

การสังเคราะห์และปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์  
เพื่อเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไดเมทิลคาร์บอเนต

SYNTHESIS AND SURFACE MODIFICATION OF CERIUM OXIDE  
NANOCATALYSTS FOR CONVERSION OF CARBON DIOXIDE TO  
DIMETHYL CARBONATE



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2566

KMITL-2023-SC-M-012-007

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS AND SURFACE MODIFICATION OF CERIUM OXIDE  
NANOCATALYSTS FOR CONVERSION OF CARBON DIOXIDE TO  
DIMETHYL CARBONATE



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED CHEMISTRY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY SCHOOL OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2023

KMITL-2023-SC-M-012-007

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2023

SCHOOL OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์และปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียม-ออกไซด์เพื่อเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไดเมทิลคาร์บอนเนต
ชื่อนักศึกษา	นายเดชะทัต กุศลนาณัฐ
รหัสประจำตัว	62605104
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมีประยุกต์)
ภาควิชา	เคมี
พ.ศ.	2566
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รองศาสตราจารย์ ดร.ปานไพลิน สีหาราช

### บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์และปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) เพื่อเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) และเมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) เป็นไดเมทิลคาร์บอนเนต (DMC) โดยเริ่มจากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$  รูปทรงกระสวยด้วยวิธีการตกตะกอน จากนั้นทำการปรับปรุงพื้นผิวหนึ่งขั้นตอนโดยการกักเซาะด้วยกรดแอสคอร์บิก ( $\text{CeO}_2\text{-AA}$ ) และโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{CeO}_2\text{-B}$ ) ผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ และการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ ) ด้วยวิธีการเปียกชุ่มร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มข้นสูง และปรับปรุงพื้นผิวสองขั้นตอนโดยการใช้กรดแอสคอร์บิกหรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์และตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$  และ  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$  ตามลำดับ) จากนั้นทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติด้วยเทคนิคดังต่อไปนี้ จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวมีรูปทรงกระสวย (spindle) เป็นส่วนใหญ่ ในขณะที่หลังปรับปรุงพื้นผิวมีรูปทรงเป็นกระสวยที่ไม่สมบูรณ์มากขึ้นและพบการแตกหัก และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาหลังปรับปรุงพื้นผิวมีแนวโน้มการมีพื้นที่ผิวเพิ่มสูงขึ้น จากการวิเคราะห์หาปริมาณ  $\text{Ce}^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) พบว่าปริมาณ  $\text{Ce}^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$  มีค่าร้อยละ 9.06 และ 20.85 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ตำแหน่งวงเวกตรดและเบสด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งวงเวกตรดและเบสที่สามารถแสดงคุณสมบัติทั้งความเป็นกรดและเบสได้ และท้ายที่สุดนำตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$  ศึกษาประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ DMC โดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล สามารถเรียงลำดับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังนี้  $\text{CeO}_2\text{-B} > \text{CeO}_2\text{-B-CuO} > \text{CeO}_2\text{-CuO} > \text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O} > \text{CeO}_2\text{-AA-CuO} > \text{CeO}_2 > \text{CeO}_2\text{-AA}$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-B}$  สามารถใช้สังเคราะห์ DMC ได้สูงสุดที่ 17.90 มิลลิโมลต่อกรัม เนื่องจากการกักเซาะของโซเดียมโบโรไฮไดรด์ภายใต้การผ่านคลื่นอัลตราโซนิก ส่งผลในการเพิ่มเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต ทั้งนี้หากมีให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจุดบกพร่องของ  $Ce^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจน ซึ่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ DMC

**คำสำคัญ:** การกัดเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ ไดมethylคาร์บอนเต ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ปรับปรุงพื้นผิว



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Title</b>	Synthesis and surface modification of cerium oxide nanocatalysts for conversion of carbon dioxide to dimethyl carbonate
<b>Student Name</b>	Mr. Tachatad Kulthananat
<b>Student ID</b>	62605104
<b>Degree</b>	Master of Science (Applied Chemistry)
<b>Department</b>	Chemistry
<b>Year</b>	2023
<b>Thesis Advisor</b>	Associate Professor Dr. Panpailin Seeharaj

### Abstract

This research has studied the synthesis and surface modification of cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) nanospindle catalysts for the conversion of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) and methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) to dimethyl carbonate (DMC).  $\text{CeO}_2$  nanospindle catalysts were first prepared by a precipitation method. The one-step surface modification of  $\text{CeO}_2$  was prepared by wet chemical redox etching with ascorbic acid ( $\text{CeO}_2\text{-AA}$ ) or sodium borohydride ( $\text{CeO}_2\text{-B}$ ) and wet impregnation with copper oxide ( $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ ) under high intensity ultrasonication. For the two-step modification, the surface was modified by wet chemical redox etching followed with the incorporation of CuO via a wet impregnation process ( $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$  and  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$ , respectively). The morphology study showed that before the surface modification,  $\text{CeO}_2$  nanospindle catalysts consisted of spindle-shaped particles. The fractured and imperfect spindle shape to were found after the surface modification. After the surface modification, the specific surface area tended to increase. The numbers of  $[\text{Ce}^{3+}]$  and oxygen vacancies were further analyzed using the XPS technique. The results showed that the  $[\text{Ce}^{3+}]$  and oxygen vacancy of  $\text{CeO}_2$  nanospindle catalysts were 9.06% and 20.85%, respectively, and increased to 9.38-14.03% and 21.58-48.02% after the surface modification. Acidity and basicity were studied by temperature program desorption (TPD), which showed that all of the  $\text{CeO}_2$  nanospindle catalysts can behave as bi-functional acid-base catalysts since their surfaces consist of both acidic and basic sites. Finally, the  $\text{CeO}_2$  and surface modified  $\text{CeO}_2$  nanospindle catalysts were tested for their ability to catalyze the conversion of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$  to DMC. The order of performance was

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$\text{CeO}_2\text{-B} > \text{CeO}_2\text{-B-CuO} > \text{CeO}_2\text{-CuO} > \text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O} > \text{CeO}_2\text{-AA-CuO} > \text{CeO}_2 > \text{CeO}_2\text{-AA}$ .  
 $\text{CeO}_2\text{-B}$  showed the highest DMC yield at  $17.90 \text{ mmol}_{\text{cat}}^{-1}$  because chemistry etching with sodium borohydride under high intensity ultrasonication could increase the surface defects of  $\text{Ce}^{3+}$  and oxygen vacancies which were active sites for the DMC formation.

**Keywords:** Wet chemical redox etching, Dimethyl carbonate, Cerium oxide nanocatalysts, Surface modified



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จอย่างสมบูรณ์ได้ด้วยความกรุณาและการสนับสนุนจากท่านอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ปานไพลิน สีหาราช ที่กรุณาให้คำปรึกษาและชี้แนะแนวทางในการแก้ปัญหาหรือข้อบกพร่องต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น ตลอดจนถึงติดตามความก้าวหน้าในการดำเนินงานวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ในการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ผู้จัดทำขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.นราธิป วิทยากร และรองศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพร คิม-โล่ห์สุนทร ผู้ซึ่งเสียสละเวลามาเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์และเป็นอาจารย์ผู้กรุณาให้คำปรึกษาเพิ่มเติมและได้ตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณคณาจารย์ประจำสาขาวิชาเคมีประยุกต์ และวัสดุศาสตร์ท่านอื่นในภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ผู้อบรมสั่งสอนและมอบองค์ความรู้ให้แก่ข้าพเจ้า

ขอขอบคุณนักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่เอื้อเฟื้อและอำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมีอย่างเต็มประสิทธิภาพ ตลอดจนถึงถ่ายทอดความรู้การใช้เครื่องมือทางวิทยาศาสตร์อย่างถูกต้องสมบูรณ์ให้แก่ตัวข้าพเจ้า

ขอขอบคุณบุคคลผู้ซึ่งอยู่เบื้องหลังการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เพื่อนนักศึกษาปริญญาโท และพี่ ๆ จากหน่วยวิจัยและพัฒนาวัสดุขั้นสูง (Advance Materials Research Unit) ที่คอยให้คำแนะนำ แลกเปลี่ยนประสบการณ์การในการทำวิทยานิพนธ์ และให้กำลังใจในการทำงาน ท้ายที่สุดนี้ข้าพเจ้าขอขอบคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และสมาชิกในครอบครัวที่มอบความรักอันเป็นกำลังใจที่ดีสำหรับข้าพเจ้า จนสามารถดำเนินวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

คุณค่าและประโยชน์อันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นผลมาจากความกรุณาของทุกท่านที่กล่าวไว้ข้างต้น ผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง หากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ผิดพลาดประการใดต้องขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

เตชะทัต กุศลนาณัฐ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ฐ
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>5</b>
2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	5
2.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว.....	6
2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม.....	6
2.2 ไดมethylคาร์บอนेट.....	6
2.2.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ระหว่างฟอสจีนและเมทานอล.....	7
2.2.2 ปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันออกซิเดชันของเมทานอล.....	7
2.2.3 ปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน.....	8
2.2.4 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนेटโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล.....	8
2.3 ซีเรียมออกไซด์.....	8
2.3.1 กลไกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนेटโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล.....	10
2.4 กระบวนการตกตะกอนที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
2.4.1 กระบวนการเกิดนิวเคลียส.....	12
2.4.2 กระบวนการเติบโตของผลึก.....	13
2.4.3 แผนผังลามเมอร์ (LaMer diagram).....	14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5 การพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการปรับปรุงพื้นผิว.....	15
2.5.1 วิธีการกัดเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์.....	16
2.5.2 การเติมโลหะด้วยวิธีการเปียกชุ่ม.....	17
2.6 กระบวนการโซโนเคมีที่ใช้ในการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
2.7 เอกสารที่เกี่ยวข้อง.....	19
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>31</b>
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	31
3.2 สารเคมี.....	32
3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์.....	33
3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> ) ด้วยวิธีการตกตะกอน.....	33
3.3.2 การปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์.....	34
3.4 การศึกษาสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล.....	40
3.5 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์.....	41
3.5.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD).....	41
3.5.2 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrophotometer; FT-IR).....	43
3.5.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM).....	43
3.5.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopes; TEM).....	45
3.5.5 การตรวจสอบพื้นผิวและปริมาตรรูพรุน.....	46
3.5.6 การตรวจสอบความสมบูรณ์ของผลึกภายในโครงสร้างด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectrometer).....	46

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.5.7 การวิเคราะห์หาปริมาณ $Ce^{3+}$ และตำแหน่งว่างของออกซิเจนด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS).....	47
3.5.8 การตรวจสอบตำแหน่งวงไวกรดและเบสด้วยเครื่องโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (temperature-programmed desorption; TPD).....	48
3.5.9 การตรวจสอบชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatograph; GC).....	49
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....</b>	<b>50</b>
4.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	50
4.2 การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล.....	82
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....</b>	<b>86</b>
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	86
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	88
เอกสารอ้างอิง.....	90
ภาคผนวก.....	99
ภาคผนวก ก.....	100
ภาคผนวก ข.....	102
ภาคผนวก ค.....	106
ภาคผนวก ง.....	110
ภาคผนวก จ.....	124
ภาคผนวก ฉ.....	126
ภาคผนวก ช.....	135
ภาคผนวก ซ.....	138
ภาคผนวก ฌ.....	139
ประวัติผู้เขียน.....	140

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 คุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลคาร์บอนเนต.....	7
3.1 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีการต่าง ๆ.....	38
4.1 ขนาดของหน่วยเซลล์และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว.....	53
4.2 ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว.....	61
4.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว.....	63
4.4 ปริมาณ $Ce^{4+}$ , $Ce^{3+}$ และตำแหน่งว่างของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว.....	76
4.5 ปริมาณตำแหน่งวงเวกทรดของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค $NH_3$ -TPD.....	80
4.6 ปริมาณตำแหน่งวงเวกเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค $CO_2$ -TPD.....	80
4.7 อัตราส่วนปริมาณตำแหน่งวงเวกทรดและเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว.....	81
4.8 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล.....	83
ข-1 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว ( $CeO_2$ ).....	103
ข-2 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยน้ำปราศจากไอออน ( $CeO_2-H_2O$ ).....	103
ข-3 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิก ( $CeO_2-AA$ ).....	103
ข-4 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $CeO_2-B$ ).....	104
ข-5 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ ( $CeO_2-CuO$ ).....	104

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ข-6 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิกตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -AA-CuO).....	104
ข-7 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -B-CuO).....	105
ค-1 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว (CeO <sub>2</sub> ).....	107
ค-2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยน้ำปราศจากไอออน (CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O).....	107
ค-3 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิก (CeO <sub>2</sub> -AA).....	108
ค-4 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (CeO <sub>2</sub> -B).....	108
ค-5 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -CuO).....	108
ค-6 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิกตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -AA-CuO).....	109
ค-7 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -B-CuO).....	109
ง-1 ความกว้างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว (CeO <sub>2</sub> ).....	110
ง-2 ความกว้างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยน้ำปราศจากไอออน (CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O).....	111
ง-3 ความกว้างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิก (CeO <sub>2</sub> -AA).....	112
ง-4 ความกว้างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (CeO <sub>2</sub> -B).....	113
ง-5 ความกว้างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -CuO).....	114
ง-6 ความกว้างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิกตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -AA-CuO).....	115

