นทรงกลม (nanosized spheres) ดังแสดงในรูปที่ 2.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 ภาพถ่าย SEM ของ CeO<sub>2</sub> (a) ทรงแท่ง (b และ c) ทรงกระสวย (d) ทรงดอกไม้ และ (e) ทรงกลม [10]

ในการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของ CeO<sub>2</sub> ในการสลายสีย้อมโร-ดามีน บี (rhodamine B; RhB) พบว่าความสามารถในการสลายสีย้อมของ CeO<sub>2</sub>:Cu ที่มีอนุภาคเป็นทรงกลมที่เตรียมโดยมีอัตราส่วนร้อยละ 10 โดยโมลของ Cu นั้นสามารถสลายสีย้อม RhB ได้มากที่สุด ณ เวลาที่เท่ากัน ซึ่งบ่งบอกถึงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้ดีที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งผลที่เกิดขึ้นเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วย Cu มีค่าแถบพลังงาน (energy band gap) นั้นค่าน้อยที่สุดคือ 2.58 อิเล็กตรอนโวลต์ [10]

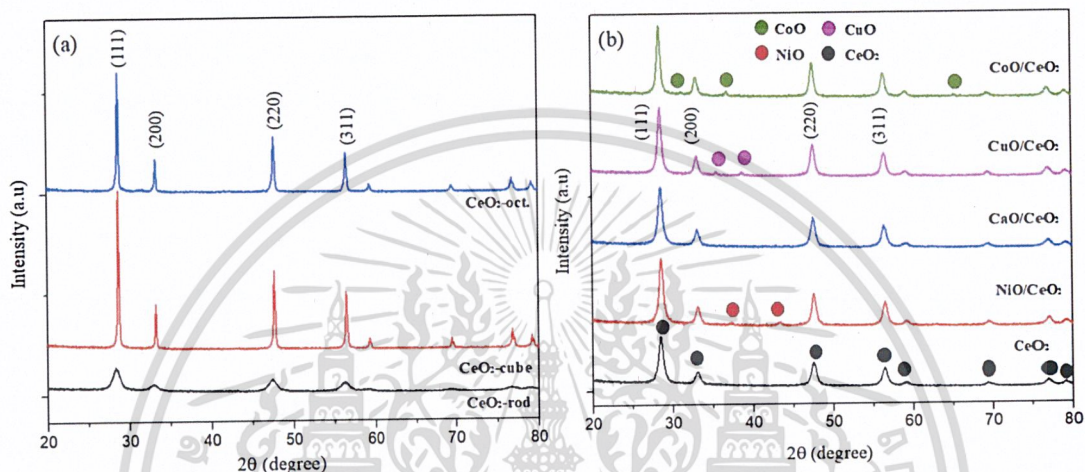


รูปที่ 2.5 (a) การสลายตัวของสีย้อม RhB (b) อัตราการสลายตัวของสีย้อม RhB (c) ความสามารถในการสลายตัวเมื่อเจือ  $CeO_2$  ด้วยไอออนโลหะทรานซิชันต่างกัน และ (d) ความสามารถในการสลายตัวของ  $CeO_2:Cu$  ที่ความเข้มข้นต่างกัน [10]

### 2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์เพื่อใช้ในการเปลี่ยนเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไดเมทิลคาร์บอเนต (Ceria nanostructured catalysts for conversion of methanol and carbon dioxide to dimethyl carbonate)

งานวิจัยของ Jawad Al-Darwish และคณะ [11] ที่ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์เพื่อใช้ในการเปลี่ยนเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไดเมทิลคาร์บอเนต โดยทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) ที่อุณหภูมิ  $170\text{ }^{\circ}C$  เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ซึ่งทำให้ได้รูปทรงต่างกันคือ ทรงแปดหน้า (octahedral) ทรงลูกบาศก์ (nanocubes) และทรงแท่งนาโน (nanorods) นอกจากนี้ยังเจือโลหะออกไซด์ต่าง ๆ ลงในทรงแท่งนาโน โดยเจือทั้งหมด 4 ชนิด คือ โคบอลต์ออกไซด์ ( $CoO$ ) นิกเกิลออกไซด์ ( $NiO$ ) คอปเปอร์ออกไซด์ ( $CuO$ ) และแคลเซียมออกไซด์ ( $CaO$ )

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray diffractometer; XRD) ซึ่งได้ผลดังแสดงรูปที่ 2.9 และหาปริมาณพื้นที่ผิวและรูพรุนโดยใช้สมการของ BET ดังแสดงในตารางที่ 2.3



รูปที่ 2.6 กราฟ XRD pattern (a)  $\text{CeO}_2$  เมื่อรูปทรงแตกต่างกัน และ (b) ซีเรียมทรงแท่งที่เจือ  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CaO}$  และ  $\text{NiO}$  [11]

ตารางที่ 2.3 ปริมาณพื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน [11]

Catalyst	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	Pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	Average crystal size (nm) <sup>b</sup>	Metal loading (wt %) <sup>c</sup>
$\text{CeO}_2$ -Rod	91	0.192	14	–
$\text{CeO}_2$ -Cube	8	0.027	38	–
$\text{CeO}_2$ -Octahedral	23	0.129	37	–
$\text{NiO}/\text{CeO}_2$	65	0.246	12	17
$\text{CaO}/\text{CeO}_2$	66	0.229	11	12
$\text{CuO}/\text{CeO}_2$	60	0.219	12	16
$\text{CoO}/\text{CeO}_2$	38	0.166	14	14

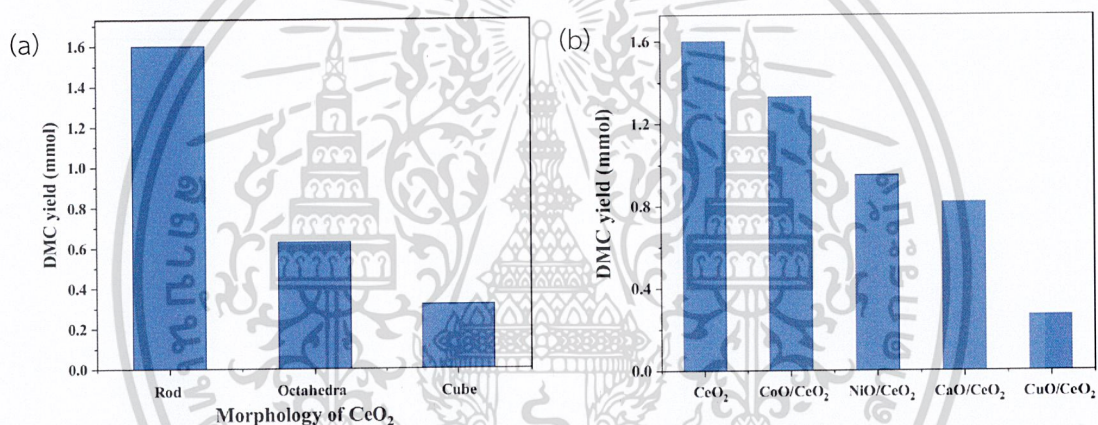
<sup>a</sup> Measured by  $\text{N}_2$  physisorption.

<sup>b</sup> Crystallite size was calculated by Debye–Scherrer equation.

<sup>c</sup> Measured by XRF.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลและ  $\text{CO}_2$  เป็น DMC เมื่อเปรียบเทียบจากรูปร่างที่แตกต่างกันพบว่า ทรงแท่งมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้สูงมากที่สุดเนื่องจากระนาบ 110 และ 100 ของทรงแท่งนั้นสามารถทำให้เกิด DMC ได้มากกว่าระนาบ 100 ของทรงลูกบาศก์ และระนาบ 111 ของทรงแปดหน้า และเมื่อเปรียบเทียบจากการเจือออกไซด์ที่ต่างกัน พบว่าเมื่อเจือออกไซด์ต่าง ๆ ลงไปไม่ได้ทำให้เกิด DMC เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้  $\text{CeO}_2$  บริสุทธิ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเมื่อเจือลงไปแล้วทำให้โลหะออกไซด์นั้นไปลดพื้นที่ผิวที่ระนาบ 110 ของ  $\text{CeO}_2$  ลง ซึ่งส่งผลให้ความหนาแน่นของความบกพร่องที่ตำแหน่งออกซิเจนลดลง แต่อย่างไรก็ตามพบว่าโลหะออกไซด์ตัวที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเป็น DMC มากที่สุด คือ การเจือ  $\text{CeO}_2$  ด้วย  $\text{CoO}$  ดังแสดงรูปที่ 2.9



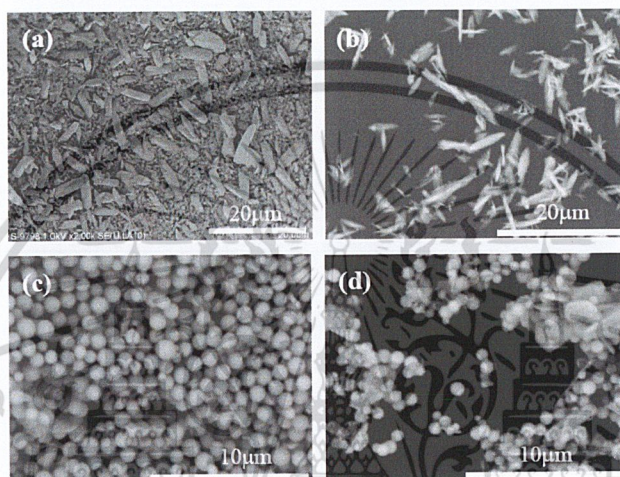
รูปที่ 2.7 ผลผลิต DMC (a) เมื่อ  $\text{CeO}_2$  มีรูปร่างต่างกัน (b) เมื่อเจือออกไซด์ต่างกัน [11]

### 2.5.3 การสังเคราะห์อนุภาคซีเรียมออกไซด์รูปร่างแท่งและทรงกลมด้วยกระบวนการใช้สารละลายที่ไม่รุนแรง (Synthesis of monodispersed rod-like and spherical $\text{CeO}_2$ particles by mild solution process)

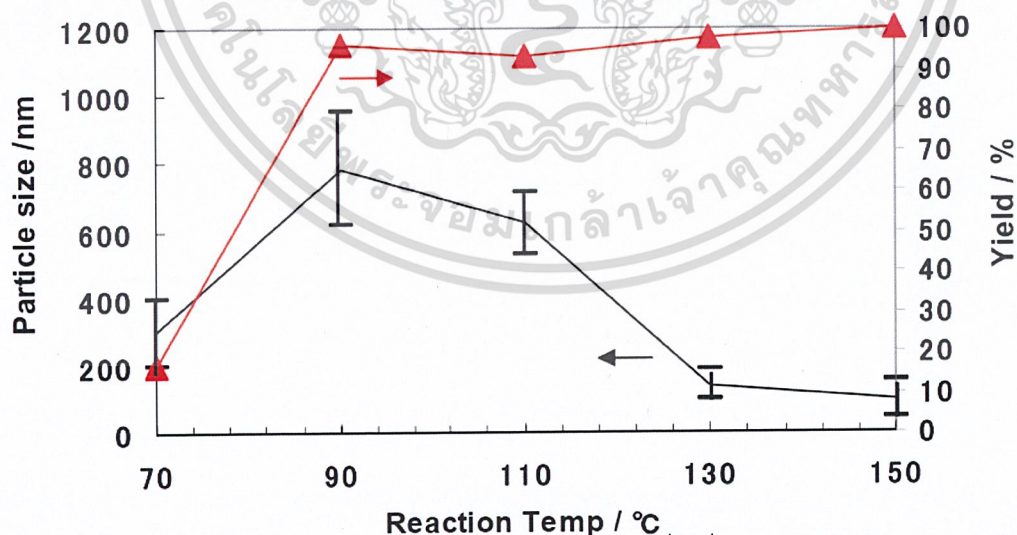
งานวิจัยของ Yoshihiro Minamidate และคณะ [12] ได้ศึกษาการควบคุมทางสังฐานวิทยาของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการที่ไม่รุนแรงโดยใช้เกลือของสารประกอบซีเรียมที่แตกต่างกันและใช้สารละลายในการตกตะกอน (reagent) เช่น ยูเรีย และเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน (hexamethylenetetramine; HMT) ทำให้ได้รูปร่างเป็นแท่งเดี่ยว (rod-like) และทรงกลม (spherical) ซึ่งการสังเคราะห์ทำได้โดยใช้ซีเรียมไนเตรต [ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ] ที่ผสมกับสารละลายยูเรียแล้วทำการบ่มที่อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างกัน จากนั้นจะได้อนุภาคที่มีรูปร่างดังแสดงในรูปที่ 2.10 โดยจะพบว่าเมื่อทำการบ่มที่ 25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

°C เป็นเวลา 0 ถึง 24 ชั่วโมง จะทำให้ได้อนุภาคที่มีรูปทรงเป็นแท่ง เมื่อให้เวลาเกิน 24 ชั่วโมง จะทำให้อนุภาคกลายเป็นทรงกลม ต่อมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 - 150 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของยูเรีย จะได้เป็น  $\text{CO}_2$  และ แอมโมเนีย (ammonia;  $\text{NH}_3$ ) จากนั้นสารทั้งสองจะไปทำปฏิกิริยากับไอออนในสารละลายเพื่อสร้างเป็นสารตั้งต้นซีเรียมคาร์บอเนต และเมื่อให้อุณหภูมิ 400 °C คาร์บอเนตจะเกิดการสลายตัวแล้วเกิดเป็นอนุภาคซีเรียมออกไซด์



รูปที่ 2.8 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคซีเรียมถูกสังเคราะห์ในสารละลายที่อุณหภูมิ 25°C โดยมีช่วงเวลาดำเนินการให้ความร้อน (a) 0h, (b) 24h, (c) 72h และ (d) 120h [12]



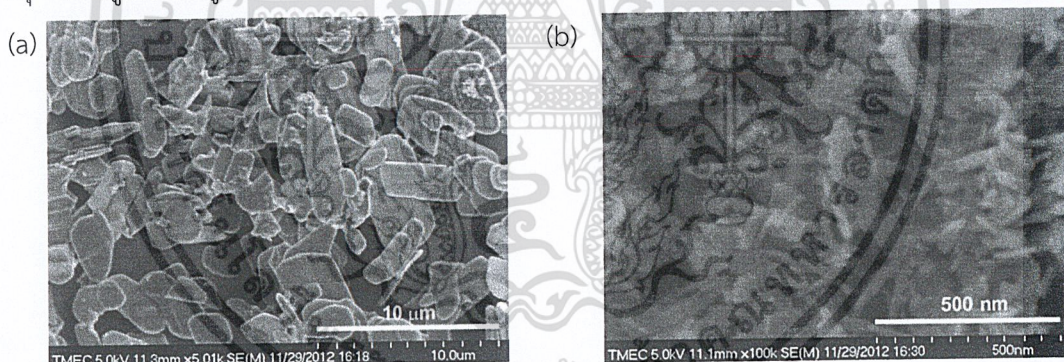
รูปที่ 2.9 ขนาดอนุภาคและปริมาณการตกตะกอนของตัวอย่างที่ได้ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างกัน หลังจากบ่มที่ 25 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 2.11 พบว่าอุณหภูมิของปฏิกิริยาไม่มีผลกระทบต่อสัณฐานวิทยา เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณการตะกอนเพิ่มขึ้นและคงที่เมื่ออุณหภูมิถึง 90 °C โดยขนาดของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิถึง 90 °C แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นขนาดของอนุภาคจะลดลงซึ่งผลที่เกิดขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิกำหนดการให้ความร้อนที่ 70 °C อาจยังเกิดกระบวนการไฮโดรไลซิสของยูเรียไม่สมบูรณ์ ทำให้ได้ปริมาณตะกอนน้อย เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 90 °C การไฮโดรไลซิสเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์จึงมีการเพิ่มขึ้นของจำนวนนิวเคลียสที่เกิดขึ้นเองจึงทำให้เกิดผลผลิตมากขึ้นและมีขนาดอนุภาคที่ลดลง

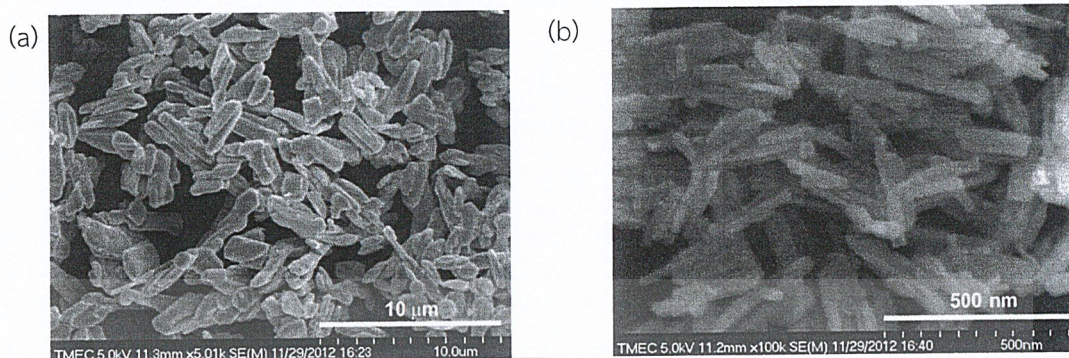
#### 2.5.4 การเตรียมแท่งนาโนซีเรียมออกไซด์ โดยวิธีผ่านโซนิเคชันและการตกตะกอน (Preparation of CeO<sub>2</sub> nano rods through a sonication-assisted precipitation)

งานวิจัยของ Pattaraporn Kim-Lohsoontorn และคณะ [13] ได้ศึกษาการเตรียมแท่งนาโนซีเรียมออกไซด์ โดยวิธีผ่านโซนิเคชันและการตกตะกอน ซึ่งจะใช้สารตกตะกอนที่แตกต่างกัน คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และแอมโมเนียมออกซาเลต ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) และได้เปรียบเทียบผลระหว่างการตกตะกอนปกติจะได้อนุภาคที่มีรูปร่างดังรูปที่ 2.12 กับการตกตะกอนโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิคจะได้อนุภาคที่มีรูปร่างดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.10 ภาพ SEM CeO<sub>2</sub> ที่เตรียมได้จากการตกตะกอนปกติในสารละลายตัวกลาง โดยใช้:

(a)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> และ (b) NaOH [13]



รูปที่ 2.11 แสดงภาพ SEM ของ  $\text{CeO}_2$  ที่เตรียมได้จากวิธีตกตะกอนร่วมกับโซนิเคชันในสารละลายป ตัวกลาง (a)  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  และ (b)  $\text{NaOH}$  [13]

ซึ่งจะพบว่าอนุภาคที่ผ่านการใช้คลื่นอัลตราโซนิคร่วมกับการตกตะกอนจะมีขนาดเล็กกว่าอนุภาคจากการตกตะกอนแบบปกติทั้งแบบที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และแอมโมเนียมออกซาลेटเป็นสารละลาย ตัวกลาง แสดงให้เห็นว่าการใช้คลื่นอัลตราโซนิคในระหว่างการตกตะกอนจะทำให้ขนาดของอนุภาคลดลง และเมื่อได้ศึกษาเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน (temperature-programmed reduction; TPR) พบว่าผลของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่ผิว  $\text{CeO}_2$  ที่สังเคราะห์โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิคร่วมกับวิธีการตกตะกอนปกติมีค่ามากกว่าการสังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนปกติ ดังตารางที่ 2.4 ตารางที่ 2.4 ผลลัพธ์ของการวิเคราะห์ TPR-1, TPO และ TPR-2 ของ  $\text{CeO}_2$  ที่เตรียมไว้

Catalyst	Total $\text{H}_2$ Uptake from TPR-1 ( $\mu\text{mol/g}$ )	Total $\text{O}_2$ Uptake from TPO ( $\mu\text{mol/g}$ )	Total $\text{H}_2$ Uptake from TPR-2 ( $\mu\text{mol/g}$ )
$\text{CeO}_2$ (sonicationassisted route)	2384	1226	2371
$\text{CeO}_2$ (conventional route)	1748	859	1710

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

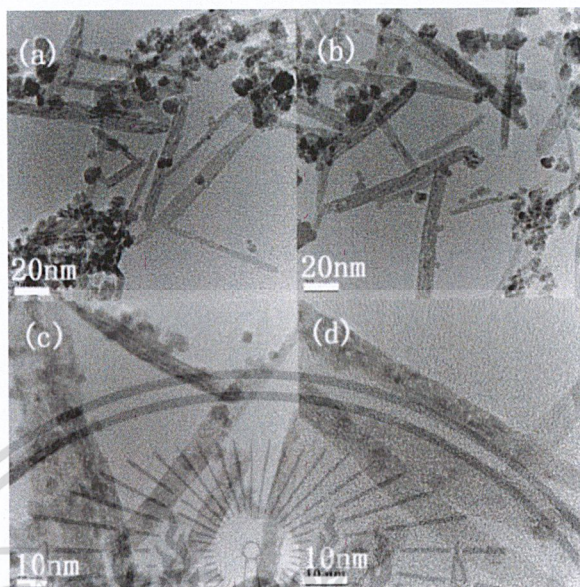
### 2.5.5 การสังเคราะห์แท่งนาโนซีเรีย(II) ออกไซด์ ด้วยวิธีอัลตราโซนิกโดยใช้โพลีเอทิลีนไกลคอล (Synthesis of CeO<sub>2</sub> nanorods via ultrasonication assisted by polyethylene glycol)

ในงานวิจัย Dengsong Zhang และคณะ [14] ได้นำเสนอวิธีการสังเคราะห์แท่งนาโน CeO<sub>2</sub> ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 10 นาโนเมตรโดยใช้สารลดแรงตึงผิวโพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) ซึ่งเป็นสารควบคุมโครงสร้างโดยใช้วิธีโซโนเคมี (ultrasonication) ที่อุณหภูมิห้องโดยได้ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งทำให้ได้ CeO<sub>2</sub> ที่มีรูปทรงแท่งขนาดนาโนดังแสดงในรูปที่ 2.14

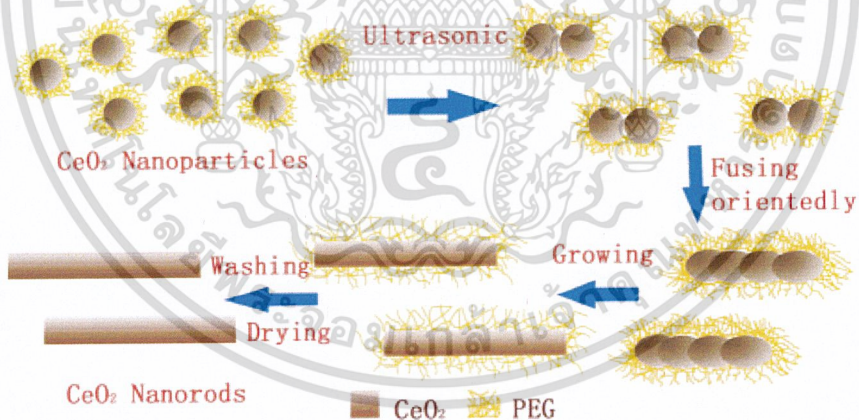


รูปที่ 2.12 (a และ b) ภาพ TEM ของแท่งนาโน CeO<sub>2</sub> (c) ภาพ HRTEM ของแท่งนาโน และ (d) สเปกตรัม EDS ของแท่งนาโน CeO<sub>2</sub> [14]

จากรูปที่ 2.14 ที่แสดงภาพ TEM ของแท่งนาโน CeO<sub>2</sub> ที่มีความยาว 50-150 นาโนเมตรและมีเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 5-10 นาโนเมตร จากภาพ HR-TEM แสดงให้เห็นระนาบ (111) และ (220) ที่มีระยะห่างระหว่างระนาบ 0.31 และ 0.19 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อทำการเปรียบเทียบระยะเวลาในการให้คลื่นอัลตราโซนิกที่ต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.15 ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อให้เวลาในการให้คลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลานานจะทำให้รูปทรงของอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมเปลี่ยนไปเป็นรูปทรงแท่ง ซึ่งผลที่ได้เกิดขึ้นเนื่องจากอนุภาคนาโนของ CeO<sub>2</sub> นั้นดูดซับ OH<sup>-</sup> ไว้ที่พื้นผิว จากนั้น OH<sup>-</sup> จะเกิดการสร้างพันธะไฮโดรเจนกับ OH<sup>-</sup> ตัวอื่น ๆ ที่เกาะบริเวณพื้นผิวของอนุภาค CeO<sub>2</sub> ที่อยู่ใกล้เคียงจึงเกิดการรวมตัวเป็นทรงแท่ง เมื่อให้คลื่นอัลตราโซนิกจะช่วยให้อนุภาคทรงกลมมาชนกันมากยิ่งขึ้น เป็นผลทำให้ CeO<sub>2</sub> ทรงกลมนั้นค่อย ๆ รวมตัวเป็นแท่งนาโน ดังแสดงรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.13 ภาพถ่าย TEM ของ  $\text{CeO}_2$  (a) ตัวอย่างที่ไม่ให้คลื่นอัลตราโซนิก (b) ตัวอย่างที่ให้คลื่นอัลตราโซนิก 10 นาที (c) ตัวอย่างที่ให้คลื่นอัลตราโซนิก 30 นาที และ (d) ตัวอย่างที่ให้คลื่นอัลตราโซนิก 1 ชั่วโมง[14]



รูปที่ 2.14 กลไกการก่อตัวของทรงแท่งนาโน  $\text{CeO}_2$  [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

โครงการพิเศษนี้ได้ทำการศึกษาศักยภาพและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมี (sono-assisted precipitation) และซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะโคบอลต์ และการทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็น DMC ซึ่งมีเนื้อหาดังต่อไปนี้

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

3.1.1 บีกเกอร์ขนาด 50, 250 และ 1000 มิลลิลิตร

3.1.2 แผ่นอลูมิเนียมฟลอยด์

3.1.3 ซ้อนตักสารอลูมิเนียม

3.1.4 ซ้อนตักสารพลาสติก

3.1.5 ครุซีเบล

3.1.6 ตู้อบ

3.1.7 เครื่องชั่งทศนิยมสี่ตำแหน่ง

3.1.8 แท่งแก้วคนสาร

3.1.9 เตาเผา

3.1.10 กระจกนาฬิกา

3.1.11 แท่งแม่เหล็กปั่นกวน

3.1.12 เครื่องกวนสารให้ความร้อน

3.1.13 กระดาษกรอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.14 ชุดเครื่องกรองแบบลดความดัน

3.1.15 โกร่งบดสาร

3.1.16 เครื่องล้างอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath) บริษัท BANDELIN SONOREX DIGITEC

3.1.17 เครื่องโซโนเคมี (sonicator) รุ่น SONICs บริษัท VIBRACELL

3.1.19 อ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath)

3.1.20 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD) รุ่น XRD-6100 บริษัท SHIMADZU

3.1.21 เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrophotometer; FT-IR) รุ่น IR TRACER-100 บริษัท SHIMADZU

3.1.22 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible Diffuse Reflectance Spectrophotometer; UV-DRS) รุ่น EVOLUTION 201 บริษัท THERMO SCIENTIFIC

3.1.23 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) รุ่น QUANTA 250 บริษัท FEI

## 3.2 สารเคมี

3.2.1 ผงซีเรียม(III) ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต [ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] บริสุทธิ์ 99.5% บริษัท ACROS ORGANIC

3.2.2 ยูเรีย ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) บริสุทธิ์ 99.0% บริษัท CARLO ERBA

3.2.3 โคบอลต์ไนเตรต ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) บริสุทธิ์ 99.0% บริษัท CARLO ERBA

3.2.4 น้ำกลั่น (distilled water)

3.2.5 เอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) บริสุทธิ์ 99.9% บริษัท CARLO ERBA

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ )

#### 3.3.1 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมี

1) ชั่งผงซีเรียม(III) ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต จำนวน 2.6053 กรัม ยูเรีย จำนวน 12.012 กรัม ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนโดยโมลของซีเรียม(III) ไนเตรต เฮกซะไฮเดรตต่อยูเรียเป็น 6 : 200 มิลลิโมล มาทำการผสมและปรับปริมาตรให้เป็น 150 มิลลิลิตรด้วยน้ำกลั่น ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร

2) นำสารละลายในบีกเกอร์มาทำการปั่นกวน โดยใช้เครื่องปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที

3) นำสารละลายที่ผ่านการปั่นกวนแล้ว มาผ่านกระบวนการต่าง ๆ ตามสภาวะดังแสดงในตารางที่

3.1

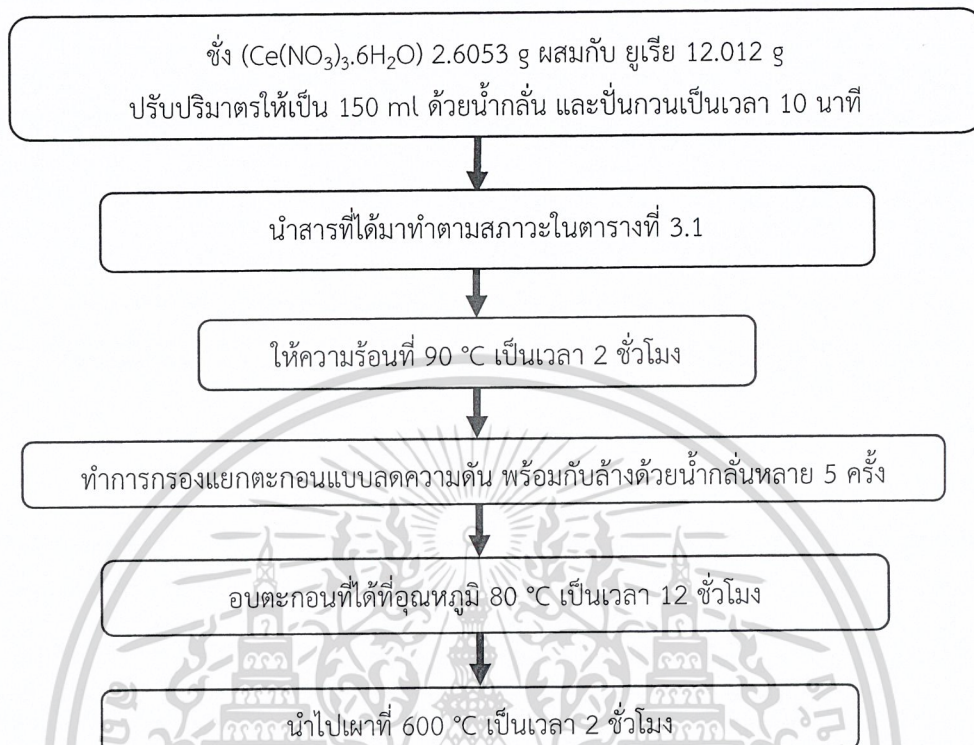
4) นำสารที่ได้มาทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ โดยใช้น้ำเป็นตัวกลางในการให้ความร้อน

5) เมื่อครบ 2 ชั่วโมง นำสารที่ได้มาทำการกรองแบบลดความดัน

6) ล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย 5 ครั้ง

7) นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

8) นำสารมาทำการเผาที่อุณหภูมิ  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการให้ความร้อนในการเพิ่มอุณหภูมิ  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$  และลดอุณหภูมิ  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$



รูปที่ 3.1 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>) โดยการตกตะกอนร่วมกับโซโนเคมี

ตารางที่ 3.1 สภาวะการบ่มขอสารละลาย

สภาวะ	การสังเคราะห์	อุปกรณ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)
1	ตกตะกอน	ปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก	90	1
2	ตกตะกอนร่วมกับโซโนเคมีความเข้มต่ำ	อ่างล้างอัลตราโซนิก 80/320 watt 35 kHz	80	1
3	ตกตะกอนร่วมกับโซโนเคมีความเข้มสูง	หัวโพรบอัลตราโซนิกที่ แอมพลิจูดร้อยละ 60 (a.m.p.) หัว 150 watt/cm <sup>2</sup> 20 kHz	-	1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) โดยการเจือด้วยโลหะโคบอลต์