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ง-7 ความกว้างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย โซเดียมโบโรไฮไดรด์ตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -B-CuO).....	116
ง-8 ความยาวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว (CeO <sub>2</sub> ).....	117
ง-9 ความยาวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยน้ำ ปราศจากไอออน (CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O).....	118
ง-10 ความยาวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย กรดแอสคอร์บิก (CeO <sub>2</sub> -AA).....	119
ง-11 ความยาวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (CeO <sub>2</sub> -B).....	120
ง-12 ความยาวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติม โลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -CuO).....	121
ง-13 ความยาวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย กรดแอสคอร์บิกตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -AA-CuO).....	122
ง-14 ความยาวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย โซเดียมโบโรไฮไดรด์ตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -B-CuO).....	123
ฉ-1 พื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว (CeO <sub>2</sub> ).....	128
ฉ-2 พื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว (CeO <sub>2</sub> ).....	128
ฉ-3 พื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย น้ำปราศจากไอออน (CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O).....	129
ฉ-4 พื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย น้ำปราศจากไอออน (CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O).....	129
ฉ-5 พื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย กรดแอสคอร์บิก (CeO <sub>2</sub> -AA).....	130

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ฉ-6	130
พื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย กรดแอสคอร์บิก (CeO <sub>2</sub> -AA).....	
ฉ-7	131
พื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (CeO <sub>2</sub> -B).....	
ฉ-8	131
พื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (CeO <sub>2</sub> -B).....	
ฉ-9	132
พื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติม โลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -CuO).....	
ฉ-10	132
พื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมโลหะ คอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -CuO).....	
ฉ-11	133
พื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิว ด้วยกรดแอสคอร์บิกตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -AA-CuO).....	
ฉ-12	133
พื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย กรดแอสคอร์บิกตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -AA-CuO).....	
ฉ-13	134
พื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิว ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -B-CuO).....	
ฉ-14	134
พื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย โซเดียมโบโรไฮไดรด์ตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> -B-CuO).....	
ช-1	135
สารละลายไดเมทิลคาร์บอนเนตมาตรฐานที่ใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน.....	
ช-2	137
พื้นที่ได้กราฟ ความเข้มข้นของ DMC และปริมาตรสารที่เหลือหลังทำปฏิกิริยา.....	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานศักย์และการดำเนินไปของปฏิกิริยาเมื่อเปรียบเทียบระหว่างปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (สีม่วง) และมีตัวเร่งปฏิกิริยา (สีฟ้า).....	5
2.2 ลักษณะทางกายภาพของไดเมทิลคาร์บอนเนต.....	7
2.3 ลักษณะทางกายภาพของซีเรียมออกไซด์.....	9
2.4 โครงสร้างผลึก (ก) ฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์ และ (ข) แสดงตำแหน่งว่างของออกซิเจนในโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์.....	9
2.5 กลไกการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์จากการเกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจน.....	11
2.6 กลไกการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์จากตำแหน่งว่างวงเวกอร์ดและเบส.....	12
2.7 ผลรวมการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระในกระบวนการเกิดนิวเคลียส.....	13
2.8 แผนผังลาเมอร์.....	15
2.9 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดแอสคอร์บิก.....	16
2.10 สูตรโครงสร้างของโซเดียมโบโรไฮไดรด์.....	17
2.11 การเกิดฟองอากาศในตัวกลางเนื่องจากคลื่นอัลตราซาวด์.....	18
2.12 เจ็ทสตรีมที่เกิดขึ้นจากการแตกตัวของฟองอากาศในของเหลว.....	19
2.13 สันฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์: (a และ b) Ce-C (c และ d) Ce-R และ (e และ f) Ce-S.....	20
2.14 สันฐานวิทยาของซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอนอย่างง่าย.....	21
2.15 สันฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา (a) 0, (b) 10, (c) 30 และ (d) 60 นาที.....	22
2.16 สันฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่ง (a) ซีเรียมออกไซด์ (b) CeO <sub>2</sub> NRs-1 (c) CeO <sub>2</sub> NRs-4 และ (d) CeO <sub>2</sub> NRs-8.....	24
2.17 อัตราส่วน Ce <sup>3+</sup> บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวและที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์จำนวน 1, 4 และ 8 รอบ.....	25
2.18 กลไกการปรับปรุงพื้นผิวซีเรียมออกไซด์ด้วยเฮกซะเดคซิลไตรเมทอกซีไซเลน โดยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิก.....	27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.19 (a) อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และ (b) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละ 50 บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO <sub>2</sub> .....	28
2.20 ร้อยละการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอนุภาคนิกเกิล (1) 573 (2) 673 (3) 773 และ (4) 873 เคลวิล.....	29
2.21 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและการสังเคราะห์เอสเทอร์ของเมทิลไตรโคลโรอะซิเตต.....	30
3.1 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ (CeO <sub>2</sub> ) ด้วยวิธีการตกตะกอน.....	34
3.2 แผนภาพการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง (CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O).....	35
3.3 แผนภาพการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกักเกาะด้วยกรดแอสคอร์บิก (CeO <sub>2</sub> -AA) หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (CeO <sub>2</sub> -B) หรือการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่ม (CeO <sub>2</sub> -CuO) ร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง.....	37
3.4 แผนภาพการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกักเกาะด้วยกรดแอสคอร์บิก หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ จากนั้นตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่ม (CeO <sub>2</sub> -AA-CuO หรือ CeO <sub>2</sub> -B-CuO) ร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง.....	39
3.5 แผนภาพการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกักเกาะด้วยกรดแอสคอร์บิกหรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ จากนั้นตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่ม (CeO <sub>2</sub> -AA-CuO หรือ CeO <sub>2</sub> -B-CuO) ร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง (ต่อ).....	40
3.6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบวัสดุ.....	42
3.7 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD.....	42
3.8 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR.....	43
3.9 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM.....	44
3.10 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS.....	45
3.11 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM.....	45
3.12 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET.....	46

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.13 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน.....	47
3.14 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS (a) Ce3d และ (b) O1s.....	48
3.15 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค (a) NH <sub>3</sub> และ (b) CO <sub>2</sub> -TPD.....	49
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CeO <sub>2</sub> , (b) CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, (c) CeO <sub>2</sub> -AA และ (d) CeO <sub>2</sub> -B.....	52
4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (e) CeO <sub>2</sub> -CuO, (f) CeO <sub>2</sub> -AA-CuO และ (g) CeO <sub>2</sub> -B-CuO.....	52
4.3 ขนาดของหน่วยเซลล์และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว.....	53
4.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CeO <sub>2</sub> , (b) CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, (c) CeO <sub>2</sub> -AA และ (d) CeO <sub>2</sub> -B.....	54
4.5 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา (e) CeO <sub>2</sub> -CuO, (f) CeO <sub>2</sub> -AA-CuO และ (g) CeO <sub>2</sub> -B-CuO.....	55
4.6 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 10,000 (ซ้าย) และ 30,000 เท่า (ขวา) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CeO <sub>2</sub> , (b) CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, (c) CeO <sub>2</sub> -AA และ (d) CeO <sub>2</sub> -B.....	57
4.7 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 10,000 (ซ้าย) และ 30,000 เท่า (ขวา) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (e) CeO <sub>2</sub> -CuO, (f) CeO <sub>2</sub> -AA-CuO และ (g) CeO <sub>2</sub> -B-CuO.....	58
4.8 ภาพถ่าย TEM ที่กำลังขยายต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CeO <sub>2</sub> , (b) CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O และ (c) CeO <sub>2</sub> -AA.....	59
4.9 ภาพถ่าย TEM ที่กำลังขยายต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา (d) CeO <sub>2</sub> -B, (e) CeO <sub>2</sub> -CuO และ (f) CeO <sub>2</sub> -AA-CuO.....	60
4.10 ภาพถ่าย TEM ที่กำลังขยายต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา (g) CeO <sub>2</sub> -B-CuO.....	61
4.11 ขนาดความกว้างและความยาวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว.....	62
4.12 EDS สเปกตรัม ภาพถ่าย SEM และภาพองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO <sub>2</sub> .....	64
4.13 EDS สเปกตรัม ภาพถ่าย SEM และภาพองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	64

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.14 EDS สเปกตรัม ภาพถ่าย SEM และภาพองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO <sub>2</sub> -AA....	65
4.15 EDS สเปกตรัม ภาพถ่าย SEM และภาพองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO <sub>2</sub> -B.....	65
4.16 EDS สเปกตรัม ภาพถ่าย SEM และภาพองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO <sub>2</sub> -CuO..	66
4.17 EDS สเปกตรัม ภาพถ่าย SEM และภาพองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO <sub>2</sub> -AA-CuO.....	66
4.18 EDS สเปกตรัม ภาพถ่าย SEM และภาพองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO <sub>2</sub> -B-CuO.....	67
4.19 ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและ หลังปรับปรุงพื้นผิว.....	68
4.20 รามานสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CeO <sub>2</sub> , (b) CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, (c) CeO <sub>2</sub> -AA และ (d) CeO <sub>2</sub> -B.....	69
4.21 รามานสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา (e) CeO <sub>2</sub> -CuO, (f) CeO <sub>2</sub> -AA-CuO และ (g) CeO <sub>2</sub> -B-CuO.....	70
4.22 XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CeO <sub>2</sub> , (b) CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, (c) CeO <sub>2</sub> -AA และ (d) CeO <sub>2</sub> -B.....	73
4.23 XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยา (e) CeO <sub>2</sub> -CuO, (f) CeO <sub>2</sub> -AA-CuO และ (g) CeO <sub>2</sub> -B-CuO.....	74
4.24 XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CeO <sub>2</sub> , (b) CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, (c) CeO <sub>2</sub> -AA และ (d) CeO <sub>2</sub> -B.....	75
4.25 XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยา (e) CeO <sub>2</sub> -CuO, (f) CeO <sub>2</sub> -AA-CuO และ (g) CeO <sub>2</sub> -B-CuO.....	75
4.26 ปริมาณ Ce <sup>3+</sup> และตำแหน่งว่างของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว.....	76
4.27 NH <sub>3</sub> -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CeO <sub>2</sub> , (b) CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, (c) CeO <sub>2</sub> -AA และ (d) CeO <sub>2</sub> -B.....	78

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.28 NH <sub>3</sub> -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (e) CeO <sub>2</sub> -CuO, (f) CeO <sub>2</sub> -AA-CuO และ (g) CeO <sub>2</sub> -B-CuO.....	78
4.29 CO <sub>2</sub> -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CeO <sub>2</sub> , (b) CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, (c) CeO <sub>2</sub> -AA และ (d) CeO <sub>2</sub> -B.....	79
4.30 CO <sub>2</sub> -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (e) CeO <sub>2</sub> -CuO, (f) CeO <sub>2</sub> -AA-CuO และ (g) CeO <sub>2</sub> -B-CuO.....	79
4.31 ปริมาณตำแหน่งว่องไวกรดและว่องไวเบสโดยรวมบนตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ทั้งก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยเทคนิค NH <sub>3</sub> และ CO <sub>2</sub> -TPD.....	81
4.32 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไดเมทิลคาร์บอนेटและการเปลี่ยนแปลงเมทานอลของ ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว.....	84
4.33 กลไกการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนेटโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์ และเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO <sub>2</sub> -B.....	85
ช-1 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟจากการวิเคราะห์ ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของสารละลายไดเมทิลคาร์บอนेटมาตรฐานปฐมภูมิ.....	135

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันโลกกำลังประสบปัญหาการเปลี่ยนแปลงทางสภาพอากาศ เนื่องจากกิจกรรมของมนุษย์เป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดแก๊สเรือนกระจกในชั้นบรรยากาศเพิ่มมากขึ้น และนำไปสู่ปรากฏการณ์ภาวะโลกร้อน ทำให้อุณหภูมิโลกสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง การเพิ่มขึ้นของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide; CO<sub>2</sub>) ก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจก และเป็นปัญหาที่ร้ายแรงขึ้นเรื่อย ๆ [1] โดยทั่วโลกปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่ชั้นบรรยากาศเพิ่มขึ้นร้อยละ 90 ภายในปี พ.ศ. 2562 ซึ่งเกิดจากการใช้พลังงานถ่านหินในระบบอุตสาหกรรมต่าง ๆ คิดเป็นร้อยละ 78 ส่วนที่เหลือเกิดจากการใช้พลังงานในชีวิตประจำวัน เช่น การเผาไหม้ที่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิงปิโตรเลียม ถ่านหิน และแก๊สธรรมชาติ เป็นต้น [2] ด้วยเหตุนี้การใช้ประโยชน์จากคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อเปลี่ยนเป็นสารเคมีที่มีมูลค่า เช่น การใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate; DMC) จึงกำลังเป็นที่สนใจในปัจจุบัน [3] เนื่องจากไดเมทิลคาร์บอเนต เป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม จึงนิยมใช้เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ระเหยง่าย ใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมสีแทนการใช้คีโตน (ketones) หรืออะซิเตทเอสเทอร์ (acetate esters) ที่มีความเป็นพิษสูง ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตเซลล์อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแบตเตอรี่ประเภทลิเทียมไอออน ถูกใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมันเบนซินและเพิ่มสมรรถนะในน้ำมันดีเซลเพื่อลดปริมาณเขม่าจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ และใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิคาร์บอเนต (polycarbonate; PC) และไอโซไซยาเนต (isocyanate) นอกจากนี้ ไดเมทิลคาร์บอเนตยังมีความเป็นพิษต่ำต่อสุขภาพของมนุษย์อีกด้วย [4]

ในอดีตไดเมทิลคาร์บอเนตถูกสังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่างฟอสจีน (phosgene; COCl<sub>2</sub>) และเมทานอล (methanol; CH<sub>3</sub>OH) ผ่านกระบวนการฟอสจีนเนชัน แต่ไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากความเป็นพิษของฟอสจีน และยังคงจำเป็นต้องใช้สารเคมีที่มีฤทธิ์กัดกร่อนอื่น ๆ เพื่อใช้ในการรีดิวซ์ฟอสจีน ส่งผลให้ในปัจจุบันนิยมการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลเป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นวิธีที่ใช้สารเคมีที่ไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม และยังเป็นกรนำเอาคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ให้เกิดประโยชน์ แต่ยังคงมีข้อจำกัดบางประการ คือ วิธีนี้ให้ผลผลิตที่ต่ำมาก ส่งผลให้ยังไม่เป็นที่นิยมในการผลิตของภาคอุตสาหกรรม ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts) เพื่อให้ได้ผลผลิตที่สูงขึ้น [5] จากการศึกษาพบว่าซีเรียมออกไซด์ (cerium oxide; CeO<sub>2</sub>) เป็นวัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลเป็นไดเมทิลคาร์บอเนตอย่างแพร่หลาย เนื่องจากซีเรียมออกไซด์มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีและมีคุณสมบัติรีดอกซ์ที่เกิดขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากซีเรียมออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชัน  $Ce^{4+}$  สามารถถูกรีดิวซ์เป็น  $Ce^{3+}$  ได้ง่าย ทำให้เกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy;  $V_O^{\cdot\cdot}$ ) บนพื้นผิวเป็นจำนวนมากและยังสามารถหมุนเวียนออกซิเจนไปตามตำแหน่งว่างต่าง ๆ ทำให้มีโครงสร้างผลึกและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สามารถปรับเปลี่ยนได้ [6] นอกจากนี้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน เช่น รูปทรงลูกบาศก์ (cubic), ทรงแท่ง (rod), ทรงแปดหน้า (octahedral) และทรงกระสวย (spindle) โดยพบว่าสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ต่างกัน ส่งผลให้ได้ปริมาณผลผลิตโดเมทิลคาร์บอนเนตที่แตกต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปทรงกระสวยสามารถให้ผลผลิตโดเมทิลคาร์บอนเนตมากที่สุด ซึ่งมีความสัมพันธ์กับระนาบผลึก (111) ที่พบเป็นส่วนใหญ่ในรูปทรงกระสวย เนื่องจากระนาบผลึก (111) มีค่าพลังงานการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุด และมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา [7] และนอกจากปัจจัยในเรื่องสัณฐานวิทยาแล้ว ปัจจัยในเรื่องของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยายังส่งผลต่อปริมาณผลผลิตโดเมทิลคาร์บอนเนตอีกด้วย โดยในงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ระบุว่าการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตโดเมทิลคาร์บอนเนต โดยการเพิ่มพื้นผิวในการเกิดปฏิกิริยา เพิ่มตำแหน่งว่างของออกซิเจนบนพื้นผิว และเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์สามารถทำได้โดยการให้ความร้อน (thermal treatment) การกัดเซาะด้วยสารเคมี (chemical etching) หรือการฝังด้วยไอออน (ion implantation) เป็นต้น [8]

ดังนั้นวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จึงได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงกระสวยด้วยวิธีการตกตะกอน จากนั้นทำการศึกษาปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการกัดเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ (wet chemical redox etching) และการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (copper oxide;  $CuO$ ) ด้วยวิธีการเปียกชุ่ม (wet impregnation) ร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง (sonochemical process) เพื่อเปรียบเทียบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการสังเคราะห์โดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงกระสวยด้วยวิธีการตกตะกอน

1.2.2 ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกัดเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ และการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่มร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง

1.2.3 เปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวที่ใช้ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล

### 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงกระสวยด้วยวิธีการตกตะกอน

1.3.2 ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคความเข้มข้นสูง ซึ่งแบ่งออกเป็น 6 วิธี ดังนี้

1.3.2.1 ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคความเข้มข้นสูงโดยมีน้ำเป็นตัวกลางเพียงอย่างเดียว

1.3.2.2 การกักเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิก (L(+)-ascorbic acid;  $C_6H_8O_6$ ) ความเข้มข้น 4 โมลาร์

1.3.2.3 การกักเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (sodium borohydride;  $NaBH_4$ ) ความเข้มข้น 4 โมลาร์

1.3.2.4 การเติมด้วยโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 โดยมวล ด้วยวิธีการเปียกชุ่ม

1.3.2.5 การกักเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิก ความเข้มข้น 4 โมลาร์ จากนั้นเติมด้วยโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 โดยมวล ด้วยวิธีการเปียกชุ่ม

1.3.2.6 การกักเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ความเข้มข้น 4 โมลาร์ จากนั้นเติมด้วยโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 5 โดยมวล ด้วยวิธีการเปียกชุ่ม

1.3.3 ตรวจสอบเอกลักษณ์และสมบัติต่าง ๆ ด้วยเทคนิคดังนี้

1.3.3.1 ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometry; XRD)

1.3.3.2 ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)

1.3.3.3 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM)

1.3.3.4 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopes; TEM)

1.3.3.5 ตรวจสอบพื้นผิวและปริมาตรรูพรุนด้วยการดูดและคายซับของไนโตรเจน ( $N_2$  adsorption-desorption) โดยคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยสมการของ Brunauer Emmett Teller (BET)

1.3.3.6 ตรวจสอบความสมบูรณ์ของผลึกภายในโครงสร้างด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3.3.7 การวิเคราะห์หาปริมาณ  $Ce^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)

1.3.3.8 การวิเคราะห์ตำแหน่งว่างไวกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับแอมโมเนีย (ammonia temperature-programmed desorption;  $NH_3$ -TPD) และการวิเคราะห์ตำแหน่งว่างไวเบสบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide temperature-programmed desorption;  $CO_2$ -TPD)

1.3.3.9 การวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography; GC)

1.3.4. ตรวจสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล

## 1.4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงกระสวยโดยใช้วิธีการตกตะกอน

1.4.2 สามารถปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ได้โดยการกัดเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ และการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่มร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง

1.4.3 สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล

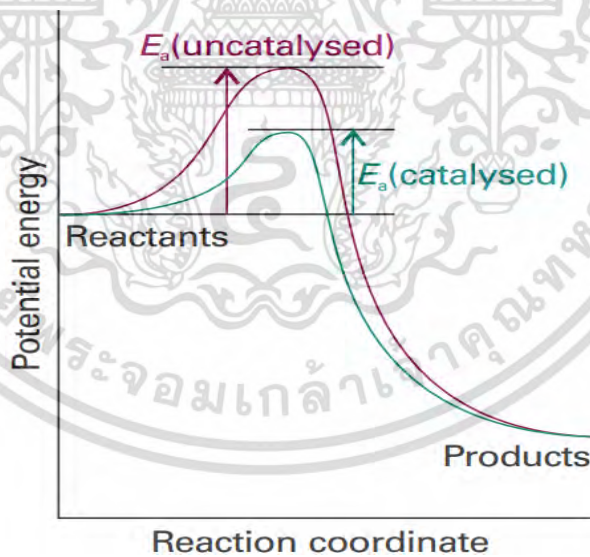
## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาในบทนี้กล่าวถึงทฤษฎีและหลักการพื้นฐานที่ใช้อ้างอิงในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ อันประกอบด้วย วิธีในการสังเคราะห์และการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล และได้รวบรวมเอกสารทางวิชาการงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำหน้าที่เพิ่มอัตราการสร้างหรือสลายพันธะเคมีของการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy;  $E_a$ ) ของปฏิกิริยาให้ลดต่ำลง เป็นผลทำให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่า หรือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์มีจำนวนมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา และปริมาณของผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงขึ้น อีกทั้งยังสามารถควบคุมให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ และมีความจำเพาะสูงจึงเป็นสิ่งจำเป็น [9]



รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานศักย์และการดำเนินไปของปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบระหว่างปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (สีม่วง) และมีตัวเร่งปฏิกิริยา (สีฟ้า) [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ดังนี้

2.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว (homogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้น มีความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สูง มีความหลากหลายในการนำไปประยุกต์ใช้ แต่การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์นั้นทำได้ค่อนข้างยาก

2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม (heterogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้น มีพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของอนุภาคสูง อยู่บนตัวรองรับที่มีความเสถียรสูง ทนต่อสารเคมีและความร้อน ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์จึงนิยมใช้ในภาคอุตสาหกรรม แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์มีประสิทธิภาพและความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาต่ำเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เนื่องจากอนุภาคประกอบด้วยอะตอมที่ถูกฝังอยู่ด้านในจำนวนมาก ซึ่งไม่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาที่เกิดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ดังนั้นจึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ให้มีขนาดในระดับนาโนเมตร โดยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนมีลักษณะเฉพาะ คือ มีขนาดเล็ก อัตราส่วนพื้นผิวต่อปริมาตรสูง ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา และกระจายตัวในรูปคอลลอยด์ในตัวกลาง ทำให้ง่ายต่อการแยกออกจากปฏิกิริยา นอกจากนี้ประสิทธิภาพและความจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนสามารถจัดการได้ถึงระดับอะตอม โดยการปรับแต่งคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี เช่น ขนาด รูปร่าง องค์ประกอบ และลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) โดยประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นกับสัณฐานวิทยา และโครงสร้างพื้นผิว (surface structure) โดยรูปร่างสัณฐานที่แตกต่างกันของอนุภาคนาโน ทำให้พื้นผิวมีการจัดเรียงตัวของอะตอมบนระนาบผลึกแตกต่างกัน ดังนั้นการสังเคราะห์ที่มีการควบคุมรูปร่างให้ได้ระนาบผลึกพื้นผิวเฉพาะตามที่ต้องการ ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ และความจำเพาะสูงสุด [10]

## 2.2 ไดมethylคาร์บอเนต

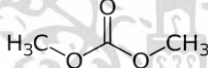
ไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate; DMC) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีสูตรโมเลกุลคือ  $\text{OC}(\text{OCH}_3)_2$  มีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ติดไฟได้ที่อุณหภูมิห้อง นิยมใช้เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ เนื่องจากไม่มีพิษ [11] ใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมันเบนซินเพื่อเพิ่มค่าออกเทน [12] ยาต้านเชื้อแบคทีเรีย [13] และยารักษาโรคในสัตว์ [14] เป็นตัวกลางในการผลิตยาฆ่าแมลง [15] อีกทั้งยังสามารถใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่เพื่อปรับปรุงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density) ตลอดจนการนำไฟฟ้าและอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ [16] และใช้ในการผลิตพอลิคาร์บอเนต (polycarbonate; PC) [3] โดยคุณสมบัติทางกายภาพทั่วไปของไดเมทิลคาร์บอเนตดังแสดงในตารางที่ 2.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



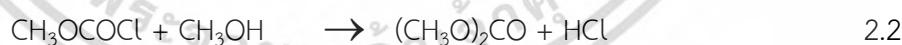
รูปที่ 2.2 ลักษณะทางกายภาพของไดเมทิลคาร์บอเนต [17]

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติทางกายภาพของไดเมทิลคาร์บอเนต [11]

พารามิเตอร์	คุณสมบัติ
จุดเดือด และจุดหลอมเหลว	90.1 และ 4.6 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
ความหนาแน่น	1.069 กรัมต่อมิลลิลิตร
มวลโมเลกุล	90.07 กรัมต่อโมล
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก	3.1
สูตรโครงสร้าง	

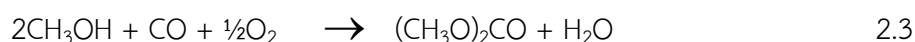
กระบวนการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตมี 4 วิธี ดังต่อไปนี้