1) ชั่งผงซีเรียม(III) ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต จำนวน 2.4750 กรัม ยูเรีย จำนวน 12.012 กรัม ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนโดยโมลของซีเรียม(III) ไนเตรต เฮกซะไฮเดรตต่อยูเรียเป็น 5.7: 200 มิลลิโมล และ โคบอลต์ ไนเตรต 0.0873 กรัม โดยคิดเป็นอัตราส่วนโดยโมลของซีเรียมต่อโลหะโคบอลต์เป็น 5.7: 0.3 มิลลิโมลหรือคิดเป็นอัตราส่วนร้อยละ 5 โดยโมล มาทำการผสมและปรับปริมาตรให้เป็น 150 มิลลิลิตรด้วยน้ำกลั่น ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร

2) นำสารละลายในบีกเกอร์มาทำการปั่นกวน โดยใช้เครื่องปั่นกวน เป็นเวลา 10 นาที

3) นำสารละลายที่ผ่านการปั่นกวนแล้ว มาผ่านกระบวนการต่าง ๆ ตามสภาวะดังแสดงในตารางที่

3.2

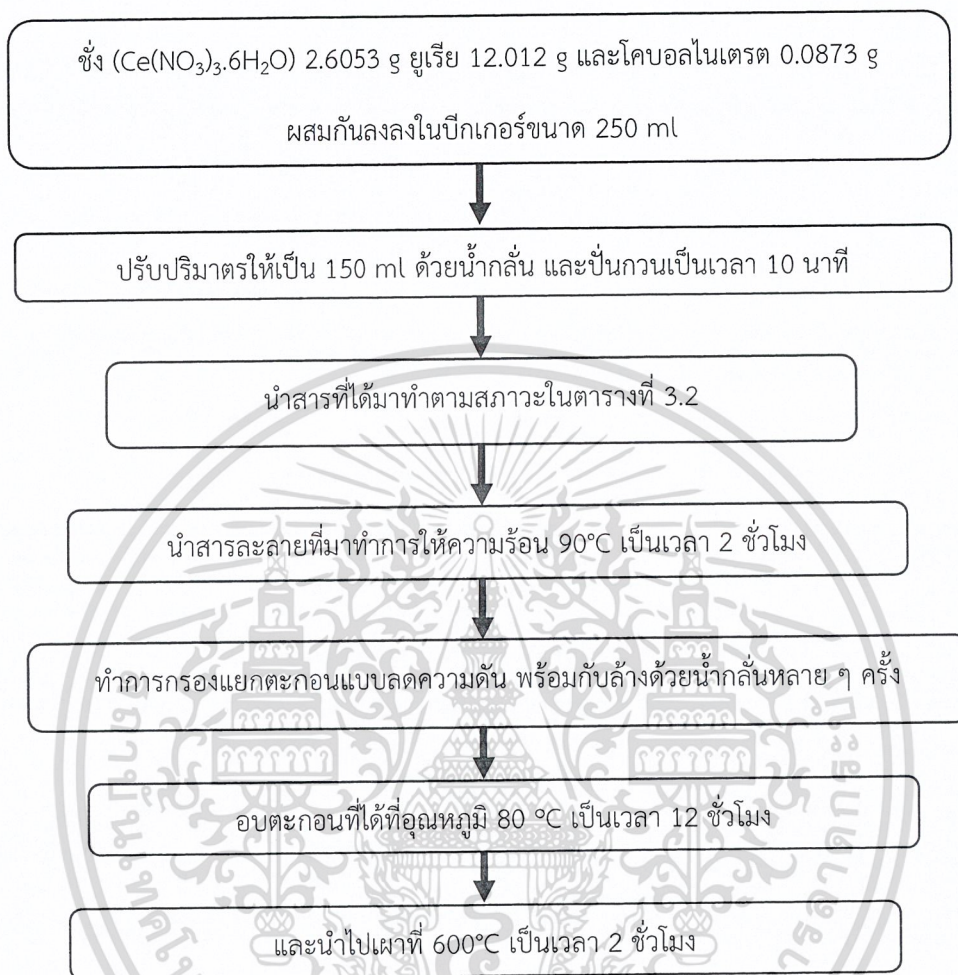
4) นำสารที่ได้มาทำการให้ความร้อนที่  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ โดยใช้น้ำเป็นตัวกลางในการให้ความร้อน

5) เมื่อครบ 2 ชั่วโมง นำสารที่ได้มาทำการกรองแบบลดความดัน

6) ล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย 5 ครั้ง

7) นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

8) นำสารมาทำการเผาที่อุณหภูมิ  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการให้ความร้อนในการเพิ่มอุณหภูมิ  $2\text{ }^{\circ}\text{C/นาที}$  และลดอุณหภูมิ  $5\text{ }^{\circ}\text{C/นาที}$



รูปที่ 3.2 การสังเคราะห์ซีเรียออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) โดยการตกตะกอนร่วมกับโซโนเคมีโดยการเจือโลหะโคบอลต์

ตารางที่ 3.2 สภาวะการบ่มขอสารละลาย

สภาวะ	การสังเคราะห์	อุปกรณ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)
4	ตกตะกอน	ปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก	90	1
5	ตกตะกอนร่วมกับไซโนเคมีความเข้มข้นต่ำ	อ่างล้างอัลตราโซนิก 80/320 watt 35 kHz	80	1
6	ตกตะกอนร่วมกับไซโนเคมีความเข้มข้นสูง	หัวโพรบอัลตราโซนิกที่ แอมพลิฟายด์ 60 (a.m.p.) หัว 150 watt/cm <sup>2</sup> 20 kHz	-	1

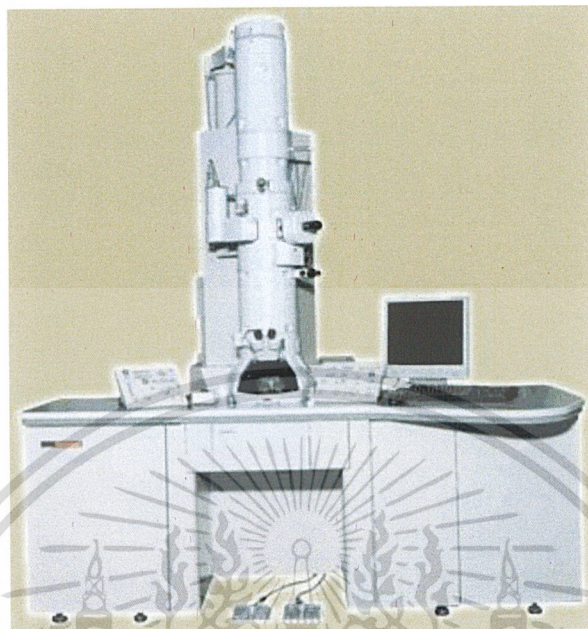
### 3.5 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของตัวเร่งซีเรียออกไซด์

เมื่อทำการเตรียมตัวเร่งซีเรียออกไซด์ และซีเรียออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะโคบอลต์เรียบร้อยแล้ว นั้น จะนำสารที่ได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์สัณฐานวิทยาและสมบัติในด้านต่าง ๆ ดังนี้

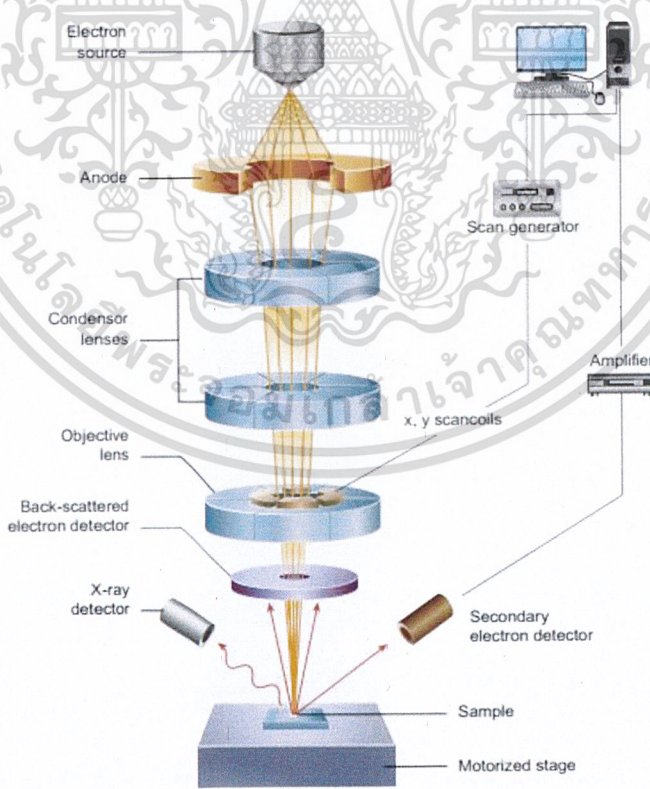
#### 3.5.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานวิทยาและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง สามารถใช้ตรวจสอบความแตกต่างของธาตุองค์ประกอบด้วยระบบการรับสัญญาณเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับและใช้เครื่องตรวจวัดรังสีเอ็กซ์ (energy Dispersive Spectrometry; EDS) ใน SEM เพื่อการวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้ รูปที่ 3.3 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [15]



รูปที่ 3.4 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM [16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลักการการทำงานของ SEM ดังแสดงในรูปที่ 3.4 จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป [15]

### 3.5.2 การตรวจโครงสร้างหลักด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD)

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของวัสดุโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง โดยในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีขนาดของหน่วยเซลล์ (Unit cell) ที่ไม่เท่ากันทำให้มีรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ออกมาไม่เหมือนกัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่าง ๆ กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ได้ เพื่อให้ชนิดและองค์ประกอบของตัวอย่างนั้น ๆ มีอะไรอยู่บ้าง [17]

นอกจากนั้นผลการวิเคราะห์ XRD ยังสามารถใช้ศึกษาและวิเคราะห์ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้นของสารประกอบในสารตัวอย่าง โดยคำนวณได้จากกฎของแบรกก์ (Bragg's law) [18] ดังแสดงในรูปที่ 3.5 ซึ่งมีสมการดังนี้

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

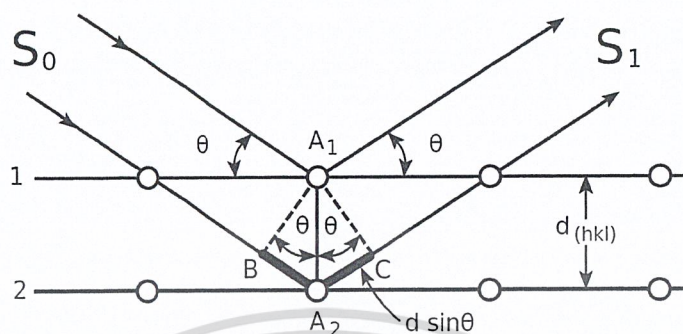
โดย  $n$  คือ จำนวนเต็มที่เรียกว่าอันดับของการสะท้อน (order of reflection)

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ ( $\text{CuK}\alpha = 1.540 \text{ \AA}$ )

$d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

$\theta$  คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [18]

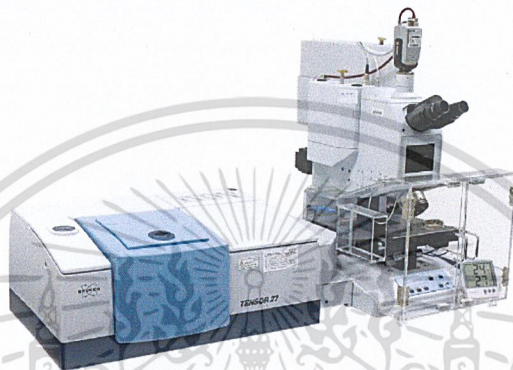


รูปที่ 3.6 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [19]

### 3.5.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier-transform infrared spectroscopy; FT-IR)

เป็นเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (infrared light) ที่สามารถใช้บอกหมู่ฟังก์ชันในสาร นิยมใช้หาโครงสร้างของสารอินทรีย์ เช่น สารที่วิเคราะห์อาจจะมีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl; -OH), เมทิล (methyl; -CH<sub>3</sub>) หรือคาร์บอนิล (carbonyl; -CO) เป็นต้น โดยเริ่มจากการให้แสงอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ และทำการตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างที่ย่านความถี่ตั้งแต่ 500-4000 cm<sup>-1</sup> เมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรดที่มีความถี่ตรงกับความถี่ของการสั่นแบบยืด (stretching) หรือ การสั่นแบบงอหมุน (bending) ของพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุล จะทำให้โมเลกุลดังกล่าวเกิดการดูดกลืนแสงอินฟราเรด และมีการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ของเอกซาร์นี้เป็นเอกซาร์ที่สั่นไหวสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมเลกุล จากนั้นเครื่องมือจะวัด ค่าความเข้มแสงต่อความถี่หรือความยาวคลื่น (wave number) ได้เป็นสเปกตรัมที่เรียกว่า “Interferogram” ซึ่งในแต่ละพันธะของหมู่ฟังก์ชันจะแสดงค่าความยาวคลื่นเฉพาะต่างกัน และสามารถนำมาเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่มีอยู่ในฐานข้อมูลเพื่อใช้ในการพิสูจน์และบ่งชี้ชนิดของสารตัวอย่างได้ [20] รูปที่ 3.8 แสดงเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์



รูปที่ 3.7 เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [20]

#### 3.5.4 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer)

เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงในช่วงรังสียูวี และช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ซึ่งโดยส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ [21] รูปที่ 3.11 แสดงภาพเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์



รูปที่ 3.8 แสดงภาพเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [21]

เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่าง ๆ ตามกฎของ Beer-Lambert โดยค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิดและปริมาณของสารต่าง ๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ และสามารถหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap energy,  $E_g$ ) [2] ดังแสดงในสมการที่ 3.2 ได้โดยใช้ค่าการดูดกลืนแสง ( $A$ ) เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient,  $\alpha$ ) โดยใช้สมการดังนี้

$$\alpha = (2.303) A / l \quad (3.2)$$

เมื่อ  $\alpha$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ ( $6.626 \times 10^{-34}$  J.s)

$\nu$  คือ ความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบ (Hz)

$l$  คือ ความกว้างของคิวเวตต์ที่ใช้ใส่สารตัวอย่างโดยทั่วไปจะเป็น 1 cm

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการศึกษาศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) ที่สังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมี (sono-assisted precipitation) และ  $\text{CeO}_2$  ที่เจือด้วยโลหะโคบอลต์ และการทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็น DMC

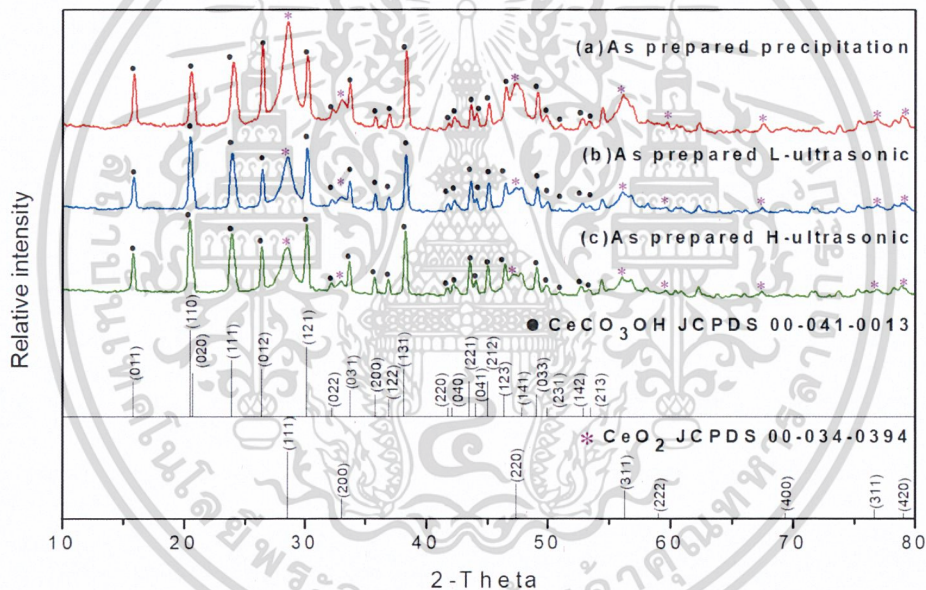
#### 4.1 การเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.1.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างโมเลกุล