**2.2.1 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ระหว่างฟอสจีนและเมทานอล** [18] โดยเริ่มจากการสังเคราะห์เมทิลคลอโรฟอร์ม (methyl chloroform;  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ) จากคาร์บอนิลคลอไรด์ (carbonyl chloride;  $\text{COCl}_2$ ) และเมทานอล จากนั้นเมทิลคลอโรฟอร์มและเมทานอล ทำปฏิกิริยาได้เป็นไดเมทิลคาร์บอเนต และมีไฮโดรเจนคลอไรด์ (hydrogen chloride;  $\text{HCl}$ ) เป็นผลพลอยได้ ดังแสดงในสมการที่ 2.1 และ 2.2



วิธีนี้ใช้ฟอสจีนที่เป็นพิษในการทำปฏิกิริยา และก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมที่รุนแรง อีกทั้งไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาทำให้เกิดการกัดกร่อนของเครื่องปฏิกรณ์อย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาของวิธีนี้ยังยาวนาน และมีต้นทุนการผลิตที่สูง

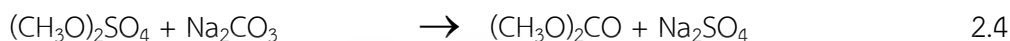
**2.2.2 ปฏิกริยาคาร์บอนิลเลชันออกซิเดชันของเมทานอล** [19] เป็นการสังเคราะห์โดยตรงจากเมทานอล ออกซิเจน (oxygen;  $\text{O}_2$ ) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide;  $\text{CO}$ ) ซึ่งมีน้ำเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยานี้ ดังแสดงในสมการที่ 2.3



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

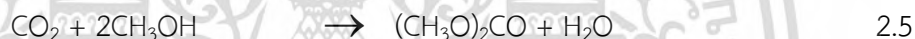
ในปฏิกิริยานี้มีการใช้สารตั้งต้น คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นแก๊สที่ไวไฟ และมีความเป็นพิษ นอกจากนี้ ส่วนผสมระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจน ยังมีแนวโน้มระเบิดได้หากไม่ได้รับการจัดการอย่างเหมาะสม

**2.2.3 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน** [20] เป็นปฏิกิริยาที่ใช้สารประกอบเอสเทอร์ที่หาง่าย สะดวกต่อการสังเคราะห์ คือ ไดเมทิลซัลเฟต (dimethyl sulphate;  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_4$ ) ทำปฏิกิริยากับ โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ดังแสดงในสมการที่ 2.4



ในปฏิกิริยานี้จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ คลอโรเบนซีน (chlorobenzene;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ) เนื่องจากได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์หลักค่อนข้างต่ำ ซึ่งคลอโรเบนซีนและไดเมทิลซัลเฟตมีความเป็นพิษที่สูง อีกทั้งต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 200 องศาเซลเซียส ในการทำปฏิกิริยาส่งผลให้เสี่ยงต่อการระเบิดระหว่างทำปฏิกิริยาและเป็นเหตุให้เกิดการรั่วไหลของสารพิษได้

**2.2.4 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล** [21] ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่กำลังเป็นที่นิยมในปัจจุบัน เนื่องจากใช้สารตั้งต้นที่หาได้ง่าย และช่วยลดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นสาเหตุของปัญหาสิ่งแวดล้อมในปัจจุบัน ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ดังแสดงในสมการที่ 2.5



ผลพลอยได้เพียงอย่างเดียวของปฏิกิริยานี้ คือ น้ำ ดังนั้นปฏิกิริยานี้จึงสามารถเปลี่ยนแก๊สเสียที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมเป็นเชื้อเพลิงที่มีประโยชน์ ความท้าทายหลักสองประการสำหรับปฏิกิริยานี้ คือ การเลือกการออกแบบและการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมาก เนื่องจากขีดจำกัดทางอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยานี้และความเฉื่อยของคาร์บอนไดออกไซด์ในการทำปฏิกิริยา ประการที่สอง คือ การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับไปใช้ใหม่อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งทั้งสองปัจจัยถือเป็นสิ่งสำคัญสำหรับการพัฒนาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล [22] ให้สามารถนำมาใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม

## 2.3 ซีเรียมออกไซด์

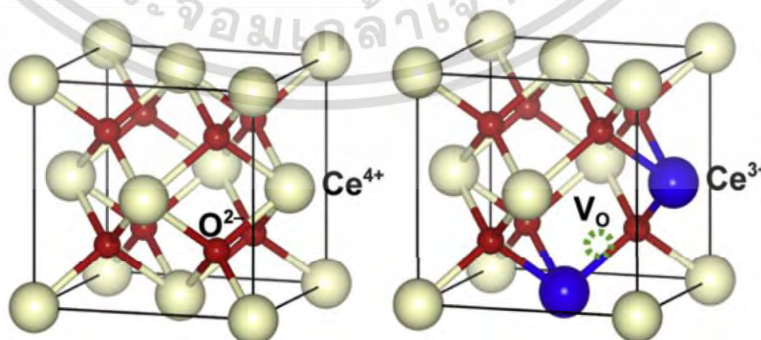
ซีเรียมออกไซด์ (cerium oxide;  $\text{CeO}_2$ ) มีน้ำหนักโมเลกุล 172.11 กรัมต่อโมล มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดที่สูงถึง 2400 และ 3500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เป็นสารที่ไม่ละลายน้ำและไม่ลุกติดไฟ ลักษณะทางกายภาพเป็นผงละเอียดสีเหลืองซีด ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ลักษณะทางกายภาพของซีเรียมออกไซด์ [23]

โดยทั่วไปซีเรียมมักอยู่ในรูปของไอออน 2 ชนิด คือ  $Ce^{3+}$  และ  $Ce^{4+}$  ส่งผลให้เกิดซีเรียมออกไซด์ได้สองชนิด คือ  $CeO_2$  ( $Ce^{4+}$ ) และ  $Ce_2O_3$  ( $Ce^{3+}$ ) โดยทั้งสองชนิดมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์ (cubic fluorite structure) และมีค่าคงที่แลตทิซ (lattice parameter) เท่ากับ 5.411 อังสตรอม (JCPDS: 34-0394) โครงสร้างหนึ่งหน่วยเซลล์ของซีเรียมออกไซด์ประกอบด้วยแคทไอออนของ  $Ce^{4+}$  อยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของโครงสร้างผลึกแบบ FCC ซึ่งถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจน 8 อะตอม ทำให้มีเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) เป็น 8 ในขณะที่แอนไอออนของ  $O^{2-}$  อยู่ที่ตำแหน่งช่องว่างระหว่างไอออนแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral) ทั้ง 8 ช่อง ส่วนช่องว่างระหว่างไอออนแบบออกตะฮีดรอล (octahedral) อีก 4 ช่องที่เหลือจับเป็นพันธะ 4 พันธะกับ  $Ce^{4+}$  ทำให้มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 โครงสร้างผลึกของซีเรียมออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 2.4 (ก) ส่งผลให้อะตอมของออกซิเจนอยู่ในทุกระนาบของโครงสร้างผลึกเกิดการถ่ายเทออกซิเจนได้ง่ายและรวดเร็ว ทำให้เกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจนเกิดขึ้นในโครงสร้างที่สามารถหมุนเวียนออกซิเจนไปตามตำแหน่งว่างต่าง ๆ และนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี [24]

เมื่อมีการเผาสารประกอบของโลหะออกไซด์ในบรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจนหรือมีออกซิเจนน้อย ส่งผลให้ออกซิเจนหลุดออกจากโครงสร้าง ทำให้เกิดเป็นตำแหน่งว่างของออกซิเจนดังแสดงในรูปที่ 2.4 (ข) ซึ่งเกิดการรีดิวซ์จาก  $CeO_2$  ไปเป็น  $Ce_2O_3$  [24] ดังแสดงในสมการที่ 2.6



รูปที่ 2.4 โครงสร้างผลึก (ก) ฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์ และ (ข) แสดงตำแหน่งว่างของออกซิเจนในโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์ [25]

เนื่องจาก  $Ce^{3+}$  มีขนาดไอออนที่ใหญ่กว่า  $Ce^{4+}$  ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของโครงข่าย ซึ่งส่งผลต่อการกระจายประจุบนพื้นผิวซีเรียมออกไซด์ นอกจากการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันที่เกิดขึ้นได้ง่าย พื้นผิวซีเรียมออกไซด์ยังแสดงคุณสมบัติความเป็นกรดและเบสตามทฤษฎีกรดเบสของลิวอิส เนื่องจากที่อะตอมของออกซิเจนมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ ทำให้ที่บริเวณออกซิเจนมีคุณสมบัติเป็นเบส ในขณะที่บริเวณอะตอมของซีเรียมมีประจุบวกและขาดแคลนอิเล็กตรอน ทำให้ที่บริเวณซีเรียมมีคุณสมบัติเป็นกรด ซึ่งความเป็นกรดและเบสของซีเรียมออกไซด์ยังสามารถใช้ในการอธิบายการเป็นตำแหน่งว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย [26]

เนื่องจากคุณสมบัติเฉพาะตัวต่าง ๆ ของซีเรียมออกไซด์จึงนิยมนำมาใช้ในงานทางอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย อาทิ เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (solid oxide fuel cell; SOFC) เนื่องจากค่าการนำไฟฟ้าของออกซิเจนที่สูงในช่วงอุณหภูมิ 800-1100 เคลวิน ผงละเอียดซีเรียมออกไซด์ใช้เป็นสารขัดเงาในการผลิตแก้วและหน้าจอ และเป็นตัวดูดซับรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่ดี เนื่องจากมีช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap;  $E_g$ ) ที่เหมาะสมที่ 3.2 อิเล็กตรอน-โวลต์ และใช้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากสามารถกำจัดแก๊สพิษได้ และมีบทบาทที่สำคัญในการเป็นวัสดุที่เก็บออกซิเจนเพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเคมี [26] อย่างไรก็ตามการใช้ซีเรียมออกไซด์ในอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลายนั้น ส่วนใหญ่มาจากลักษณะพื้นผิวที่โดดเด่น ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันและการมีคุณสมบัติความเป็นกรดและเบสของซีเรียมออกไซด์บนพื้นผิว ซึ่งโดยทั่วไปกลไกการเร่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้องกับการดูดซับสารตั้งต้นบนตำแหน่งว่องไวที่พื้นผิวดังกล่าว จากนั้นสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับจะเปลี่ยนไปเป็นสารตัวกลาง (intermediate) เพื่อเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ จากนั้นผลิตภัณฑ์จะคายซับจากพื้นผิวดังกล่าวเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิกิริยาคลับคืน ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติพื้นผิวดังกล่าวจะส่งผลอย่างมากต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด อีกทั้งยังกำหนดประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย [25]

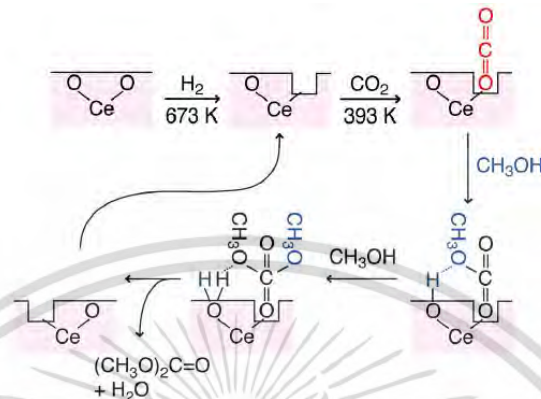
### 2.3.1 กลไกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล

ในการศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลนั้นสามารถอธิบายได้หลัก 2 กลไก

#### 2.3.1.1 การเกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจน

รูปที่ 2.5 แสดงกลไกการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์ และเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์จากการเกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจนจากกลไกที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิวดังกล่าวโดยการผ่านไฮโดรเจน (hydrogen;  $H_2$ ) และความถี่ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทำให้เกิดเป็นตำแหน่งว่างของออกซิเจน ซึ่งสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี คาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวดังกล่าวจะจับกับเมทานอล 2 โมเลกุล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลคาร์บอนเนตพร้อมกับเกิดการหลุดของไฮโดรเจนออกมา 2 ไอออน ซึ่งไปจับกับออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ผ่านการอนุมัติจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ เกิดเป็นผลพลอยได้ คือ น้ำ จากนั้นเกิดเป็นตำแหน่งว่างของออกซิเจนขึ้นมาใหม่ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคืนสภาพกลับมาพร้อมดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้อีกครั้ง [27]

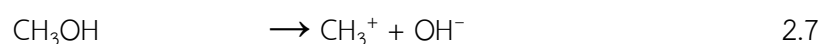


รูปที่ 2.5 กลไกการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์จากการเกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจน [27]