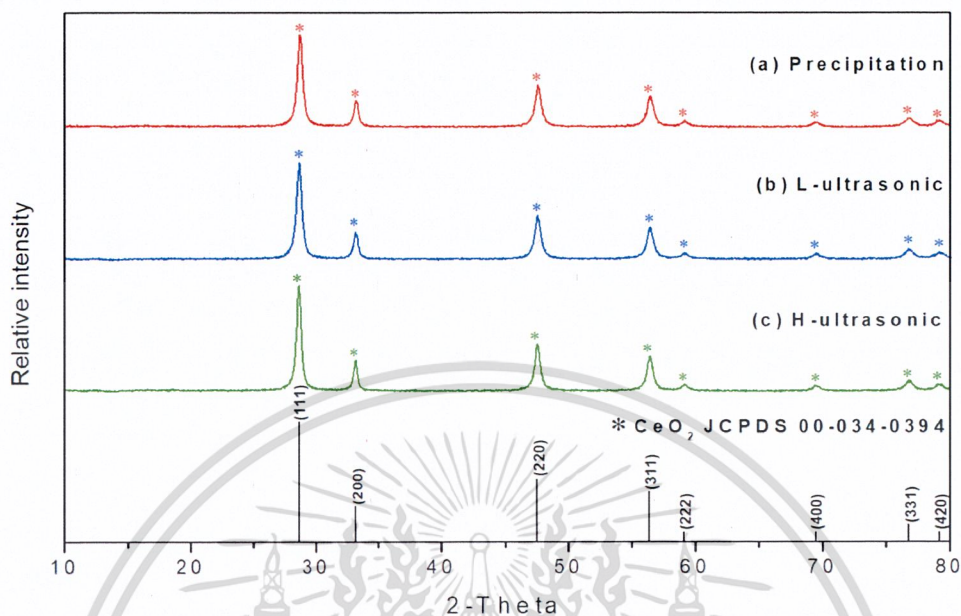
เมื่อนำสารที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนโดยไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (precipitation) วิธีตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมีโดยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำโดยการใช้อ่างอัลตราโซนิก (L-ultrasonic) และวิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมีโดยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงโดยการใช้หัวโพรบ (H-ultrasonic) ก่อนและหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $600\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไปทำการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometry; XRD) ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.1 และ 4.2 และลักษณะทางกายภาพ และสีของสารที่สังเคราะห์ได้แสดงในภาคผนวก ก พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ของสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดก่อนเผาพบพีคเอกลักษณ์เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta ที่  $20.47$ ,  $23.90$ ,  $30.15$  และ  $38.27$  ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (110), (111), (011) และ (131) ตามลำดับ ตามข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Ce(OH)CO}_3$ , JCPDS เลขที่ 00-041-0013) นอกจากนั้นยังพบพีคการเลี้ยวเบนขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta ที่  $28.48$ ,  $33.07$ ,  $47.48$  และ  $56.34$  ซึ่งตรงกับระนาบ (111), (200), (220) และ (311) ของซีเรียมออกไซด์ตามลำดับ ( $\text{CeO}_2$ , JCPDS เลขที่ 00-034-0394) แสดงให้เห็นว่าสารที่วิเคราะห์ได้ก่อนเผา คือ  $\text{Ce(OH)CO}_3$  และ  $\text{CeO}_2$  โดยเมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 3 วิธีที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ  $600\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาทำการตรวจวิเคราะห์ พบรูปแบบการเลี้ยวเบนที่คล้ายคลึงกัน โดยพบพีคเอกลักษณ์ที่ตำแหน่ง 2-theta ที่  $28.54$ ,  $33.07$ ,  $47.48$  และ  $56.34$  ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (111), (200), (220) และ (311) ตามลำดับ ตามข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ , JCPDS เลขที่ 00-034-0394) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์ (cubic fluorite) แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนวิภาคจาก  $\text{Ce(OH)CO}_3$  เป็น  $\text{CeO}_2$  อย่างสมบูรณ์เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่  $600\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก ความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ จะมีความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนที่มากที่สุด เมื่อคำนวณขนาดผลึก (crystallite size) จากวิธีของเซอร์เรอร์ (Scherrer's method) วิธีการคำนวณ แสดงในภาคผนวก ค พบว่าตัวอย่าง  $\text{CeO}_2$  ที่สังเคราะห์ได้จากการตกตะกอนโดยไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก  $\text{CeO}_2$  ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำ และ  $\text{CeO}_2$  ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง จะมีขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ที่  $16.71 \pm 0.77$ ,  $16.94 \pm 0.84$  และ  $18.67 \pm 1.72$  นาโนเมตรตามลำดับ [22] และเมื่อคำนวณค่าขนาดหน่วยเซลล์ (lattice parameter) จากสมการตามกฎของแบร็กก (Bragg's law) วิธีการคำนวณ แสดงในภาคผนวก ง ได้ค่าเฉลี่ยอยู่ที่  $5.4009 \pm 0.0034$ ,  $5.4129 \pm 0.0005$  และ  $5.4116 \pm 0.0001$  อังสตรอมตามลำดับ [23] ซึ่งพบว่าค่าคงที่ได้ใกล้เคียงกับค่าที่รายงานไว้ในไฟล์มาตรฐาน JCPDS เลขที่ 00-034-0394 ของ  $\text{CeO}_2$  ที่มีค่าเป็น 5.4113 อังสตรอม



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ  $\text{CeO}_2$  (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ

เมื่อนำอนุภาค  $\text{CeO}_2$  ที่เจือโลหะโคบอลต์ (cobalt oxide,  $\text{CoO}$ ) ที่เตรียมขึ้นโดยวิธีการตกตะกอนโดยไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (precipitation-Co) วิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมีโดยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำโดยการใช้อ่างอัลตราโซนิก (L-ultrasonic-Co) และวิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมีโดยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงโดยใช้หัวโพรบ (H-ultrasonic-Co) มาทำการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 3 วิธีมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่คล้ายคลึงกันโดยพบพิกเอกลักษณะที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ 28.53, 33.06, 47.47 และ 56.32 ซึ่งตรงกับ การเลี้ยวเบนของระนาบ (111), (200), (220) และ (311) ตามลำดับ ตามข้อมูลมาตรฐานของ  $\text{CeO}_2$  (JCPDS เลขที่ 00-034-0394) โดยไม่พบพิกเอกลักษณะของโคบอลต์ออกไซด์เกิดขึ้น เมื่อคำนวณขนาดผลึกจากวิธีของเชอร์เรอร์ของตัวอย่างที่ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำ และผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง พบว่ามีขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ที่  $16.43 \pm 1.09$ ,  $16.84 \pm 0.79$  และ  $17.02 \pm 1.02$  นาโนเมตรตามลำดับ และคำนวณขนาดของหน่วยเซลล์จากสมการตามกฎของแบร์ริกก็ได้ค่าเฉลี่ยอยู่ที่  $5.4142 \pm 0.0010$ ,  $5.4123 \pm 0.0002$  และ  $5.4132 \pm 0.0004$  อังสตรอมตามลำดับ ตารางที่ 4.1 แสดงค่าขนาดผลึกและความยาวของหน่วยเซลล์ของสารที่สังเคราะห์ได้ เมื่อศึกษาผลจากการคำนวณ

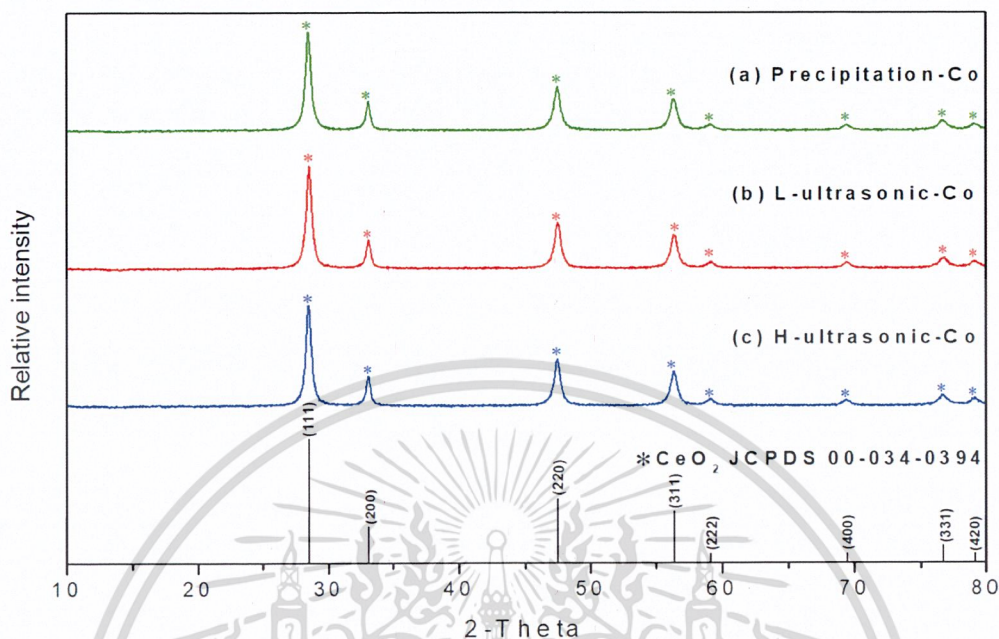
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดของหน่วยเซลล์พบว่าขนาดของหน่วยเซลล์ของ  $\text{CeO}_2$  ที่เจือโลหะโคบอลต์มีที่ใกล้เคียงกับ  $\text{CeO}_2$  บริสุทธิ์ จากผลที่ได้เป็นการยืนยันได้ว่าโลหะโคบอลต์ที่เจือลงไปไม่สามารถเข้าไปแทนที่ซีเรียมบางส่วนภายในโครงสร้างได้ โดยโคบอลต์มีขนาดไอออน ( $\text{Co}^{2+}$ ; 0.90 pm) ที่เล็กกว่าขนาดไอออนของซีเรียม ( $\text{Ce}^{4+}$ ; 0.97 pm) โดยคิดจากเลขโคออดิเนชันเป็น 8 (8-fold coordination) จึงทำให้ค่าขนาดของหน่วยเซลล์ของ  $\text{CeO}_2$  ที่เจือโลหะโคบอลต์มีค่าที่ลดลงจากขนาดของหน่วยเซลล์ของ  $\text{CeO}_2$  บริสุทธิ์ [24] โดยจากค่าความยาวของหน่วยเซลล์ของ  $\text{CeO}_2$  ที่เจือโลหะโคบอลต์ที่คำนวณได้นั้นไม่มีแนวโน้มที่ลดลงจาก  $\text{CeO}_2$  บริสุทธิ์จึงบอกได้ว่า โลหะโคบอลต์ที่เจือลงไปไม่สามารถเข้าไปแทนที่ซีเรียมในโครงสร้างของ  $\text{CeO}_2$  บริสุทธิ์ได้

ตารางที่ 4.1 ค่าขนาดผลึกและความยาวของหน่วยเซลล์ของสารที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่าง	ขนาดผลึก $\pm$ SD(nm)	ความยาวหน่วยเซลล์ $\pm$ SD(Å)
$\text{CeO}_2$ Precipitation	16.71 $\pm$ 0.77	5.4009 $\pm$ 0.0034
$\text{CeO}_2$ L-ultrasonic	16.49 $\pm$ 0.08	5.4329 $\pm$ 0.0005
$\text{CeO}_2$ H-ultrasonic	18.67 $\pm$ 1.72	5.4116 $\pm$ 0.0001
$\text{CeO}_2$ Precipitation-Co	16.43 $\pm$ 1.09	5.4142 $\pm$ 0.0010
$\text{CeO}_2$ L-ultrasonic-Co	16.84 $\pm$ 0.79	5.4123 $\pm$ 0.0002
$\text{CeO}_2$ H-ultrasonic-Co	17.02 $\pm$ 0.24	5.4132 $\pm$ 0.0004

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

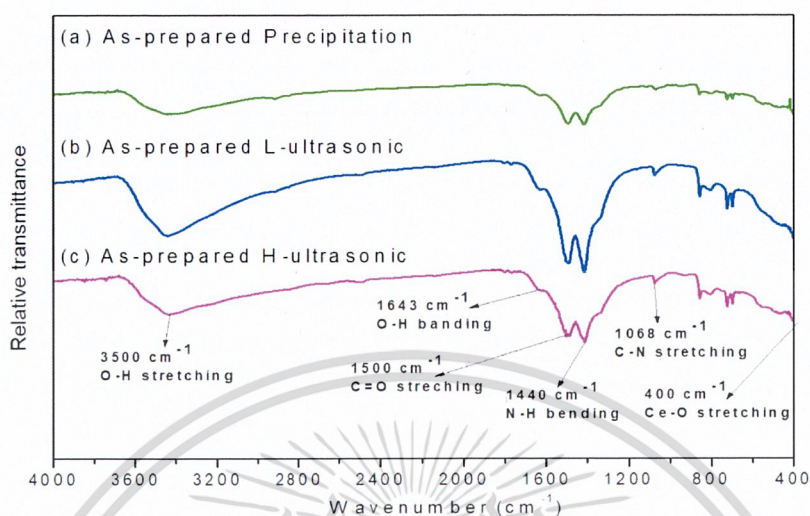


รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ  $\text{CeO}_2$  ที่เจือโลหะโคบอลต์ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ

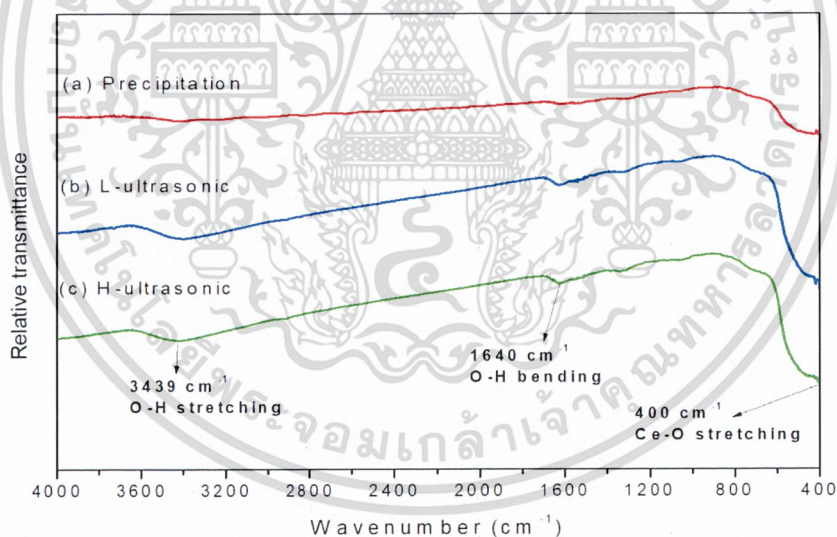
จากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometry, FT-IR) ของสารตัวอย่างทั้งหมด แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 3 วิธีก่อนการเผาพบช่วงการดูดกลืนแสงที่เกิดขึ้นเนื่องจากการสั่นแบบยืดหด (stretching) ของพันธะ Ce-O ที่เลขคลื่น  $400\text{ cm}^{-1}$  [25] และยังพบช่วงดูดกลืนแสงของพันธะ O-H แบบยืดหดที่เลขคลื่น  $3500\text{ cm}^{-1}$  และแบบงอ (bending) ที่เลขคลื่น  $1643\text{ cm}^{-1}$  ที่เกิดจากความชื้น และพบช่วงการดูดกลืนแสงเนื่องจากการสั่นของพันธะ C=O ที่เลขคลื่น  $1500\text{ cm}^{-1}$  และการสั่นของพันธะ C-O ที่เลขคลื่น  $1068\text{ cm}^{-1}$  ที่แสดงถึงการเกิดเป็นสารประกอบ  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  [12] ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD และพบการสั่นของพันธะ N-H ที่เลขคลื่น  $1440\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งมาจากสารตั้งต้นที่เหลืออยู่คือยูเรีย ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) จากรูปที่ 4.5 แสดงสารที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 3 วิธีหลังการเผาแคลไซน์มีช่วงการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงเอกลักษณ์ของ  $\text{CeO}_2$  คือ มีการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ce-O ที่เลขคลื่น  $400\text{ cm}^{-1}$  และยังพบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H ในช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น  $3439\text{ cm}^{-1}$  จากรูปที่ 4.6 แสดงสเปกตร้าของตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$  ที่เจือโคบอลต์โดยทั้ง 3 ตัวอย่างมีช่วงการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงเอกลักษณ์ของ  $\text{CeO}_2$  ที่เลขคลื่น  $400\text{ cm}^{-1}$  และยังพบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H ในช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น  $3388\text{ cm}^{-1}$  โดยไม่พบช่วงการดูดกลืนแสงของ Co-O ที่เลขคลื่น  $510\text{ cm}^{-1}$  [26]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

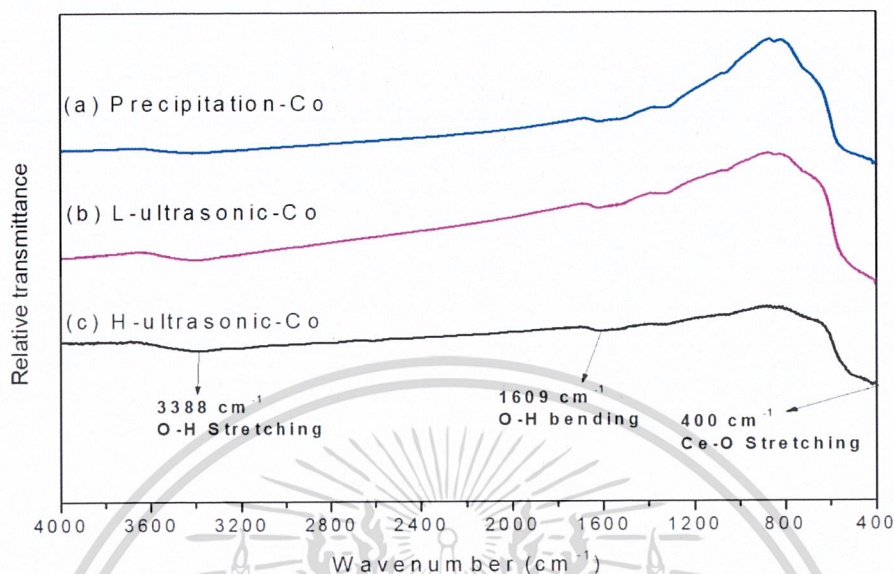


รูปที่ 4.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ



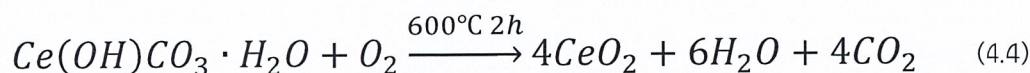
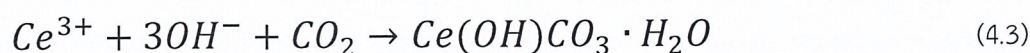
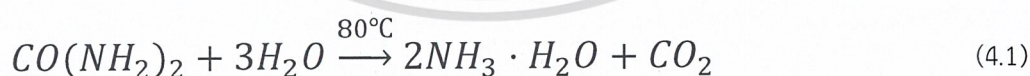
รูปที่ 4.5 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของ  $\text{CeO}_2$  ที่เจือโลหะโคบอลต์ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ

โดยกลไกการเกิด  $\text{CeO}_2$  แสดงดังสมการที่ 4.1, 4.2, 4.3 และ 4.4 เมื่อละลายยูเรียด้วยน้ำ และให้อุณหภูมิเกิน  $85^\circ\text{C}$  ยูเรียจะเกิดกระบวนการไฮโดรไลซิสทำให้แตกตัวได้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และ  $\text{CO}_2$  จากนั้นแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จะแตกตัวได้แอมโมเนียไอออนและไฮดรอกซิลไอออน จากนั้นไฮดรอกซิลจะจับกับซีเรียมไอออน ( $\text{Ce}^{3+}$ ) และคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อเกิดเป็นซีเรียมไฮดรอกซิลคาร์บอเนต และเมื่อผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะทำให้ซีเรียมไฮดรอกซิลคาร์บอเนตเปลี่ยนไปเป็น  $\text{CeO}_2$  [10]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

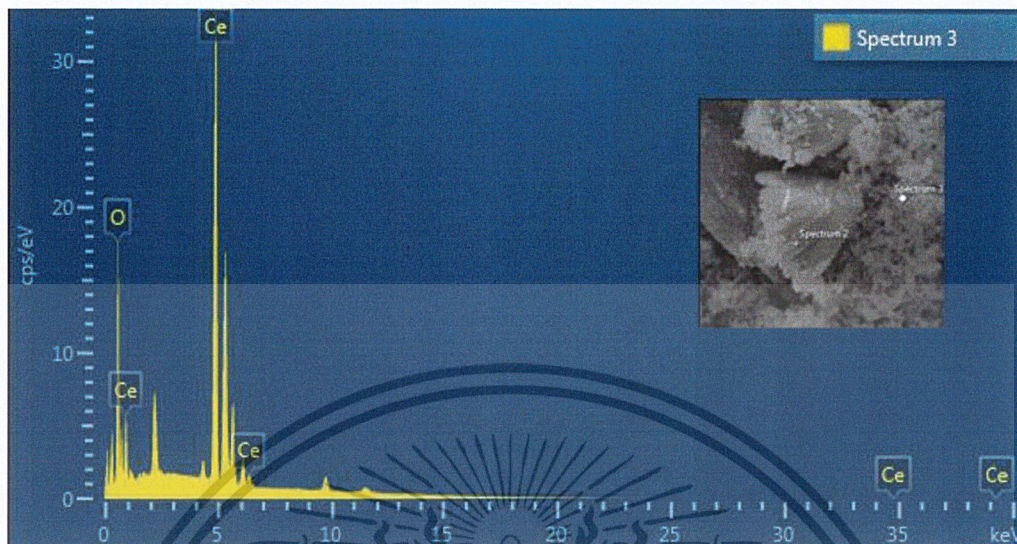
#### 4.1.2 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ

ผลการศึกษาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$  บริสุทธิ์ และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$  ที่เจือโลหะโคบอลต์ด้วยเทคนิค energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบและการกระจายตัวของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.7, 4.8, 4.9 และ 4.10 และตารางที่ 4.2 พบว่าสเปกตรัมและแผนภาพการกระจายตัวแสดงถึงองค์ประกอบของธาตุผสมที่เติมลงไป คือ ซีเรียม (Ce) และออกซิเจน (O) โดยปริมาณของธาตุองค์ประกอบใกล้เคียงกับค่าทฤษฎีวิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก จ โดยตัวอย่าง  $\text{CeO}_2$  ที่เจือโลหะโคบอลต์ลงไป ไม่พบองค์ประกอบธาตุของ Co ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าโลหะโคบอลต์ลงไปไม่สามารถเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของ  $\text{CeO}_2$  ได้

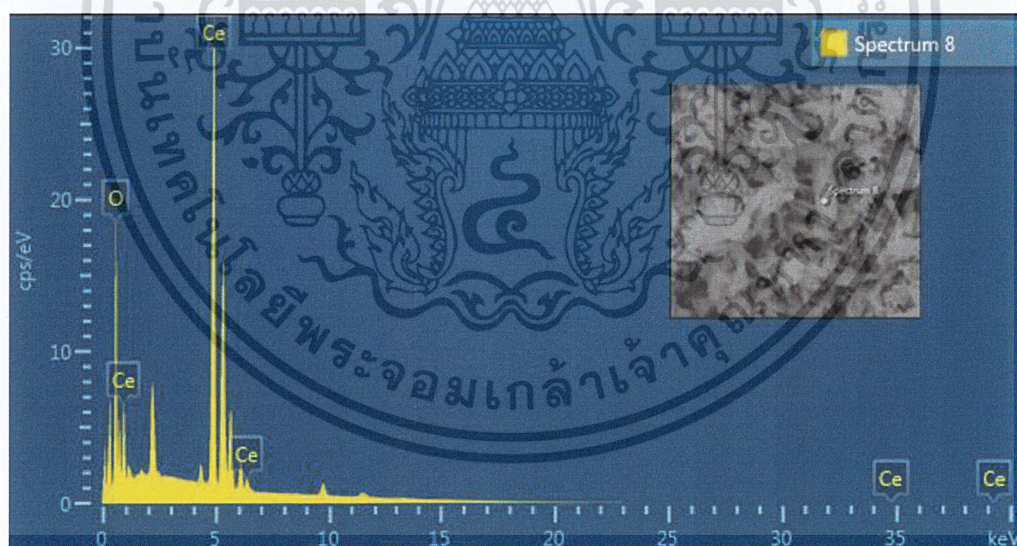
ตารางที่ 4.2 ธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2$	ธาตุองค์ประกอบ (wt%)			
	Ce		O	
	ทฤษฎี	การทดลอง	ทฤษฎี	การทดลอง
precipitation	81.41	79.48	15.59	20.52
L-ultrasonic	81.41	77.79	15.59	22.21
H-ultrasonic	81.41	76.11	15.59	23.89

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

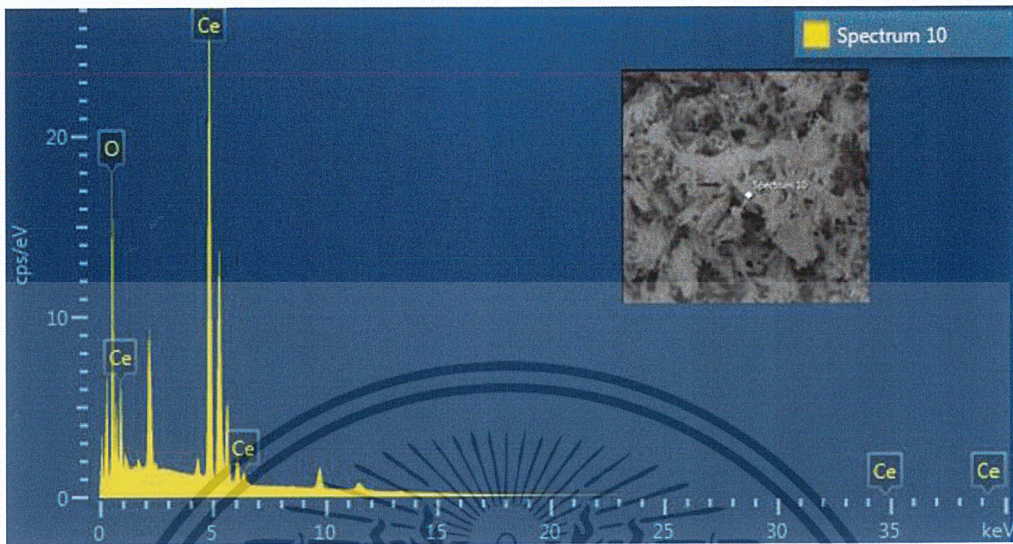


รูปที่ 4.7 EDS สเปกตรัมของ CeO<sub>2</sub> ที่ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก EDS สเปกตรัมของ CeO<sub>2</sub> ที่ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ



รูปที่ 4.8 EDS สเปกตรัมของ CeO<sub>2</sub> ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างอัลตราโซนิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 EDS สเปกตรัมของ  $\text{CeO}_2$  ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ



รูปที่ 4.10 EDS สเปกตรัมของ  $\text{CeO}_2$  เจือโลหะโคบอลต์ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ

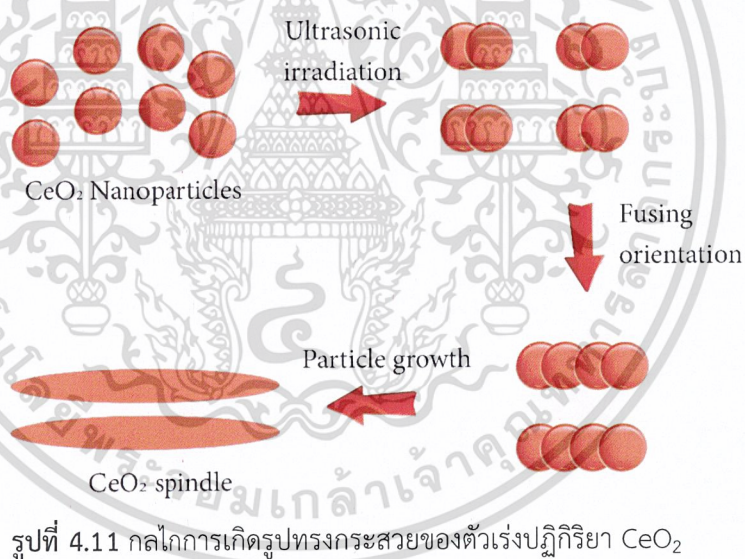
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.1.3 การศึกษาสัณฐานวิทยา

จากการศึกษาสภาพพื้นผิวของตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) พบว่าอนุภาคที่ใช้วิธีการตะกอนโดยไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก ดังแสดงในรูปที่ 4.12 (a) แสดงให้เห็นว่าลักษณะของอนุภาค  $\text{CeO}_2$  มีรูปร่างเป็นทรงกลม จากรูปที่ 4.12 (b) แสดงลักษณะของอนุภาค  $\text{CeO}_2$  ที่ใช้วิธีการตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมีโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำจากอ่างล้างอัลตราโซนิก แสดงให้เห็นว่าลักษณะของอนุภาค  $\text{CeO}_2$  มีรูปร่างเป็นทรงกระสวย และมีอนุภาคทรงกลมเกาะกลุ่มกันอยู่บริเวณรอบ ๆ จากรูปที่ 4.12 (c) ที่ใช้วิธีการตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมีโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงจากหัวโพรบแสดงให้เห็นว่าลักษณะของอนุภาค  $\text{CeO}_2$  มีรูปร่างเป็นทรงกระสวย โดยขนาดอนุภาคของ  $\text{CeO}_2$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาค  $\text{CeO}_2$  ที่สังเคราะห์ได้จากการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงมีขนาดที่เล็กกว่าการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำ ซึ่งผลที่เกิดขึ้นเนื่องจากอนุภาคที่ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกจะมีรูปร่างเป็นทรงกลม เมื่อให้คลื่นอัลตราโซนิกจะทำให้อนุภาคทรงกลมของ  $\text{Ce(OH)CO}_3$  เกิดการกระจายตัวและเกิดการชนกันของอนุภาค ในส่วนของอนุภาคที่ชนกันและหลอมรวมกันจะมียูเรียซึ่งเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วมคอยช่วยกันไม่ให้เกิดการก่อตัวไปในทิศทางอื่น จึงทำให้ได้อนุภาคที่เป็นทรงกระสวยดังแสดงในรูปที่ 4.11 และเมื่อให้ความเข้มของคลื่นอัลตราโซนิกสูงขึ้นส่งผลให้ขนาดผลึกที่ได้ก็จะมีความยาวที่เล็กลง เนื่องจากเมื่อให้คลื่นอัลตราโซนิกจะทำให้เกิดการชนกันที่มากขึ้น จึงมีจุดที่เกิดการชนกันของอนุภาคและเกิดนิวเคลียสเพิ่มขึ้น จึงทำให้ขนาดอนุภาคที่ได้มีขนาดที่เล็กลง [14] จากรูปที่ 4.13 (a) แสดงลักษณะของอนุภาค  $\text{CeO}_2$  ที่เจือด้วยโลหะโคบอลต์โดยใช้วิธีการตะกอนแบบปกติ แสดงให้เห็นว่าลักษณะของอนุภาค  $\text{CeO}_2$  มีรูปร่างหลายแบบ เช่น ทรงกลม ทรงแท่ง ทรงกระสวย และผลึกในรูปแบบอื่น ๆ จากรูปที่ 4.13 (b) แสดงลักษณะของอนุภาค  $\text{CeO}_2$  ที่เจือด้วยโลหะโคบอลต์โดยใช้วิธีการตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมีโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำจากอ่างล้างอัลตราโซนิก แสดงให้เห็นว่าลักษณะของอนุภาค  $\text{CeO}_2$  มีรูปร่างเป็นทรงกระสวย และทรงกลมเกาะกลุ่มกันอยู่ จากรูปที่ 4.13 (c) แสดงลักษณะของอนุภาค  $\text{CeO}_2$  ที่เจือด้วยโลหะโคบอลต์โดยใช้วิธีการตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมีโดยใช้คลื่น อัลตราโซนิกความเข้มสูงจากหัวโพรบ แสดงให้เห็นว่าลักษณะของอนุภาค  $\text{CeO}_2$  มีรูปร่างกระสวยและทรงกลมกระจายตัวกัน ตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบขนาดของอนุภาคของตัวอย่างที่แตกต่างกัน ซึ่งจะเห็นได้ว่าอนุภาค  $\text{CeO}_2$  ทรงกระสวยที่สังเคราะห์ได้จากการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงมีขนาดที่เล็กกว่าการสังเคราะห์แบบตกตะกอน และการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำ

ตารางที่ 4.3 การเปรียบเทียบขนาดของอนุภาคของตัวอย่างที่แตกต่างกัน

ตัวอย่าง	รูปร่าง	ขนาด $\pm$ S.D. ( $\mu\text{m}$ )		
		กระสวย		ทรงกลม
		กว้าง	ยาว	เส้นผ่านศูนย์กลาง
Precipitation	ทรงกลม	-	-	$0.15\pm 0.02$
L-ultrasonic	กระสวยและทรงกลม	$1.51\pm 0.26$	$6.25\pm 1.18$	$0.38\pm 0.16$
H-ultrasonic	กระสวย	$0.55\pm 0.23$	$3.21\pm 2.49$	-
Precipitation-Co	กระสวยและทรงกลม	$0.96\pm 0.28$	$2.81\pm 1.26$	$0.29\pm 0.04$
L-ultrasonic-Co	กระสวยและทรงกลม	$0.95\pm 0.21$	$3.77\pm 1.11$	$0.24\pm 0.05$
H-ultrasonic-Co	กระสวยและทรงกลม	$0.38\pm 0.012$	$2.36\pm 0.79$	$0.28\pm 0.07$

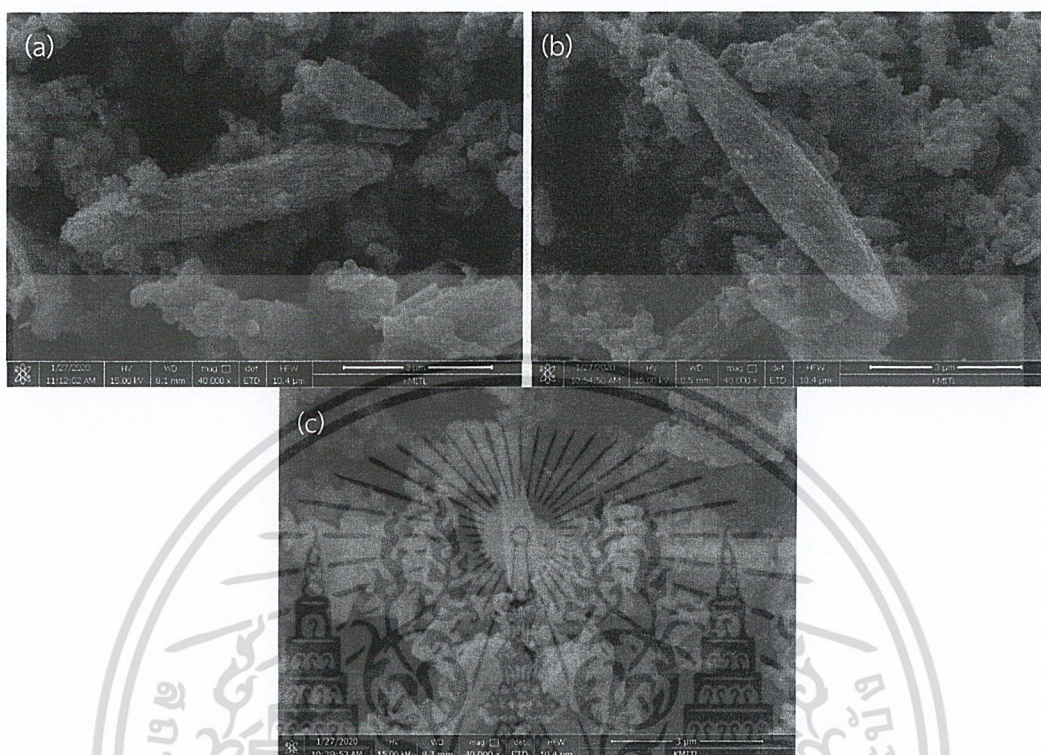


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 ภาพถ่าย SEM ของ CeO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



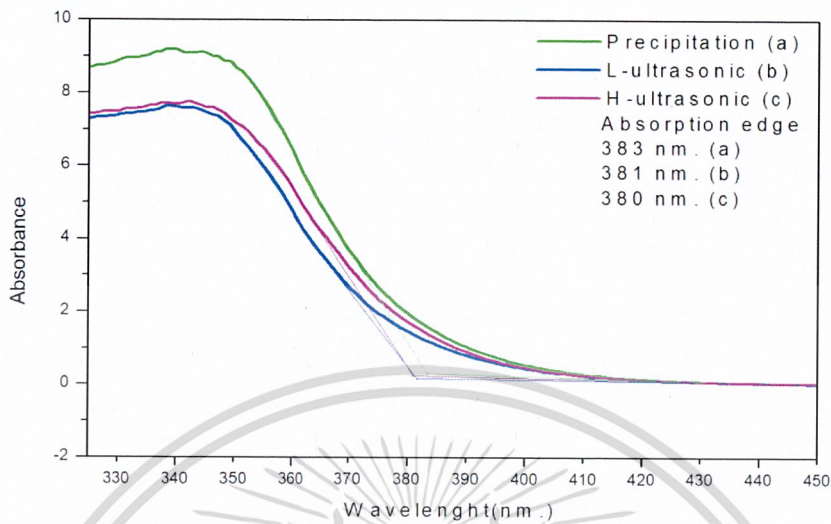
รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย SEM ของ  $\text{CeO}_2$  ที่เจือโลหะโคบอลต์ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราไวโอเล็ต (b) ผ่านคลื่นอัลตราไวโอเล็ตความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราไวโอเล็ต และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราไวโอเล็ตความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ

#### 4.1.4 การศึกษาสมบัติทางแสง

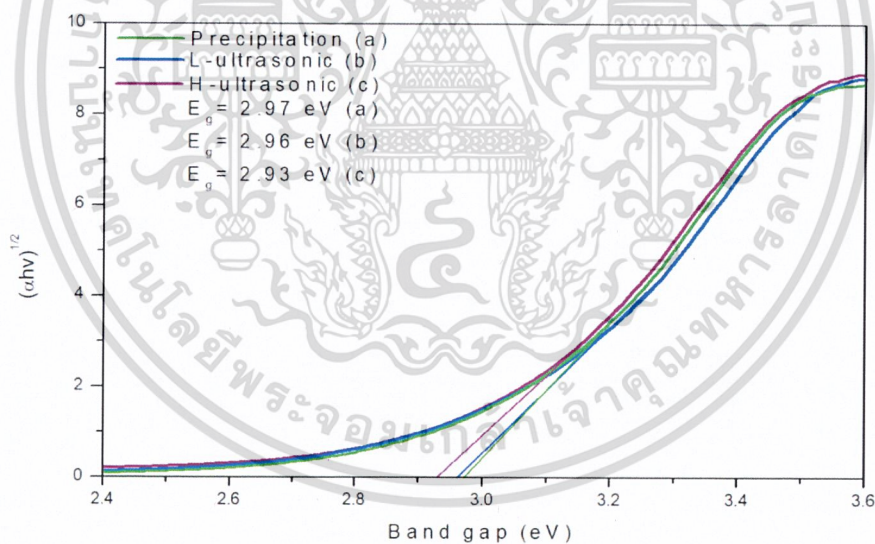
จากการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-visible spectroscopy)  $\text{CeO}_2$  ดังแสดงในรูปที่ 4.14 พบว่า  $\text{CeO}_2$  ที่สังเคราะห์โดยการไม่ผ่านคลื่นอัลตราไวโอเล็ต  $\text{CeO}_2$  ที่ผ่านคลื่นอัลตราไวโอเล็ตความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราไวโอเล็ต และ  $\text{CeO}_2$  ที่ผ่านคลื่นอัลตราไวโอเล็ตความเข้มสูงด้วยหัวโพรบมีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสง (onset absorption edge) เท่ากับ 383, 381 และ 380 นาโนเมตรตามลำดับ

เมื่อนำค่าสเปกตรัมมาคำนวณหาค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap;  $E_g$ ) วิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก จ ผลดังแสดงในรูปที่ 4.15 พบว่าค่าแถบช่องว่างระหว่างพลังงานของ  $\text{CeO}_2$  ที่ไม่ผ่านคลื่นอัลตราไวโอเล็ต  $\text{CeO}_2$  ที่ผ่านคลื่นอัลตราไวโอเล็ตความเข้มต่ำ และ  $\text{CeO}_2$  ผ่านคลื่นอัลตราไวโอเล็ตความเข้มสูงด้วยมีค่าเท่ากับ 2.97, 2.96 และ 2.93 eV ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้ใกล้เคียงกับค่า  $E_g$  ของ  $\text{CeO}_2$  บริสุทธิ์ที่รายงานไว้ในงานวิจัยของ Ye Qi และคณะ [10] ที่มีค่าเป็น 2.87 eV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

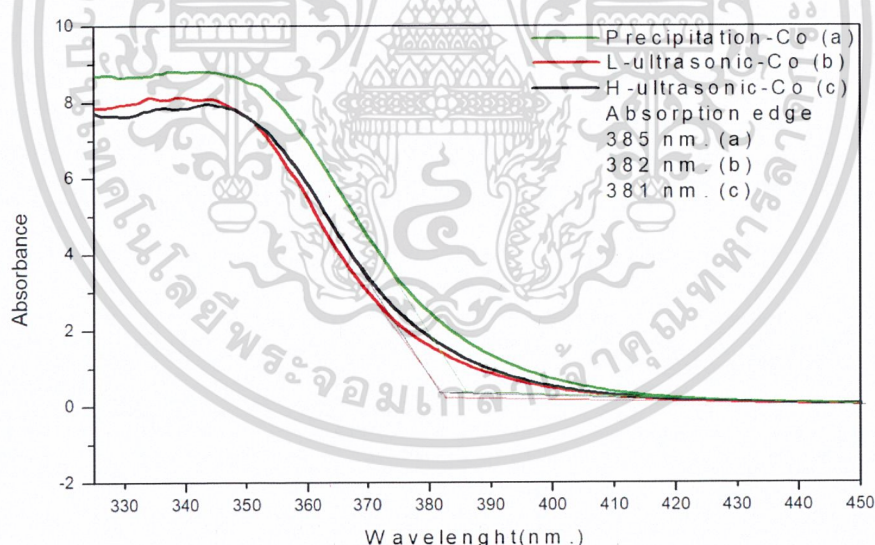


รูปที่ 4.14 ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของ  $\text{CeO}_2$  ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ

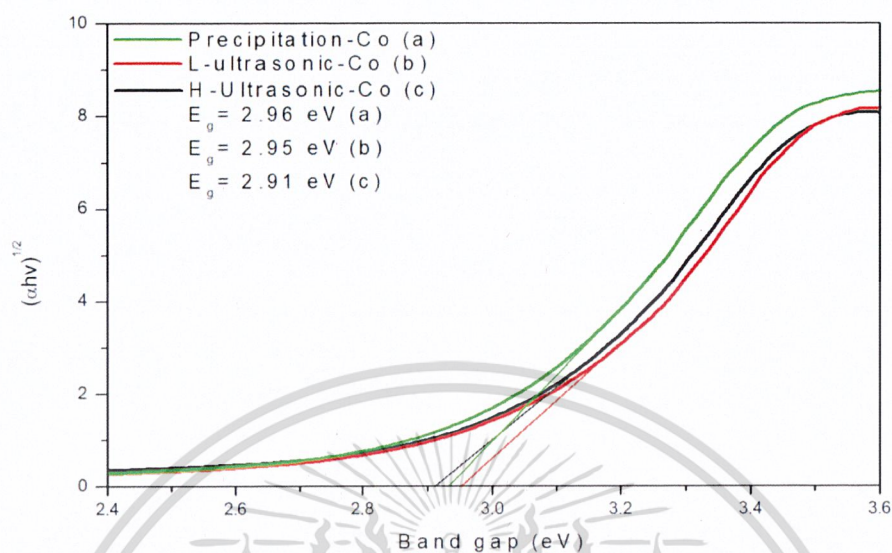


รูปที่ 4.15 การหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของของ  $\text{CeO}_2$  ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบด้วยวิธีของ Tuac's

จากการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีของ  $\text{CeO}_2$  ที่เจือโลหะโคบอลต์ ดังแสดงรูปที่ 4.16 พบว่า  $\text{CeO}_2$  เจือโลหะโคบอลต์ที่ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบมีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 385, 382 และ 381 นาโนเมตรตามลำดับ และเมื่อนำค่าสเปกตรัมมาคำนวณหาค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานผลดังแสดงในรูปที่ 4.17 พบว่าค่าแถบช่องว่างระหว่างพลังงานของ  $\text{CeO}_2$  เจือโลหะโคบอลต์ที่ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกผ่าน ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบเท่ากับ 2.96, 2.95 และ 2.91 eV ตามลำดับ ตารางที่ 4.3 แสดงค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงและช่วงระหว่างชั้นพลังงานของสารตัวอย่างชนิดต่าง ๆ จากผลแสดงให้เห็นว่าเมื่อเจือโลหะ Co ลงใน  $\text{CeO}_2$  ส่งผลให้ค่า  $E_g$  ของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ โดยจากงานวิจัยของ Ye Qi และคณะ [10] ที่เมื่อเจือโลหะ Co ลงไปใน  $\text{CeO}_2$  ทำให้ค่า  $E_g$  ลด จากข้อมูลข้างต้นจึงเป็นการยืนยันว่า โลหะโคบอลต์ที่เจือลงไปไม่สามารถเข้าอยู่ในโครงสร้างของ  $\text{CeO}_2$  ได้ ตารางที่ 4.4 แสดงค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงและช่วงต่างระหว่างชั้นพลังงานของสารตัวอย่างชนิดต่าง ๆ



รูปที่ 4.16 ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของ  $\text{CeO}_2$  ที่เจือโลหะโคบอลต์ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบ



รูปที่ 4.17 การหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของของ  $\text{CeO}_2$  ที่เจือโพลีโคบอลต์ที่สังเคราะห์โดยการ (a) ไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (b) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างล้างอัลตราโซนิก และ (c) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบด้วยวิธีของ Tuac's

ตารางที่ 4.4 ค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสง และช่วงต่างระหว่างชั้นพลังงานของสารตัวอย่างชนิดต่าง ๆ

ตัวอย่าง	ค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสง	ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน
	(nm)	(eV)
$\text{CeO}_2$ Precipitation	383	2.97
$\text{CeO}_2$ L-ultrasonic	381	2.96
$\text{CeO}_2$ H-ultrasonic	380	2.93
$\text{CeO}_2$ Precipitation-Co	385	2.96
$\text{CeO}_2$ L-ultrasonic-Co	382	2.95
$\text{CeO}_2$ H-ultrasonic-Co	381	2.91

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) โดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมี และผลของโครงสร้างทางจุลภาคและการเจือโลหะโคบอลต์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$  ที่มีผลต่อสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไดเมทิลคาร์บอเนต (Dimethyl carbonate; DMC) ผลที่ได้สามารถสรุปได้ดังนี้

การศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$  ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยไม่ผ่านคลื่อนอัลตราโซนิก ผ่านคลื่อนอัลตราโซนิกความเข้มต่ำโดยการใช้อ่างล้างอัลตราโซนิก และผ่านคลื่อนอัลตราโซนิกความเข้มสูงโดยการใช้หัวโพรบ เมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) แสดงให้เห็นว่า  $\text{CeO}_2$  ที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 3 วิธีก่อนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $600\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเกิดเป็นซีเรียมไฮดรอกซิลคาร์บอเนต ( $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ , JCPDS เลขที่ 00-041-0013) เมื่อผ่านการเผาแคลไซน์จะได้เป็น  $\text{CeO}_2$  (JCPDS 00-034-0394) มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์เพียงวัฏภาคเดียว และเมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) พบว่าตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์พบช่วงการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงเอกลักษณ์การสั่นแบบยืดหด (stretching) ของพันธะ Ce-O ที่เลขคลื่น  $400\text{ cm}^{-1}$  และยังพบช่วงดูดกลืนแสงของพันธะ O-H แบบยืดหดและแบบงอ (bending) ที่เลขคลื่น  $3500\text{ cm}^{-1}$  และ  $1643\text{ cm}^{-1}$  ที่เกิดจากความชื้น และพบช่วงการดูดกลืนแสงเนื่องจากการสั่นของพันธะ C=O ที่เลขคลื่น  $1500\text{ cm}^{-1}$  และการสั่นของพันธะ C-O ที่เลขคลื่น  $1068\text{ cm}^{-1}$  ตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์พบช่วงการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงเอกลักษณ์การสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ce-O ที่เลขคลื่น  $400\text{ cm}^{-1}$  และยังพบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H ในช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น  $3439\text{ cm}^{-1}$  เมื่อทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของอนุภาค  $\text{CeO}_2$  ที่ใช้วิธีการตกตะกอนโดยไม่ผ่านคลื่อนอัลตราโซนิกมีรูปร่างเป็นทรงกลม อนุภาค  $\text{CeO}_2$  ที่ใช้วิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมีโดยใช้คลื่อนอัลตราโซนิกความเข้มต่ำมีรูปร่างเป็นทรงกระสวยและมีอนุภาคทรงกลมเกาะกลุ่มกันอยู่บริเวณรอบ ๆ และอนุภาค  $\text{CeO}_2$  ใช้วิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมีโดยใช้คลื่อนอัลตราโซนิกความเข้มสูงมีรูปร่างเป็นทรงกระสวย ซึ่งผลที่เกิดขึ้นเนื่องจากอนุภาคที่ไม่ผ่านคลื่อนอัลตราโซนิกจะมีรูปร่างเป็นทรงกลม เมื่อให้คลื่อนอัลตราโซนิกจะทำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ให้อนุภาคทรงกลมเกิดการชนกันแล้วค่อย ๆ ก่อตัวเป็นทรงแท่งขึ้น และเมื่อให้ความเข้มข้นของคลิ่นอัลตราโซนิคสูงขึ้นส่งผลให้ขนาดผลึกที่ได้ก็จะมีขนาดที่เล็กลง เนื่องจากเมื่อให้คลิ่นอัลตราโซนิคจะทำให้เกิดการชนกันที่มากขึ้น จึงมีจุดที่เกิดการชนกันของอนุภาคและเกิดนิวคลีโอชันเพิ่มขึ้น จึงทำให้อนุภาคที่ได้มีขนาดที่เล็กลง และเมื่อทำการทดสอบ EDS พบว่าสเปกตรัมและแผนภาพการกระจายตัวแสดงถึงองค์ประกอบของธาตุผสมที่เติมลงไป คือ ซีเรียม (Ce) และออกซิเจน (O) จากนั้นนำไปวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-DRS) พบว่า ตัวอย่างที่ไม่ผ่านคลิ่นอัลตราโซนิค ผ่านคลิ่นอัลตราโซนิคความเข้มข้นต่ำโดยการใช้อ่างล้างอัลตราโซนิค และผ่านคลิ่นอัลตราโซนิคความเข้มข้นสูงโดยการใช้อ่างโพรบ มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) เท่ากับ 2.97 2.96 และ 2.93 eV ตามลำดับ

การศึกษาผลการเจือโลหะโคบอลต์ร้อยละ 5 โดยโมล ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$  ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยไม่ผ่านคลิ่นอัลตราโซนิค ผ่านคลิ่นอัลตราโซนิคความเข้มข้นต่ำโดยการใช้อ่างล้างอัลตราโซนิค และผ่านคลิ่นอัลตราโซนิค ความเข้มข้นสูงโดยการใช้อ่างโพรบ เมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 3 วิธีจะได้เป็น  $\text{CeO}_2$  (JCPDS 00-034-0394) มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์ โดยไม่พบฟิสิกเอกลักษณ์ของโคบอลต์ออกไซด์เกิดขึ้น และเมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) พบช่วงการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงเอกลักษณ์การสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ce-O ที่เลขคลื่น  $400 \text{ cm}^{-1}$  โดยไม่พบช่วงการดูดกลืนแสงของ Co-O ที่เลขคลื่น  $510 \text{ cm}^{-1}$  เมื่อทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) อนุภาค  $\text{CeO}_2$  ที่เจือด้วยโลหะโคบอลต์ทั้ง 3 วิธีมีรูปร่างที่คล้ายกันคือ ทรงกระสวยและทรงกลมกระจายตัวกัน จากนั้นนำไปวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-DRS) พบว่าตัวอย่างที่ไม่ผ่านคลิ่นอัลตราโซนิค ผ่านคลิ่นอัลตราโซนิคความเข้มข้นต่ำโดยการใช้อ่างล้างอัลตราโซนิค และผ่านคลิ่นอัลตราโซนิค ความเข้มข้นสูงโดยการใช้อ่างโพรบ มีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) เท่ากับ 2.96 2.95 และ 2.91 eV ตามลำดับ โดยจะมีค่าใกล้เคียงจาก  $\text{CeO}_2$  บริสุทธิ์ เนื่องจากโลหะโคบอลต์ไม่สามารถเข้าไปแทนที่ซีเรียมบางส่วนในโครงสร้างของ  $\text{CeO}_2$  ค่า  $E_g$  ที่ได้จึงมีค่าใกล้เคียงจาก  $\text{CeO}_2$  บริสุทธิ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ DMC โดยตรงจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และเมทานอล

5.2.2 ศึกษาการตรวจสอบพื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยการดูดซับและคายซับของไนโตรเจน (BET) และตรวจสอบตำแหน่งความเป็นกรด-เบสด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (TPD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2.3 ศึกษาเพิ่มเติมในการสังเคราะห์ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงโดยใช้หัวโพรบ เช่น การเปรียบเทียบระยะเวลาในการให้คลื่น หรือเปรียบเทียบการให้คลื่นที่ความเข้มแตกต่างกันที่มีผลต่อรูปร่างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2.4 ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับผลของการเติมโลหะโคบอลต์ลงในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียออกไซด์ ในอัตราส่วนโดยโมลที่ต่างกัน เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ DMC สูงที่สุด

## เอกสารอ้างอิง

- [1] คัดค้านัฐ ชื่นวงศ์อรุณ. 2562. “ก๊าซเรือนกระจก.” [Online]. Available : <https://ngthai.com/science/25344/greenhouse-gases/> เข้าถึงเมื่อ 10 ธันวาคม 2562
- [2] ปัญญา คมมัน, ปิยลักษณ์ ไปพลอด และเสาวนีย์ ประกอบมิตร. 2560. “การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซีเรียมออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิง.” วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [3] Shengping Wang, Lifang Zhao, Wei Wang, Yujun Zhao, Guanglin Zhang, Xinbin Ma and Jinlong Gong. 2556. “Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO<sub>2</sub> with methanol.” *Nanoscale* 5 (2013) : 5582–5588.
- [4] แนวคิดปัจจัยการเกิดปฏิกิริยาเคมี. [Online]. Available : <https://sites.google.com/site/patcharinck24/naewkhid-paccay-kar-keid-ptikiriya-khemi?tmpl=%2Fsystem%2Fapp%2Ftemplates%2Fprint%2F&showPrintDialog=1>. เข้าถึงเมื่อ 10 ธันวาคม 2562
- [5] ฐิติพรรณ ฉิมสุข. 2555. “ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม.” เชียงใหม่ : มหาวิทยาลัยแม่โจ้.
- [6] ปิรัน จ้วสาย และอภิโชค ตั้งตระการ. 2560. “การสังเคราะห์และคุณสมบัติเฉพาะของสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียมซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล.” หน้า 337-344. การประชุมวิชาการเสนอผลงานวิจัยบัณฑิตศึกษา ระดับชาติและนานาชาติ 2560. ขอนแก่น : มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [7] บริษัท เชียงไฮ้โกลบอลฟิวชั่นวัสดุเทคโนโลยี จำกัด. 2560. “คุณสมบัติทางกายภาพของโคบอลต์.” [Online]. Available : <http://th.alloyconsumables.net/info/physical-properties-of-cobalt-22528657.html>
- [8] พัชรี เพิ่มพูน. 2559. “การสังเคราะห์เมดสีเทอร์โมโครมิกระดับนาโนเพื่อใช้เป็นสีสำหรับประหยัดพลังงาน.” วิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- [9] ฉัตร ผลนาค. 2559. “การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีโซโนเคมี.” วารสารฟิสิกส์ไทย : หน้า 16-19.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- [10] Ye Qi, Junwei Ye, Siqi Zhang, Qizhe Tian, Nuo Xu, Peng Tian and Guiling Ning. 2561. “Controllable synthesis of transition metal ion-doped CeO<sub>2</sub> micro/nano-structures for improving photocatalytic performance.” *Journal of Alloys and Compounds* 782 (2019) : 780-788.
- [11] Jawad Al-Darwish, Matthew Senter, Shane Lawson, Fateme Rezaei and Ali A. Rownaghi. 2562. “Ceria nanostructured catalysts for conversion of methanol and carbon dioxide to dimethyl carbonate” *Catalysis Today*.
- [12] Yoshihiro MINAMIDATE, Shu YIN and Tsugio SATO. 2552. “Synthesis of monodispersed rod-like and spherical CeO<sub>2</sub> particles by mild solution process.” *Materials Science and Engineering* 1 (2009) 012003.
- [13] Pattaraporn Kim-Lohsoontorn, Veerirrada Tiyapongpatana, Nipat Asarasri, Panpailin Seeharaj and Navadol Laosiripojana. 2557. “Preparation of CeO<sub>2</sub> nano rods through a sonication-assisted precipitation.” *International Journal of Applied Ceramic Technology*. (4) : 645–653.
- [14] Dengsong Zhang, Hongxia Fu, Liyi Shi, Chengsi Pan, Qiang Li, Yuliang Chu, and Weijun Yu. 2549. “Synthesis of CeO<sub>2</sub> Nanorods via ultrasonication assisted by polyethylene glycol.” *Inorganic Chemistry*. (46) : 2446-2451.
- [15] กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [Online]. Available : <https://il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>. เข้าถึงเมื่อ 23 พฤศจิกายน 2562.
- [16] Beverley J. Inkson. 2559. “Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization.” *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* : 17-43.
- [17] ศุภฤกษ์ เห็นประเสริฐแท้. 2555. “ทำไมต้องมีเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.” *Material Characterization* : 12-18.

## เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- [18] กฎของแบรกก์. [Online]. Available : <https://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B8%81%E0%B8%8E%E0%B8%82%E0%B8%AD%E0%B8%87%E0%B9%81%E0%B8%9A%E0%B8%A3%E0%B8%81%E0%B8%81%E0%B9%8C>. เข้าถึงเมื่อ 23 พฤศจิกายน 2562.
- [19] ณัฐมล สุขพานิชย์ และปรเมษฐ์ อังวรารวงศ. 2561. “การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแสง.” วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [20] เครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรไมโครสโคป. [Online]. Available : <https://www.slri.or.th/bdd/th/22-บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์/66-ftir-micro-spectrometer.html>. เข้าถึงเมื่อ 23 พฤศจิกายน 2562.
- [21] UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER. [Online]. Available : [http://mic.eng.ku.ac.th/Facilities-detail.php?id\\_sub=41&id=46](http://mic.eng.ku.ac.th/Facilities-detail.php?id_sub=41&id=46). เข้าถึงเมื่อ 23 พฤศจิกายน 2562.
- [22] ศันสนีย์ รักไทยเจริญชีพ. 2557. “การวัดขนาดอนุภาคนาโนเมตรด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction.” วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ. 62(194) : 34-35.
- [23] W.L. Bragg. 2455. “The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal.” Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 17 (1913) : 43-57.
- [24] R. D. SHANNON. 2519. “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides.” Acta Crystallographica Section A. 32(5) : 751-767.
- [25] Chunman Ho, Jimmy C. Yu, Tszyan Kwong, Angelo C. Mak, and Sukyin Lai. 2548. “Morphology-Controllable Synthesis of Mesoporous CeO<sub>2</sub> Nano- and Microstructures.” Chemistry of Materials. 17 (2005) : 4514-4522.
- [26] M. Lenglet, J. Lopitiaux, L. Terrier, Philippe Chartier, J. Koenig, E. Nkeng, and G. Poillat. 2536. “Initial stages of cobalt oxidation by FTIR spectroscopy.” Journal de Physique IV Colloque. 3 (1993) : 477-483.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

### ลักษณะของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

ลักษณะของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมีโดยไม่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มต่ำด้วยอ่างอัลตราโซนิก และผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงผ่านหัวโพรบอัลต้าโซนิก และตัวอย่างที่เอียงที่เจือโลหะโคบอลต์ร้อยละ 5 โดยโมล

ตารางที่ ก-1 ลักษณะตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง	วิธีการเตรียม	ลักษณะตัวอย่างก่อน	ลักษณะตัวอย่างหลัง
		เผาแคลไซน์	เผาแคลไซน์
Precipitation	ตกตะกอน	ตะกอนสีขาว	ผงผลึกสีเหลืองอ่อน
L-ultrasonic	ตกตะกอนร่วมกับโซโนเคมีความเข้มต่ำ	ตะกอนสีขาว	ผงผลึกสีเหลืองอ่อน
H-ultrasonic	ตกตะกอนร่วมกับโซโนเคมีความเข้มสูง	ตะกอนสีขาว	ผงผลึกสีเขียว
Precipitation-Co	ตกตะกอน	ตะกอนสีขาว	ผงผลึกสีเหลืองอ่อน
L-ultrasonic-Co	ตกตะกอนร่วมกับโซโนเคมีความเข้มต่ำ	ตะกอนสีขาว	ผงผลึกสีเหลืองอ่อน
H-ultrasonic-Co	ตกตะกอนร่วมกับโซโนเคมีความเข้มสูง	ตะกอนสีขาว	ผงผลึกสีเขียว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

### การคำนวณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์

#### 1 การคำนวณตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์

การคำนวณน้ำหนักของของซีเรียมไนเตรต ยูเรีย และโคบอลไนเตรตในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์เจือโลหะโคบอลต์

##### 1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2$

อัตราส่วนในการเตรียม  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  เท่ากับ 6 mmol : 200 mmol

ใช้ปริมาณ  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เป็น  $0.006 \times 434.12 = 2.6047$  g

ใช้ปริมาณ  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  เป็น  $0.2 \times 60.06 = 12.012$  g

ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้คือ  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2.6047 g และ  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  12.012 g

##### 1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CeO}_2$ โดยเจือโลหะโคบอลต์ คิดเป็นร้อยละ 5 โดยโมล

อัตราส่วนในการเตรียม  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  เท่ากับ 5.7 mmol : 0.3 mmol : 200 mmol

ใช้ปริมาณ  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เป็น  $0.0057 \times 434.12 = 2.4795$  g

ใช้ปริมาณ  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  เป็น  $0.0003 \times 291.03 = 0.0873$  g

ใช้ปริมาณ  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  เป็น  $0.2 \times 60.06 = 12.012$  g

ดังนั้นจำนวนสารที่ต้องใช้คือ  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2.4795 g,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  0.0873 g และ  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  12.012 g

## ภาคผนวก ค

### การคำนวณหาขนาดผลึก

การคำนวณหาขนาดผลึก (crystallize size) ของซีเรียมออกไซด์ ทำได้โดยการใช้สูตรในการคำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังแสดงในสูตรต่อไปนี้

$$\text{สูตร} \quad D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{ค-1})$$

โดยที่ D คือ ขนาดอนุภาค

k คือ ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.94

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (CuK $\alpha$ ) มีค่าเท่ากับ 0.1540 นาโนเมตร