### 2.3.1.2 ตำแหน่งว่างไวกรดและเบส (acid-base sites) บนตัวเร่งปฏิกิริยา

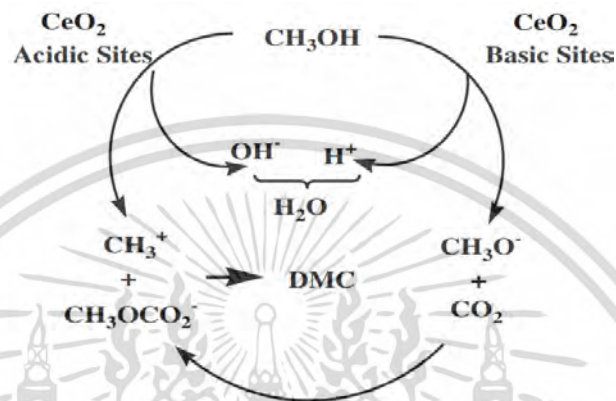
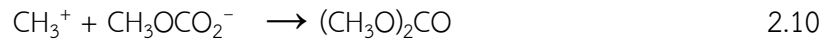
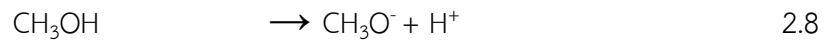
การสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลขึ้นอยู่กับตำแหน่งว่างไวกรดและเบสบนตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ เนื่องจากเมทานอลสามารถสลายตัวให้อิออนต่าง ๆ ได้ โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนต ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้ ตำแหน่งว่างไวกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์จะไปกระตุ้นการสลายตัวของเมทานอลได้เป็นเมทิลไอออน (methyl ion; CH<sub>3</sub><sup>+</sup>) และไฮดรอกไซด์ไอออน (hydroxide ion; OH<sup>-</sup>) ส่วนตำแหน่งว่างไวเบสจะไปกระตุ้นการสลายตัวของเมทานอลได้เป็นเมทอกไซด์ไอออน (methoxide ion; CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>) และไฮโดรเจนไอออน (hydrogen ion; H<sup>+</sup>) จากนั้นเมทอกไซด์ไอออนที่ได้จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อเกิดเป็นเมทอกซิลคาร์บอนิลไอออน (methoxyl carbonyl ion; CH<sub>3</sub>OCO<sub>2</sub><sup>-</sup>) จากนั้นเมทอกซิลคาร์บอนิลไอออนจะทำปฏิกิริยากับเมทิลไอออนที่ได้จากการสลายตัวของเมทานอลในตำแหน่งว่างไวกรดเกิดเป็นไดเมทิลคาร์บอนเนต และได้ผลพลอยได้ คือ น้ำ ที่เกิดจากการรวมตัวของไฮดรอกไซด์ไอออนและไฮโดรเจนไอออน ดังแสดงในสมการที่ 2.7-2.11 ด้วยเหตุนี้การที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งว่างไวกรดและเบสที่สูง จึงมีความสำคัญในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล ซึ่งปริมาณของตำแหน่งว่างไวกรดและเบสนี้สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยการดูดซับ NH<sub>3</sub> และ CO<sub>2</sub>-TPD ตามลำดับ [28]

ปฏิกิริยาที่ตำแหน่งว่างไวกรด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาที่ตำแหน่งวงไวเบส



รูปที่ 2.6 กลไกการสังเคราะห์ดีเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์จากตำแหน่งวงไวเบส [29]

## 2.4 กระบวนการตกตะกอนที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

กระบวนการตกตะกอนเป็นหนึ่งในกระบวนการเตรียมผงผลึกละเอียดที่ได้รับความนิยมในกระบวนการตกตะกอนกลไกการเกิดผลึกและการเติบโตของผลึกในสารละลายจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนวิถุภาคของวัสดุจากของเหลวไปสู่วิถุภาคของแข็ง โดยวิถุภาคของแข็งที่เกิดขึ้นเกิดจากการเปลี่ยนสารละลายสารตั้งต้นที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous solution) ให้เกิดเป็นวิถุภาคผสมระหว่างวิถุภาคของแข็งและของเหลว โดยกระบวนการเปลี่ยนวิถุภาคเริ่มจากการเกิดนิวเคลียส (nuclei) จำนวนมากภายในของเหลว เนื่องจากความไม่เสถียรของระดับพลังงานอิสระ จากนั้นจะเกิดการโตของนิวเคลียสโดยการเพิ่มขนาดและเกิดเป็นอนุภาคผลึกที่สมบูรณ์ โดยกระบวนการที่สำคัญประกอบด้วย การเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโตของผลึก (crystal growth) [30]

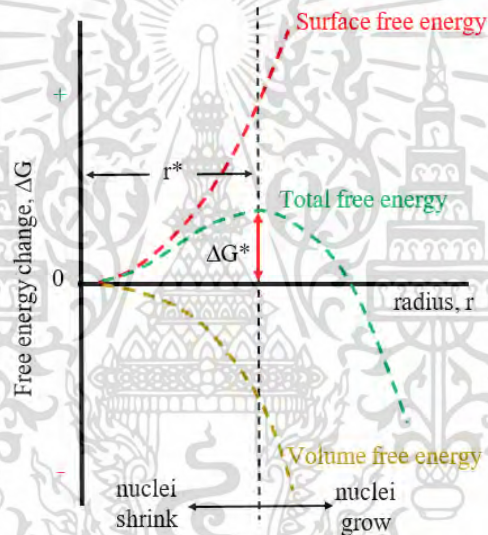
### 2.4.1 กระบวนการเกิดนิวเคลียส

กระบวนการเกิดนิวเคลียสสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ กระบวนการเกิดนิวเคลียสแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous nucleation) คือ กระบวนการเกิดนิวเคลียสที่เกิดจากการเหนี่ยวนำของตัวล่อการเกิด เช่น ขอบเกรน (grain boundaries) ตำหนิ หรือสิ่งเจือปนต่าง ๆ และการเกิดนิวเคลียสแบบเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous nucleation) คือ กระบวนการที่นิวเคลียสสามารถเกิดขึ้นได้เองแบบสุ่มที่ไม่มีตัวล่อในการเกิดนิวเคลียส (preferential nucleation site) ซึ่งกระบวนการนี้เกี่ยวข้องกับพลังงานอิสระบนพื้นผิว (surface free energy;  $\Delta G_s$ ) คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานที่ระบบใช้ในการรักษาเสถียรของวัฏภาคของเหลว และพลังงานอิสระของปริมาตร (volume free energy;  $\Delta G_v$ ) คือ พลังงานที่ใช้ในการรักษาเสถียรภาพของนิวคลีไอ รวมกันเป็นผลรวมของพลังงานอิสระของอนุภาค (total free energy;  $\Delta G_T$ )

เมื่อพิจารณานิวคลีไอที่เกิดขึ้นในสารละลายทั้งหมด หากรัศมีของนิวคลีไอมีขนาดโตกว่ารัศมีวิกฤต (critical nucleus;  $r^*$ ) นิวคลีไอเหล่านั้นจะเติบโตเป็นผลึก แต่หากรัศมีของนิวคลีไอที่เกิดขึ้นในสารละลายมีขนาดเล็กกว่ารัศมีวิกฤต นิวคลีไอเหล่านั้นจะถูกละลายกลับเป็นสารละลาย [30] ดังแสดงในรูปที่ 2.7 เมื่อความเข้มข้นของสารละลายอิ่มตัวยิ่ง (supersaturation) และอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่พลังงานอิสระบนพื้นผิวลดต่ำลงเป็นปัจจัยที่ทำให้อัตราการเกิดนิวเคลียสและจำนวนของนิวคลีไอในสารละลายเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้อนุภาคที่ได้มีขนาดเล็ก และเมื่อพิจารณาตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดนิวเคลียสมากที่สุด คือ ความเข้มข้นของสารละลายในสภาวะอิ่มตัวยิ่ง



รูปที่ 2.7 ผลรวมการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระในกระบวนการเกิดนิวเคลียส [30]

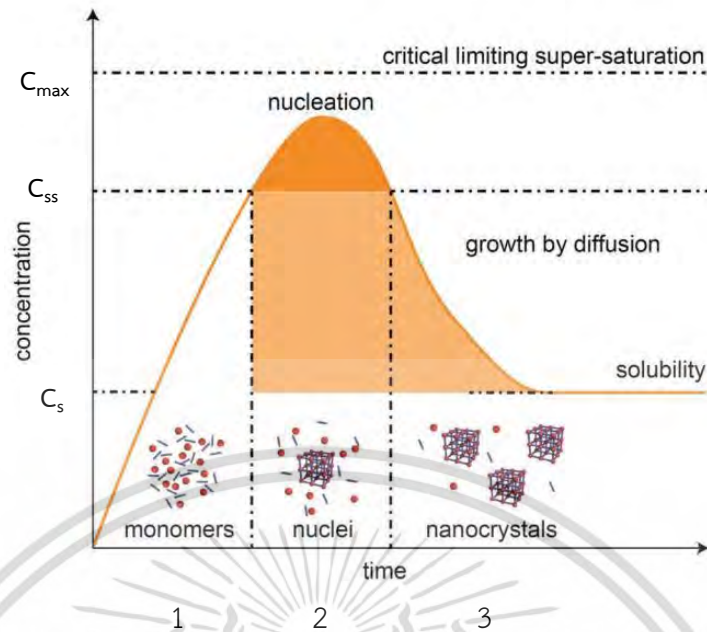
#### 2.4.2 กระบวนการเติบโตของผลึก

เมื่อขนาดของนิวคลีไอมีขนาดใหญ่กว่าขนาดรัศมีวิกฤต นิวคลีไอจะสามารถคงรูปอยู่ได้ในสารละลายโดยไม่ถูกละลายกลับ นิวคลีไอที่เสถียรเหล่านี้จะเข้าสู่กระบวนการเติบโตของผลึก ซึ่งกระบวนการนี้เกี่ยวข้องกับกลไกปฏิกิริยาที่พื้นผิว (surface reaction) และการแพร่ของอะตอมหรือโมโนเมอร์ (atomic or monomer's diffusion) ที่บริเวณพื้นผิว [30] ดังนั้นปัจจัยที่ส่งผลต่อการเติบโตของอนุภาคจะขึ้นกับการแพร่จากโมโนเมอร์ไปยังพื้นผิว (monomer's diffusion) ซึ่งเป็นกระบวนการหลักที่ควบคุมอนุภาคในสารละลาย และอัตราการเกิดปฏิกิริยาของโมโนเมอร์บนพื้นผิว (surface reaction) จะเป็นตัวควบคุมรูปทรงสุดท้ายของอนุภาค

### 2.4.3 แผนผังลามเมอร์ (LaMer diagram)

เป็นแผนผังที่ใช้อธิบายกลไกการเกิดผลึกและการเติบโตของผลึก จากแผนผังแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเทียบกับเวลา สามารถแบ่งได้เป็น 3 ช่วง คือ ช่วงแรกเมื่อความเข้มข้นของโมโนเมอร์ในสารละลายเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงจุดที่ความเข้มข้นอิ่มตัว (saturation concentration;  $C_s$ ) สารละลายอยู่ในสถานะที่มีปริมาณตัวถูกละลายอยู่เต็มที่จนไม่สามารถละลายต่อไปได้อีก ช่วงที่ 2 ความเข้มข้นของโมโนเมอร์เพิ่มสูงขึ้นจนถึงระดับสถานะอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturation concentration;  $C_{ss}$ ) สถานะนี้เป็นสถานะกึ่งเสถียร เมื่อความเข้มข้นของโมโนเมอร์เกินจุดดังกล่าว โมโนเมอร์จะเริ่มเข้ามาเกาะกลุ่มกันเกิดเป็นนิวเคลียส เข้าสู่กระบวนการเกิดนิวเคลียส จำนวนนิวเคลียสจะเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากอัตราการเกิดนิวเคลียสจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกและถึงจุดสูงสุด การเพิ่มขึ้นของจำนวนนิวเคลียสส่งผลให้ความเข้มข้นของโมโนเมอร์ลดต่ำลง จากนั้นอัตราการเกิดนิวเคลียสจะค่อย ๆ ลดต่ำลงตามความเข้มข้นของโมโนเมอร์ และสิ้นสุดกระบวนการเกิดนิวเคลียสไม่มีการเติบโตจากกระบวนการแพร่เข้ามาเกี่ยวข้อง และเมื่อความเข้มข้นของโมโนเมอร์ลดลงผ่านจุด  $C_{ss}$  นิวเคลียสที่เกิดขึ้นจะเข้าสู่ช่วงสุดท้าย คือ กระบวนการเติบโต นิวเคลียสที่เกิดขึ้นในช่วงที่ 2 จะเกิดการเติบโตขึ้นจากกระบวนการการแพร่ที่พื้นผิว เกิดเป็นผลึกขนาดเล็ก โดยนิวเคลียสที่อยู่ในช่วงที่ 3 จะเป็นนิวเคลียสที่มีขนาดโตกว่ารัศมีวิกฤตทั้งหมด กระบวนการเติบโตนี้จะดำเนินไปพร้อมกับการลดลงของความเข้มข้นของโมโนเมอร์ เมื่อความเข้มข้นของโมโนเมอร์ลดต่ำกว่าความเข้มข้นที่  $C_s$  กระบวนการเติบโตของผลึกจะหยุดลงเกิดเป็นอนุภาคผลึกกระจายตัวอยู่ในสารละลาย ดังแสดงในรูปที่ 2.8 [30]

โดยแผนผังลามเมอร์นิยมใช้ในการออกแบบ ควบคุมขนาด และการกระจายตัวของอนุภาคผงผลึกที่ต้องการสังเคราะห์ โดยการควบคุมช่วงที่ 2 และ 3 ของแผนผังลามเมอร์ในการควบคุมสถานะต่าง ๆ ที่เป็นปัจจัยต่อการเกิดผลึกในกระบวนการตกตะกอน เช่น อุณหภูมิ เวลาในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของโมโนเมอร์ ชนิดของตัวทำละลาย ค่าความเป็นกรด-เบส และชนิดของตัวกระทำพื้นผิวกัมมันต์ เป็นต้น



รูปที่ 2.8 แผนผังลาเมออร์ [31]

## 2.5 การพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการปรับปรุงพื้นผิว

โดยทั่วไปวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวกำหนดขนาดอนุภาค สัณฐานวิทยา และพื้นผิวของโครงสร้าง นอกจากนี้การปรับปรุงพื้นผิวดังกล่าวก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้อย่างมากในการพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ด้วยวิธีการต่าง ๆ เช่น การศึกษากระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงภายใต้สุญญากาศ (annealing under vacuum) [32] การปรับปรุงโดยใช้ไฮโดรเจน (hydrogen treatment) [33] การกระตุ้นด้วยความร้อน (thermal activation) ภายใต้สภาวะแก๊สผสมระหว่างไนโตรเจนและออกซิเจน [34] การอบอ่อนจากภายในแหล่งกำเนิดและภายนอกกระบอก (thermal annealing treatments) [35] การฉายรังสีอิเล็กตรอน (electron beam irradiation) [36] การควบคุมความดัน (pressure control) [37] ซึ่งวิธีการเหล่านี้ยังมีข้อจำกัดบางประการ คือ เป็นวิธีการที่ยุ่งยาก จำเป็นต้องใช้อุปกรณ์ เครื่องมือที่มีราคาแพง และทำภายใต้สภาวะที่ต้องควบคุม โดยพบว่าวิธีการปรับปรุงพื้นผิวดังกล่าวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยวิธีการกัดเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ (wet chemical redox etching) เช่น กรดแอสคอร์บิก (L(+)-ascorbic acid;  $C_6H_8O_6$ ) ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen-peroxide;  $H_2O_2$ ) [6] และโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (sodium borohydride;  $NaBH_4$ ) [8] เป็นต้น และวิธีการเติมโลหะด้วยวิธีการเปียกชุ่ม (wet impregnation) [38] เป็นวิธีการที่ทำได้ง่าย ไม่ซับซ้อน ไม่จำเป็นต้องใช้อุปกรณ์และเครื่องมือที่มีราคาแพง และวิธีการกัดเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ยังสามารถควบคุมสมบัติพื้นผิวดังกล่าวตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านจำนวนรอบในการเกิดปฏิกิริยาได้อีกด้วย

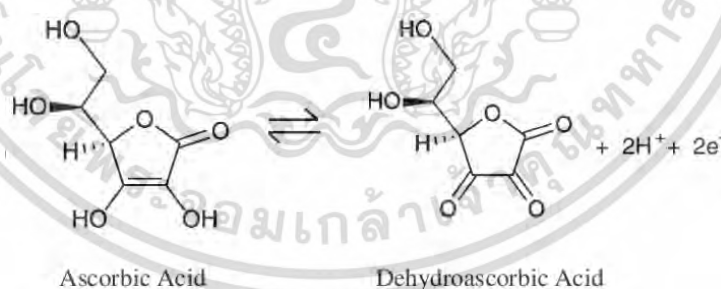
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากที่กล่าวไปข้างต้นการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์มีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา โดยการปรับปรุงพื้นผิวจะส่งผลต่อปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะ รูปพรุน อัตราส่วนระหว่างไอออน  $Ce^{3+}$  และ  $Ce^{4+}$  บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ตำแหน่งวงไวกรดและเบส และตำแหน่งว่างของออกซิเจนที่เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งปัจจัยเหล่านี้สามารถส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลเป็นไดเมทิลคาร์บอเนตได้ [25]

### 2.5.1 วิธีการกัดเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์

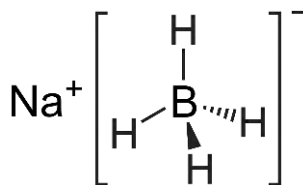
ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) คือ ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการให้และรับอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถแบ่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 ส่วน คือ ครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) โดยมีสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน เรียกว่า ตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) และครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) โดยมีสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน เรียกว่า ตัวรีดิวซ์ (reducing agent) [39] โดยปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์สามารถเพิ่มปริมาณรูปพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะ และอัตราส่วนไอออนระหว่าง  $Ce^{3+}$  และ  $Ce^{4+}$  ได้ โดยในการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ในงานวิจัยนี้ใช้สารเคมีดังต่อไปนี้

กรดแอสคอร์บิก เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีสูตรโมเลกุล คือ  $C_6H_8O_6$  มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งสีขาว มีขั้วละลายน้ำได้ จุดเดือดและจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 553 และ 190 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยกรดแอสคอร์บิกมีความสามารถในการเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี เนื่องจากมีพันธะคู่ภายในโครงสร้างของเฮเทอโรโรไซคลิก (heterocycle) จึงสามารถให้อิเล็กตรอนและเกิดเป็นกรดดีไฮโดรแอสคอร์บิก (dehydroascorbic acid) [40] แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดแอสคอร์บิก [41]

โซเดียมโบโรไฮไดรด์ มีสูตรโมเลกุล คือ  $NaBH_4$  มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งสีขาว มีขั้วละลายน้ำได้ จุดเดือดและจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 500 และ 400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวรีดิวซ์ที่สูง [8] สูตรโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 สูตรโครงสร้างของโซเดียมโบโรไฮไดรด์ [42]

## 2.5.2 การเติมโลหะด้วยวิธีการเปียกชุ่ม

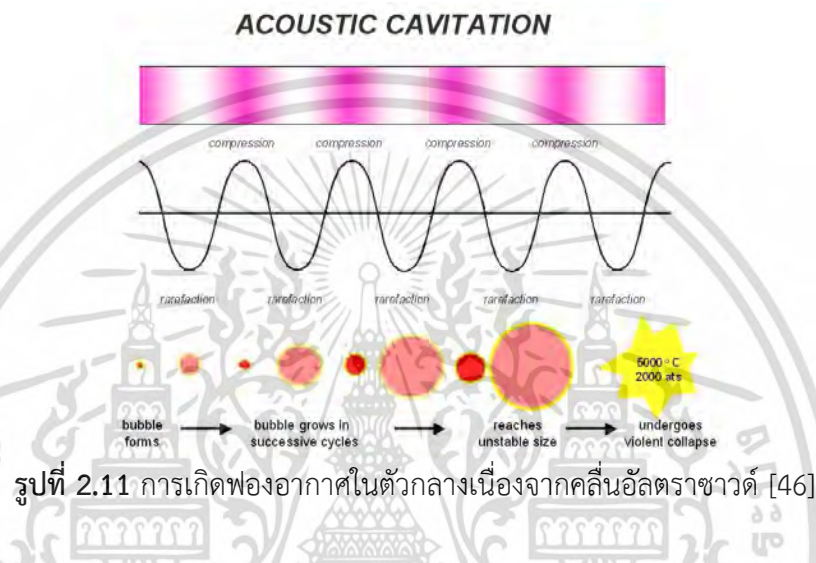
การเติมโลหะด้วยวิธีการเปียกชุ่มทำได้โดยการเติมสารละลายเกลือโลหะ เช่น เกลือคาร์บอเนต เกลือไนเตรท หรือเกลือคลอไรด์ ลงในสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวรองรับ (support) โดยเกลือโลหะจะแพร่กระจายเข้าสู่ตัวรองรับ จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น ทำให้เกลือโลหะร้อน เพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวได้เป็นโลหะออกไซด์ที่เกาะอยู่บนตัวรองรับ ซึ่งเป็นอีกวิธีการที่ง่ายและนิยมใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะขึ้นอยู่กับเกิดการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณพื้นผิวรอยต่อของวัฏภาคทั้ง 2 ชนิด [43]

## 2.6 กระบวนการโซโนเคมีที่ใช้ในการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

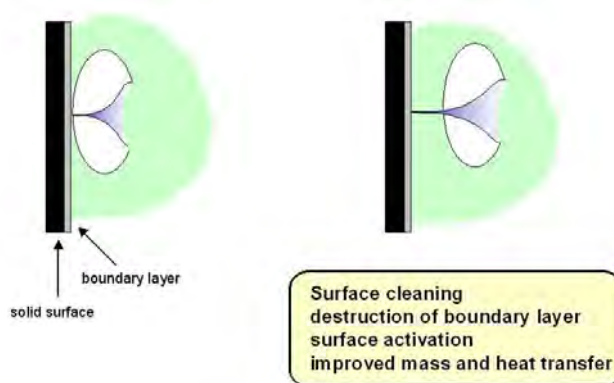
เป็นวิธีการสังเคราะห์ผลึกที่เกิดขึ้นในตัวกลางหรือสารละลายที่ได้รับคลื่นเสียงความถี่สูง หรือคลื่นอัลตราซาวด์ (ultrasonic wave) โดยทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ อันเนื่องมาจากแรงเชิงกล และกระบวนการทางเคมี ได้แก่ การแตกพันธะเคมี และการกระตุ้นปฏิกิริยาเคมีเพื่อให้เกิดผลึกทั้งแบบสัณฐานและอสัณฐาน กระบวนการโซโนเคมีเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากการเปลี่ยนสภาพของฟองอากาศ (bubbles) ที่เกิดขึ้นภายในของเหลว อันเนื่องมาจากการได้รับพลังงานเสียง ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ซึ่งในกระบวนการนี้โครงสร้างของของเหลวจะถูกบีบอัด (compress) และคลายตัว (stretch) เนื่องจากได้รับคลื่นอัลตราซาวด์ที่มีความเข้มสูงกว่า 10 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งเพียงพอที่จะสลายพันธะเคมีของสารละลายให้แตกออกเป็นอนุพันธ์ของไอออนบวก ไอออนลบ และไอของสารละลาย ซึ่งไอของสารละลายเป็นตัวการทำให้เกิดนิวเคลียสของฟองอากาศในของเหลว และเมื่อฟองอากาศที่เกิดขึ้นภายในของเหลวนั้นสัมผัสกับแรงสั่นที่เกิดจากคลื่นอัลตราซาวด์เป็นระยะเวลาหนึ่งและเกิดการแลกเปลี่ยนแก๊สระหว่างกัน จนทำให้ฟองอากาศมีขนาดเพิ่มขึ้น และในท้ายที่สุดฟองอากาศที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 10-300 ไมโครเมตรที่ไม่สามารถทนแรงดันภายในได้อีก จึงเกิดการระเบิดจากภายในฟองอากาศ (implosive collapse) โดยปลดปล่อยความร้อนสูงถึง 5000 เคลวิน และความดัน 200-500 ความดันบรรยากาศที่บริเวณเฉพาะตำแหน่งของแต่ละฟองอากาศอย่างรวดเร็ว [44] ทั้งนี้เนื่องจากในระหว่างการเกิดการขยายและหดตัวของฟองอากาศจะเกิดสมดุลขึ้นระหว่างความดันไอภายในและภายนอกฟองอากาศ และพื้นผิวของฟองอากาศขณะขยายตัวมีมากกว่าพื้นผิวของฟองอากาศขณะหดตัว จึงเป็นผลให้การซึมผ่านของแก๊สในขณะที่ขยายตัวเกิดขึ้นได้มากกว่า และฟองอากาศนี้ขยายตัวเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนรอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความถี่เพิ่มขึ้น โดยอัตราส่วนของอัตราการซึมผ่านของแก๊สขณะขยายตัวต่ออัตราการซึมผ่านของแก๊สขณะถูกอัดเพิ่มมากขึ้นในแต่ละรอบ ซึ่งทำให้ช่องว่างภายในฟองอากาศมีขนาดโตขึ้นอย่างรวดเร็วภายในหนึ่งรอบของการสั่น และเนื่องจากพลังงานที่ได้รับจากคลื่นอัลตราโซนิกไม่เพียงพอในการคงสถานะของฟองอากาศ จึงทำให้เกิดการควบแน่น (condensation) ขึ้นทันที โดยโมเลกุลที่ควบแน่นนั้นเกิดการชนซึ่งกันและกันอย่างรุนแรง ปรากฏการณ์นี้เป็นปรากฏการณ์ที่สำคัญที่เกิดในระหว่างที่ของเหลวได้รับคลื่นอัลตราโซนิกที่เรียกว่า อคูสติกคาวิตีชัน (acoustic cavitation) [45]