$\beta$  คือ ค่าความกว้างที่ความสูงกึ่งหนึ่งของพีค (Full width at half maximum; FWHM) ของพีคในมุมเรเดียนที่  $2\theta$

$\theta$  คือ มุมของการเลี้ยวเบน (เรเดียน)

ตัวอย่างการคำนวณหาขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคความเข้มสูงด้วยหัวโพรบจากรูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ทั้งเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>, JCPDS เลขที่ 00-034-0394)

$$\text{โดยที่} \quad 2\theta = 28.5459^\circ$$

$$\text{จะได้} \quad \theta = 14.2729^\circ$$

จากผลการวิเคราะห์เทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 00-034-0394 วิเคราะห์ได้ค่าความกว้างที่ความสูงกึ่งหนึ่งของพีค (FWHM) ของแต่ละพีค โดยที่  $2\theta = 28.5459^\circ$  มีค่าความกว้างที่ความสูงกึ่งหนึ่งของพีคเท่ากับ  $0.4166^\circ$

จาก  $180^\circ$  เท่ากับ  $\pi \text{ rad}$

$$\text{ถ้า } 0.4166^\circ \text{ จะเท่ากับ} \quad \frac{\pi \text{ (rad)} \times 4166^\circ}{180^\circ} = 0.0073 \text{ rad}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสูตร

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

$$D = \frac{0.94 \text{ cm} \times 0.15405}{0.0073 \text{ (rad)} \times \cos(\text{rad}(14.2729))}$$

$$D = 19.68 \text{ nm}$$

ที่  $2\theta = 28.5459^\circ$  สามารถคำนวณขนาดผลึกได้เท่ากับ 19.6781 nm

ตารางที่ ค-1 ขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความถี่สูง

Peak	$2\theta$	FWHM	$\beta$	$\beta \cos\theta$	L (nm)
1	28.54	0.4166	0.0073	0.0072	19.68
2	33.07	0.3952	0.0069	0.0066	20.97
3	47.48	0.5026	0.0088	0.0080	17.27
4	56.34	0.5374	0.0094	0.0082	16.77
ขนาดผลึกเฉลี่ย					18.67±1.72

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ง

### การคำนวณหาค่าขนาดหน่วยเซลล์

การคำนวณค่าขนาดหน่วยเซลล์ (lattice parameter) ของซีเรียมออกไซด์ ทำได้โดยการใช้สูตรในการคำนวณจากสมการตามกฎของแบร์ริก (Bragg's law) ดังแสดงในสูตรต่อไปนี้

$$\text{สูตร} \quad n\lambda = d\sin\theta \quad (\text{ง-1})$$

- โดยที่  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก  
 $n$  คือ เลขจำนวนเต็ม  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (CuK $\alpha$ ) มีค่าเท่ากับ 0.1540 นาโนเมตร  
 $\theta$  คือ มุมที่รังสีตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กระทำกับระนาบของผลึก

ตัวอย่างการคำนวณหาขนาดผลึกของซีเรียมออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงด้วยหัวโพรบจากรูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่เทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>, JCPDS เลขที่ 00-034-0394) ของระนาบ (111)

$$\begin{aligned} \text{โดยที่} \quad & 2\theta = 28.5459^\circ \\ \text{จะได้} \quad & \theta = 14.2729^\circ \end{aligned}$$

จากผลการวิเคราะห์เทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 00-034-0394 พิกัดเอกลักษณ์ของระนาบ (111) ขึ้นที่  $2\theta = 28.5459^\circ$

$$\text{จากสูตร} \quad n\lambda = d\sin\theta$$

$$d = \frac{1 \times 0.15405}{\sin(\text{rad}(14.2729))}$$

$$d = 3.1244$$

จากสูตร

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

$$a = 3.1244\sqrt{1+1+1}$$

$$a = 5.4117 \text{ \AA}$$

ตารางที่ ง-1 ขนาดหน่วยเซลล์ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความถี่สูง

Peak	$2\theta$	hkl	d-spacing	a (Å)
1	28.54	111	3.1244	5.4117
2	33.07	200	2.7059	5.4119
3	47.48	220	1.9132	5.4114
4	56.34	311	1.6317	5.4118
ขนาดหน่วยเซลล์เฉลี่ย				5.4116±0.0001

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก จ

### การคำนวณธาตุองค์ประกอบตามทฤษฎี

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{\text{มวลโมเลกุลของธาตุองค์ประกอบ}}{\text{มวลโมเลกุลของสารประกอบ}} \times \text{ร้อยละของน้ำหนักสารประกอบ}$$

เลขมวลของธาตุองค์ประกอบ

ซีเรียม (Ce) มีเลขมวลเท่ากับ 140.12 g/mol ออกซิเจน (O) มีเลขมวลเท่ากับ 16 g/mol หาธาตุองค์ประกอบโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$

คำนวณร้อยละซีเรียม

แทนค่า ; 
$$\frac{140.12}{172.12} \times 100 = 81.41 \%$$

คำนวณร้อยละออกซิเจน

แทนค่า ; 
$$\frac{32}{172.12} \times 100 = 18.59 \%$$

ดังนั้น  $\text{CeO}_2$  ประกอบด้วยธาตุองค์ประกอบดังแสดงในตารางที่ จ-1

ตารางที่ จ-1 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักตามทฤษฎีของธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา (wt%)	ธาตุองค์ประกอบ (wt%)	
	Ce	O
$\text{CeO}_2$	81.41	18.59

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ฉ

การคำนวณหาค่าพลังงานช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

จากสูตร  $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$  (ฉ-1)

$$\alpha = (2.303)A / l \quad (\text{ฉ-2})$$

$$\nu = c/\lambda \quad (\text{ฉ-3})$$

$\alpha$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ ( $6.626 \times 10^{-34}$  J. s)

$\nu$  คือ ความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบ ( $s^{-1}$ )

$B$  คือ ค่าคงที่

$E_g$  คือ ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างพลังงาน (eV)

$n$  คือ ค่าคงที่ (1/2 เป็นการยอมให้แสงผ่านได้โดยตรง หรือ 2 เป็นการยอมให้แสงผ่านโดยอ้อม หรือ 3/2 ไม่สามารถดูดกลืนแสงได้)

$A$  คือ ค่าดูดกลืนแสง

$l$  คือ ความกว้างของเซลล์ (cm) ซึ่งโดยทั่วไปมีค่า 1 cm

$c$  คือ ความเร็วแสง ( $2.98 \times 10^8$  m/s)

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่น (nm)

ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างชั้นพลังงาน ( $E_g$ ) ได้จากการพล็อตกราฟระหว่าง Energy gap (แกน x) ที่คำนวณจาก  $h\nu$  กับ  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  ยกตัวอย่างการคำนวณจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนปกติ ซึ่งมีค่าดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 383 นาโนเมตร และมีค่าการดูดกลืนแสง (A) 1.6145

หาค่า  $\alpha$  โดยแทนค่าในสมการ (ฉ-2) 
$$\alpha = \frac{2.303 \times 1.6145}{1}$$

$$\alpha = 3.7182$$

หาค่า  $\nu$  โดยแทนค่าในสมการ (ฉ-3) 
$$\nu = \frac{2.98 \times 10^8}{383 \times 10^{-9}}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\nu = 7.7806 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

หาค่า  $h\nu$  โดยการแทนค่า

$$h\nu = (6.626 \times 10^{-34}) \times (7.7806 \times 10^{14}) \text{ J}$$

$$h\nu = 5.1554 \times 10^{-19} \text{ J}$$

เปลี่ยนหน่วยเป็น eV

$$h\nu = \frac{5.1554 \times 10^{-19}}{1.61 \times 10^{-19}}$$

$$h\nu = 3.2021 \text{ eV}$$

หาค่า  $\alpha h\nu$  โดยการแทนค่า

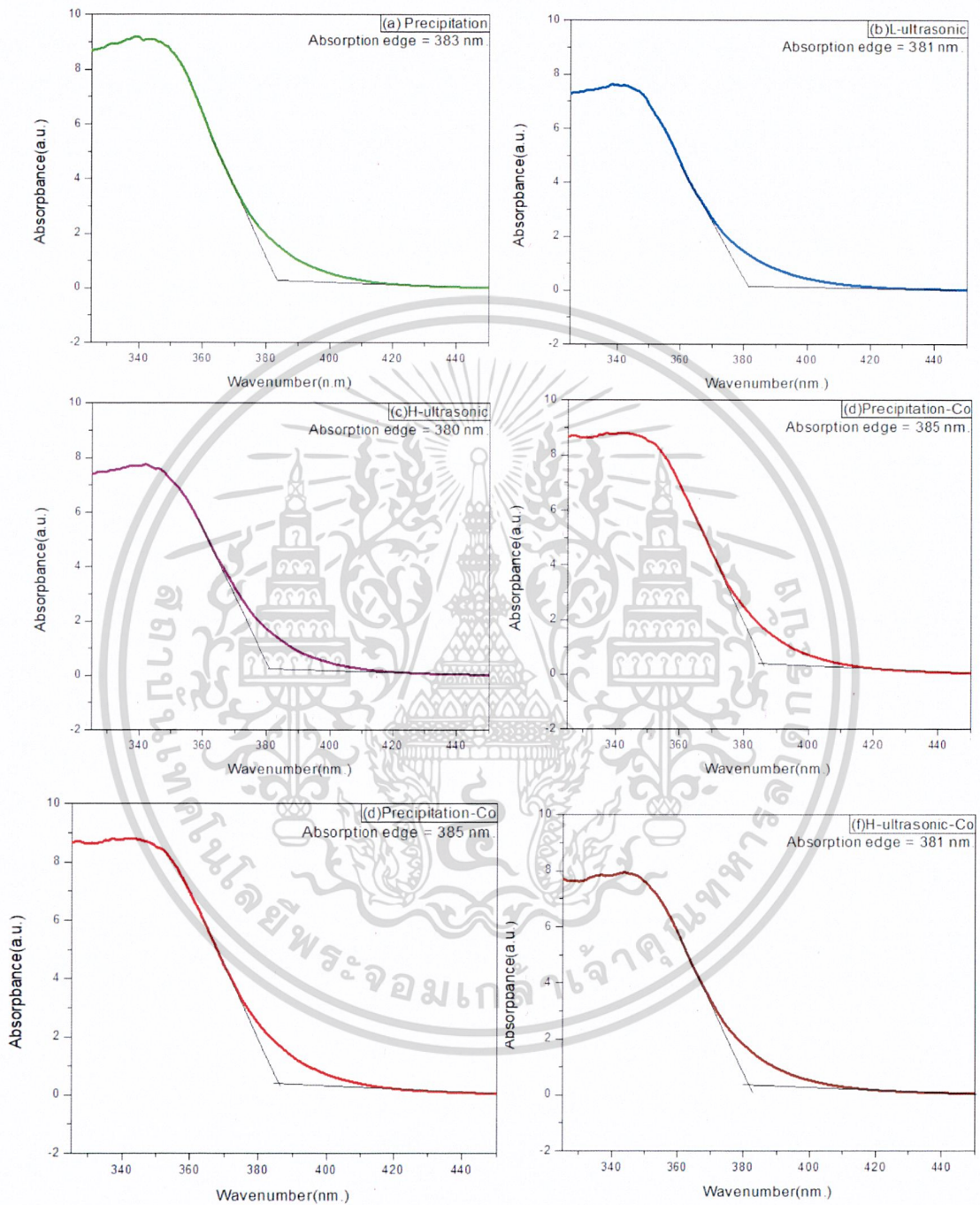
$$\alpha h\nu = 2.4988 \times \left[ \frac{(6.626 \times 10^{-34}) \times (7.7806 \times 10^{14})}{1.61 \times 10^{-19}} \right]$$

$$\alpha h\nu = 11.9062 \text{ eV/cm}$$

หาค่า  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  จะได้

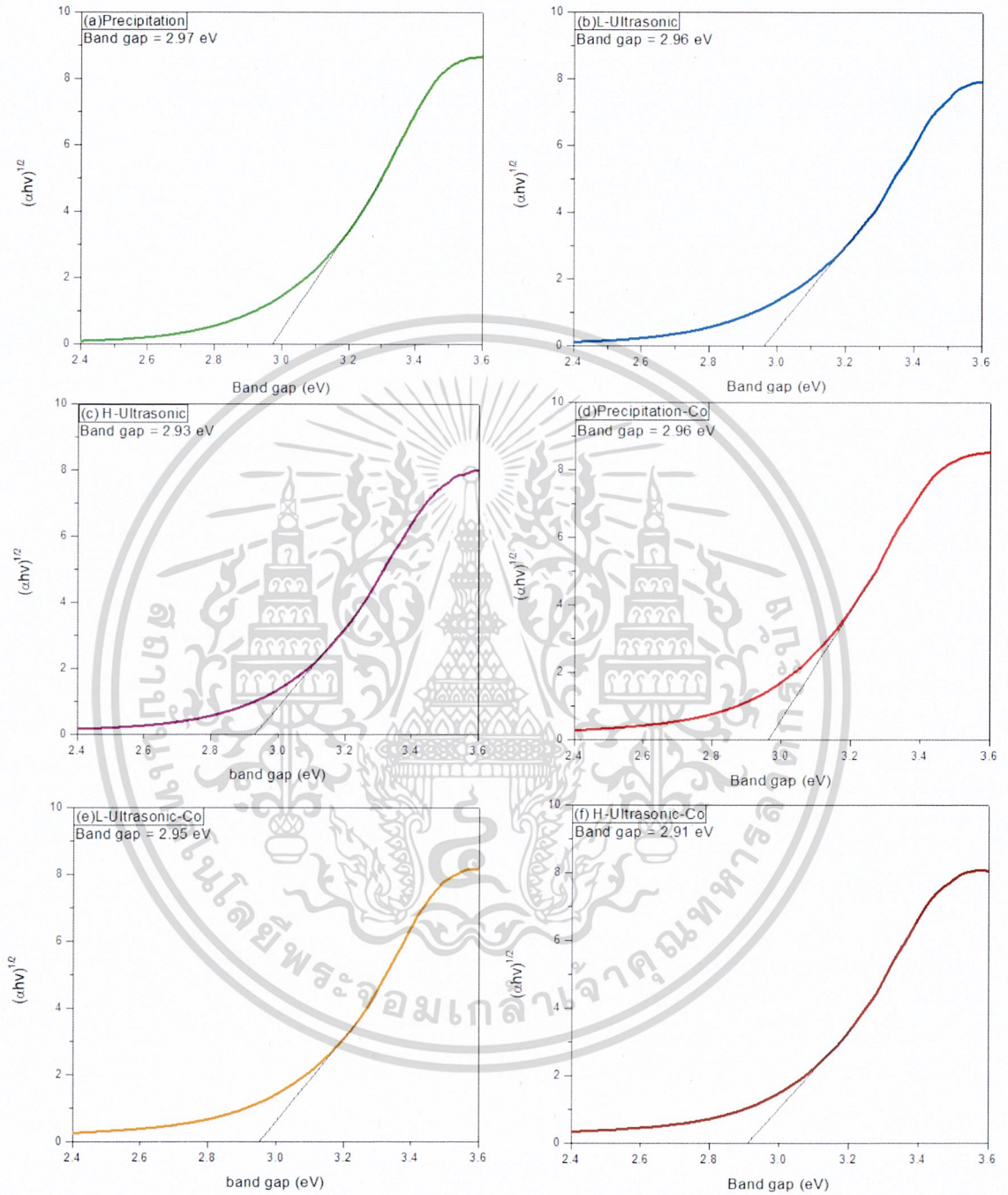
$$(\alpha h\nu)^{1/2} = 3.4505 \text{ (eV/cm)}^{1/2}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ๑-1 กราฟแสดงค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงของตัวอย่าง (a) Precipitation b) L-ultrasonic (c) H-ultrasonic (d) Precipitation-Co (e) L-ultrasonic-Co และ (f) H-ultrasonic-Co

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ๑-2 กราฟแสดงค่าพลังงานช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานของตัวอย่าง (a) Precipitation (b) L-ultrasonic (c) H-ultrasonic (d) Precipitation-Co (e) L-ultrasonic-Co และ (f) H-ultrasonic-Co

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้