เนื่องจากผลของกระบวนการโซโนเคมีก่อให้เกิดเจ็ทสตรีม (jet stream) จากการแตกตัวของฟองอากาศ ส่งผลให้เกิดแรงเฉือน (shear force) และคลื่นกระแทก (shock wave) [44] ดังแสดงในรูปที่ 2.12 จึงเป็นสาเหตุทำให้เกิดการชนกันของอนุภาคด้วยความเร็ว และเกิดความร้อนสูงในตำแหน่งที่ชนจนเกิดการหลอม (local melting) ของอนุภาคของแข็งที่แขวนลอยอยู่ในสารละลาย โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็งและของเหลวเพิ่มขึ้นอย่างฉับพลัน ทำให้เกิดการเป็นผลึกของสารขึ้น ดังนั้นวิธีนี้จึงเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการเร่งการเกิดปฏิกิริยาเคมี และทำให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างรวดเร็ว ประหยัดพลังงาน เวลา และค่าใช้จ่าย [45]



รูปที่ 2.12 เจ็ทสตรีมที่เกิดขึ้นจากการแตกตัวของฟองอากาศในของเหลว [46]

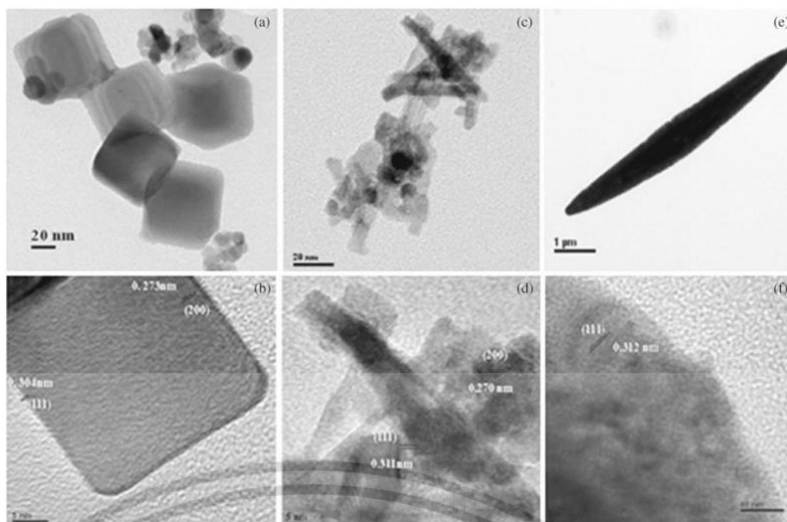
## 2.7 เอกสารที่เกี่ยวข้อง

Unnikrishnan Parakkal และคณะ [3] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนต โดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกันและใช้ 2-ไซยาโนไพริดีน (2-cyanopyridine; 2-CP) เป็นสารดักจับน้ำ (water trapping agent) ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ทำให้สมดุลเลื่อนไปข้างหน้า ส่งผลให้ได้ไดเมทิลคาร์บอนเนตมากยิ่งขึ้น ดังแสดงในสมการที่ 2.12



งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีสัณฐานวิทยาแตกต่างกัน 3 ชนิด ดังนี้ รูปทรงลูกบาศก์ (Ce-C) ทรงแท่ง (Ce-R) และทรงกระสวย (Ce-S) สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) และรูปทรงผิดปกติ (Ce-N) สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนพบว่า Ce-C มีขนาดอนุภาค 20-140 นาโนเมตร ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) 0.273 นาโนเมตร และมีระนาบผลึก (100) Ce-R มีเส้นผ่านศูนย์กลาง  $6.8 \pm 1$  นาโนเมตร ยาว 50-100 นาโนเมตร มีระนาบผลึก (111) และ (200) และมีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.311 และ 0.270 นาโนเมตร ตามลำดับ Ce-S มีความยาว 3-12 ไมโครเมตร กว้าง 0.8-2.5 ไมโครเมตร และมีระนาบผลึก (111) และ Ce-N มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 10-16 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.13 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์: (a และ b) Ce-C (c และ d) Ce-R และ (e และ f) Ce-S [3]

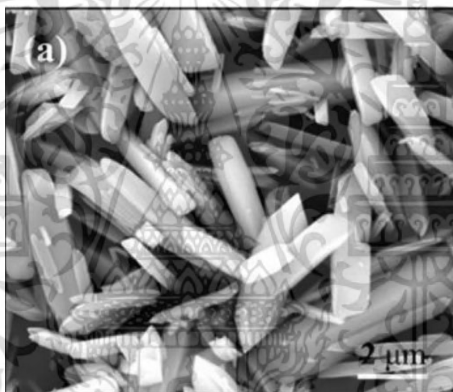
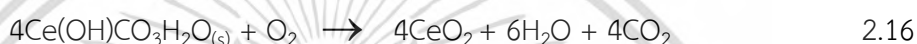
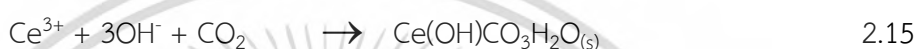
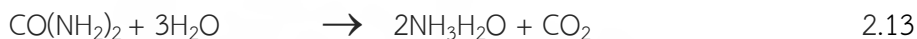
จากการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometry; XRD) พบว่ารูปแบบของ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทุกสัณฐานมีโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ และจากการศึกษาความสมมาตรของผลึกภายในโครงสร้างด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) พบว่ามีแถบความเข้มที่ 463 และ 600  $\text{cm}^{-1}$  แสดงถึงโหมดการสั่นแบบ  $F_{2g}$  ของโครงสร้างฟลูออไรต์ และตำแหน่งว่างของออกซิเจนตามลำดับ เมื่อนำอัตราส่วนพื้นที่ของแถบความเข้มระหว่าง 600 ต่อ 463 พบว่า Ce-S มีความบกพร่องของผลึกสูงสุด ซึ่งเป็นส่วนช่วยในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

งานวิจัยฉบับนี้สรุปได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงกระสวยมีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เนื่องจากมีตำแหน่งว่างไวกรดและเบสมากที่สุด มีความบกพร่องของผลึกสูงสุด และประกอบไปด้วยระนาบผลึก (111) ซึ่งเป็นระนาบผลึกที่มีค่าพลังงานในการดูดซับที่ดีที่สุด

Ye Qi และคณะ [47] ได้ศึกษาการควบคุมการสังเคราะห์โครงสร้างไมโคร/นาโนซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทางแสง เพื่อให้ได้ซีเรียมออกไซด์ขนาดไมโคร/นาโนรูปทรงแท่งด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างง่าย โดยการใช้ซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (cerium(III) nitrate hexahydrate;  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) และยูเรีย (urea;  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) เป็นสารตั้งต้นในปริมาณ 6 และ 200 มิลลิโมล ตามลำดับ ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน 150 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปให้ความร้อนเพื่อให้ยูเรียสลายตัวที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อสังเคราะห์ตะกอนสีขาวของซีเรียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต (cerium-

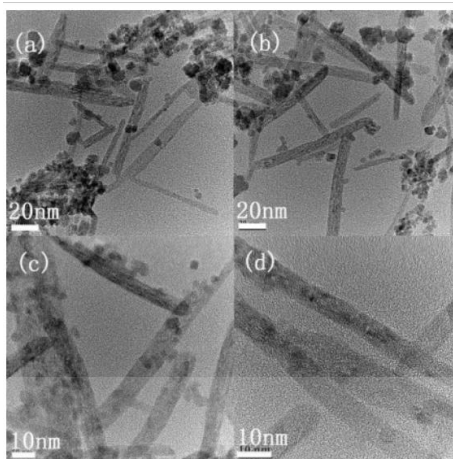
hydroxide carbonate;  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ ) ดังสมการที่ 2.13-2.15 จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ให้ได้ผลึกสี่เหลี่ยมของซีเรียมออกไซด์ดังสมการที่ 2.16

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM) พบว่าอนุภาคของซีเรียมออกไซด์มีรูปร่างคล้ายแท่งและมีปลายแหลม ดังแสดงในรูปที่ 2.14 และจากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง พบว่าซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้สามารถย่อยสลายสีย้อมเรืองแสงโรดามีนบี (rhodamine B; RhB) โดยมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ  $1.47 \times 10^{-3}$  นาที<sup>-1</sup>



รูปที่ 2.14 สัณฐานวิทยาของซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอนอย่างง่าย [47]

Dengsong Zhang และคณะ [48] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปร่างแท่ง ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาว 5-10 และ 50-150 นาโนเมตร ตามลำดับ ด้วยวิธีอัลตราโซนิกโดยใช้โพลีเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol; PEG) ที่อุณหภูมิห้อง โดยในงานวิจัยฉบับนี้ได้ศึกษาเวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกที่มีผลต่อรูปร่างของซีเรียมออกไซด์ พบว่าเมื่อไม่มีการผ่านคลื่นอัลตราโซนิก ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ได้มีลักษณะทรงกลม และเมื่อเวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเพิ่มขึ้นจาก 10 เป็น 60 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทรงกลมจะเปลี่ยนเป็นทรงแท่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.15 เห็นได้ว่าเวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกมีผลอย่างมากต่อสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์



รูปที่ 2.15 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา (a) 0, (b) 10, (c) 30 และ (d) 60 นาที [48]

Eugene Mamontov และคณะ [32] ศึกษากระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงภายใต้สุญญากาศ เพื่อปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ พบว่าความบกพร่องของโครงสร้างเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิการอบอ่อน 300-600 องศาเซลเซียส และมีความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนที่สูงขึ้น

Nader Shehata และคณะ [33] ศึกษาการใช้ไฮโดรเจนในการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยธาตุเออร์เบียม (Erbium; Er) พบว่าปริมาณ  $Ce^{3+}$  บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจนเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการใช้เป็นตัวดูดซับแสงแล้วเปลี่ยนเป็นพลังงานรูปแบบอื่น เช่น การประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cells)

Neil J Lawrence และคณะ [34] ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่งด้วยการกระตุ้นด้วยความร้อนภายใต้สภาวะแก๊สผสมระหว่างไนโตรเจนและออกซิเจนที่ความดันต่ำ (0.1 ทอร์) พบว่ามีปริมาณ  $Ce^{3+}$  บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้แรงดันในกระบวนการยังส่งผลต่อความบกพร่องของโครงสร้างบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ส่งผลให้เพิ่มประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดี

Tamil Selvan Sakthivel และคณะ [35] ศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างและพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่งโดยการอบอ่อนจากภายในแหล่งกำเนิดและภายนอกกระบวนการจากการศึกษาพบความไม่เป็นระเบียบของออกซิเจนและตำแหน่งว่างของออกซิเจน ส่งผลให้เกิด

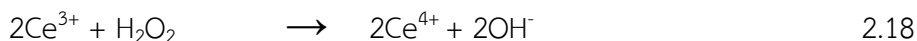
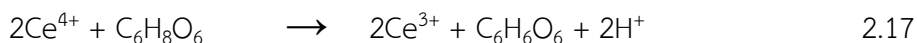
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความเครียดและเกิดการขยายตัวขึ้นภายในผลึก นอกจากนี้การอบอ่อนยังเกิดการก่อตัวของช่องนาโนหลายหน้าภายในผลึก (formation of polyhedral nanocavities) เนื่องจากการเคลื่อนที่ของออกซิเจนบนพื้นผิว อย่างไรก็ตามวิธีการอบอ่อนยังมีข้อจำกัด เนื่องจากเกิดการผกผันตัวของอนุภาคทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง

Mohammad Mansoob Khan และคณะ [36] พัฒนาการฉายรังสีอิเล็กตรอนที่สภาวะต่าง ๆ เพื่อสร้างความบกพร่องบนพื้นผิวดั้วเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ พบว่าที่สภาวะพลังงาน 0.7 เมกะอิเล็กตรอนโวลต์ กระแส 2 มิลลิแอมป์ ภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการปรับปรุงพื้นผิวโดยการฉายรังสีอิเล็กตรอน เนื่องจากมีปริมาณ  $Ce^{3+}$  และปริมาณความบกพร่องบนพื้นผิวดั้วเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่สูงที่สุด ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ดี

Jing Li และคณะ [37] ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวดั้วเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่งโดยการควบคุมความดันในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล พบว่าปริมาณ  $Ce^{3+}$  ตำแหน่งว่างของออกซิเจนและความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนเพิ่มสูงขึ้นที่ความดัน 5.0 บรรยากาศ ดังนั้นความดันจึงมีบทบาทสำคัญในการปรับปรุงพื้นผิวดั้วเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์

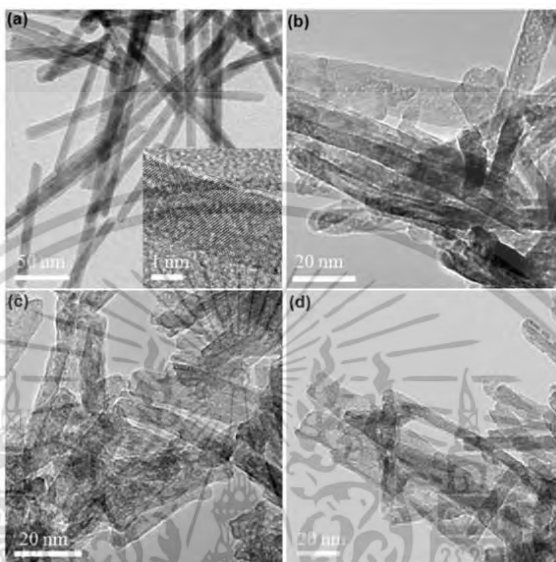
Wei Gao และคณะ [6] ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวดั้วเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่งโดยการกัดเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยใช้กรดแอสคอร์บิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งทำได้โดยการสังเคราะห์ตั้วเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่งด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล จากนั้นปรับปรุงพื้นผิวโดยอาศัยการกัดเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยการนำซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จำนวน 500 มิลลิกรัม กระจายในน้ำปราศจากไอออน 500 มิลลิลิตร และผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติม 0.5 โมล กรดแอสคอร์บิกปริมาตร 1 มิลลิลิตร ปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ และเติม 0.5 โมล ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ ดังแสดงในสมการที่ 2.17 และ 2.18 ตามลำดับ



โดยในการศึกษาครั้งนี้ได้เปรียบเทียบระหว่างซีเรียมออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวโดยการรีดิวซ์และออกซิไดซ์ เป็นจำนวน 1, 4 และ 8 รอบ ( $CeO_2$  NRs-1,  $CeO_2$  NRs-

4 และ  $CeO_2$  NRs-8 ตามลำดับ) จากนั้นทำการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานี้ เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ในการศึกษาไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบส่องผ่าน (transmission electron microscopes; TEM) ดังแสดงในรูปที่ 2.18 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์มีความยาวประมาณ 100 นาโนเมตร ความกว้างประมาณ  $8.5 \pm 1.0$  นาโนเมตร และมีพื้นผิวที่เรียบ ดังแสดงในรูปที่ 2.16 (a) และหลังการปรับปรุงพื้นผิวพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์มีพื้นผิวที่ขรุขระมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.16 (b)-2.16 (d)

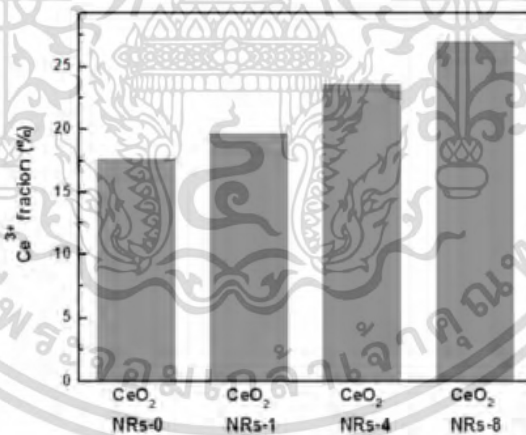


รูปที่ 2.16 สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่ง (a) ซีเรียมออกไซด์ (b)  $\text{CeO}_2$  NRs-1 (c)  $\text{CeO}_2$  NRs-4 และ (d)  $\text{CeO}_2$  NRs-8 [6]

การเกิดพื้นผิวขรุขระและรูพรุนขนาดเล็กบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้จากการละลายของซีเรียมไอออนระหว่างเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน จากการศึกษาการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ต เพื่อยืนยันการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของซีเรียมออกไซด์พบว่าการรีดิวซ์ของกรดแอสคอร์บิก ส่งผลให้เกิดการเลื่อนตำแหน่งการดูดกลืนแสงไปทางความยาวคลื่นที่ลดต่ำลง (blue shift) เนื่องจากการลดลงของ  $\text{Ce}^{4+}$  ในขณะที่การออกซิไดซ์ของซีเรียมออกไซด์โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ส่งผลให้เกิดการเลื่อนตำแหน่งการดูดกลืนแสงไปทางความยาวคลื่นที่เพิ่มมากขึ้น (red shift) เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของ  $\text{Ce}^{4+}$  โดยพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์สามารถปรับเปลี่ยนได้ตามจำนวนรอบในการทำปฏิกิริยารีดอกซ์ พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ คือ 113.9 ตารางเมตรต่อกรัม และตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 115.1, 126.4 และ 128.3 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับ  $\text{CeO}_2$  NRs-1,  $\text{CeO}_2$  NRs-4 และ  $\text{CeO}_2$  NRs-8 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าจำนวนซ้ำในการทำปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์มีความขรุขระ และเกิดรูพรุนขนาดเล็กบนพื้นผิวเพิ่มมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษารามานสเปกตรัมพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์และที่ปรับปรุงพื้นผิวมีจุดยอดความเข้มสูงประมาณ 445 เซนติเมตร<sup>-1</sup> และจุดยอดความเข้มต่ำที่ประมาณ 600 เซนติเมตร<sup>-1</sup> จากการหาอัตราส่วนพื้นที่ของแถบความเข้มระหว่าง 600 ต่อ 455 เพื่อศึกษาความบกพร่องในผลึก พบว่าอัตราส่วนเพิ่มขึ้นตามจำนวนรอบในการทำปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าจำนวนรอบในการทำปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เพิ่มขึ้นนำไปสู่ปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจนที่เพิ่มมากขึ้น และในการศึกษาปริมาณ Ce<sup>3+</sup> และ Ce<sup>4+</sup> ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) ของสเปกตรัมซีเรียมในชั้น 3d-ออร์บิทัล พบว่าอัตราส่วน Ce<sup>3+</sup> บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ปรับปรุงพื้นผิวมีปริมาณสูงขึ้นตามจำนวนรอบในการทำปฏิกิริยารีดอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.17 ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจนที่เพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกัดเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ไม่เพียงแต่เปลี่ยนพื้นผิวให้มีความขรุขระเพิ่มสูงขึ้น แต่ยังเพิ่มอัตราส่วน Ce<sup>3+</sup> บนพื้นผิว และปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจนอีกด้วย ซึ่งส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์จำนวน 8 รอบ มีอุณหภูมิในการแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 50 (temperatures of 50% CO conversion; T50) ลดต่ำลงจากก่อนการปรับปรุงพื้นผิวที่ 273 องศาเซลเซียส มาอยู่ที่ 198 องศาเซลเซียส



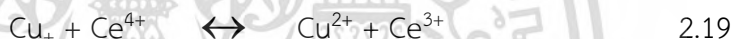
รูปที่ 2.17 อัตราส่วน Ce<sup>3+</sup> บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว และที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์จำนวน 1, 4 และ 8 รอบ [6]

งานวิจัยนี้สรุปได้ว่าการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่งสามารถทำได้ง่ายโดยการใช้สารเคมีในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ เพื่อเพิ่มความขรุขระ ปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจน และอัตราส่วน Ce<sup>3+</sup> บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่สามารถควบคุมได้ผ่านจำนวนรอบโดยการกัดเซาะด้วยสารเคมี ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

ออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Yifan Wang และคณะ [8] ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่งด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ที่รองรับโลหะทรานซิชันเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ โดยทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่งด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล จากนั้นนำผลึกที่สังเคราะห์ได้มาทำการปรับปรุงพื้นผิว โดยการกักเซาะด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ในปริมาณที่แตกต่างกัน คือ ร้อยละ 0.6, 3 และ 6 โดยมวล เพื่อศึกษาผลของการกักเซาะด้วยสารเคมีที่มีต่อโครงสร้างพื้นผิว และความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่งที่มีการกักเซาะด้วยร้อยละ 6 โดยมวล มีพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาณ  $Ce^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนที่เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งส่งผลในการลดอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่งที่มีการกักเซาะด้วยร้อยละ 6 โดยมวล มาเติมด้วยโลหะทรานซิชันจำนวน 5 ชนิด ดังนี้ ทองแดง (copper; Cu) โคบอลต์ (cobalt; Co) นิกเกิล (nickel; Ni) เหล็ก (iron; Fe) และ แมงกานีส (manganese; Mn) ร้อยละ 10 โดยมวล จากการศึกษาพบว่าโลหะทองแดงมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด เนื่องจากทองแดงไอออนมีความสามารถในการรีดิวซ์  $Ce^{4+}$  กลายเป็น  $Ce^{3+}$  ดังแสดงในสมการที่ 2.19 ส่งผลให้มีปริมาณ  $Ce^{3+}$  ที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับโลหะทรานซิชันตัวอื่น



งานวิจัยฉบับนี้สรุปได้ว่าการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่งด้วยการกักเซาะด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ในปริมาณร้อยละ 6 โดยมวล และเติมด้วยร้อยละ 10 โดยมวลของโลหะทองแดง สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดี แสดงให้เห็นว่าโซเดียมโบโรไฮไดรด์ทำหน้าที่ในการเป็นตัวรีดิวซ์และเพิ่มความสามารถในการรองรับโลหะทรานซิชันได้ดี

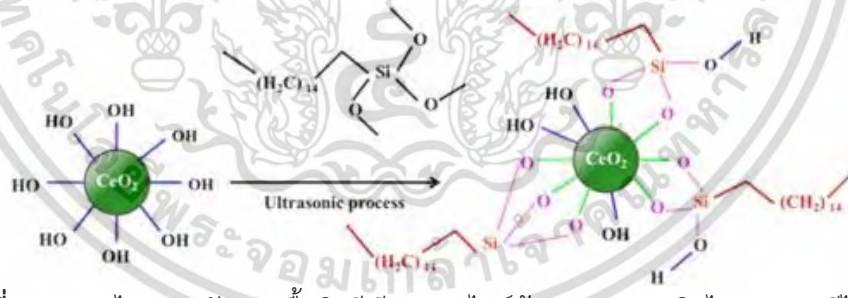
Jiayu Chen และคณะ [49] ได้ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์เพื่อให้เกิดการกระจายตัวของอะตอมแพลทินัม (platinum; Pt) ในการเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงแท่งด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ซึ่งมีลักษณะทางกายภาพเป็นผลึกผงสีเหลืองอ่อน จากนั้นนำซีเรียมออกไซด์ที่ได้จำนวน 500 มิลลิกรัม กระจายตัวในน้ำกลั่นปริมาตร 175 มิลลิลิตร และเติมกรดแอสคอร์บิก (AA) ปริมาตร 176 มิลลิกรัม (1 มิลลิโมล) ทำการปั่นกวน เป็นเวลา 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง จะได้  $CeO_2$ -AA ซึ่งมีลักษณะทางกายภาพเป็นผลึกผงสีเหลืองอมน้ำตาล จากการศึกษาพบว่า  $CeO_2$ -AA มีการดูดกลืนแสงในช่วง 350-750 นาโนเมตร ซึ่งสูงกว่า  $CeO_2$  อย่างมีนัยสำคัญ การเปลี่ยนสีทางกายภาพและช่วงการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไป แสดงให้เห็นถึงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่เปลี่ยนไป เนื่องจากการปรับปรุงพื้นผิวด้วย

กรดแอสคอร์บิก จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS พบว่าอัตราส่วน  $Ce^{3+}$  ใน  $CeO_2$ -AA เพิ่มขึ้นจากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ร้อยละ 27.3 เป็นร้อยละ 36.8 หลังการปรับปรุงพื้นผิวและจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานพบว่า  $\text{CeO}_2\text{-AA}$  มีตำแหน่งว่างของออกซิเจนเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับซีเรียมออกไซด์ งานวิจัยนี้พบว่าหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิกเกิดความบกพร่องที่บริเวณพื้นผิวเป็นจำนวนมาก จึงทำการเติมโลหะแพททินัม เนื่องจากความบกพร่องที่บริเวณพื้นผิวสามารถทำหน้าที่เป็นบริเวณที่ใช้งานสำหรับการยึดและช่วยในการกระจายตัว ซึ่งทำให้อะตอมของแพททินัมที่อยู่บนพื้นผิวดัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์มีความเสถียรมากยิ่งขึ้น จากการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำและมีความทนอุณหภูมิสูง เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีการดั้งเดิม

Mehdi Hatami และ Mohammadreza Yazdanpanah [50] ได้ศึกษาการใช้คลื่นอัลตราโซนิกช่วยในการสังเคราะห์วัสดุนาโนคอมโพสิตโดยใช้เรซินและนาโนซีเรียมออกไซด์ที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยทำการเตรียมวัสดุผสมนาโนฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์บนนาโนซีเรียมออกไซด์ ( $\text{PF/CeO}_2$ ) เริ่มจากการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยการนำซีเรียมออกไซด์มาทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 ชั่วโมง เพื่อขจัดความชื้นที่ดูดซับ จากนั้นนำซีเรียมออกไซด์ที่แห้งหนัก 0.2 กรัม มากระจายตัวในเอทานอลแล้วผ่านคลื่นอัลตราโซนิก เพื่อช่วยในการกระจายตัวของซีเรียมออกไซด์ในเอทานอล จากนั้นเติมเฮกซะเดคซิลไตรเมทอกซีไซเลน (hexadecyl trimethoxy silane; HDTMS) ร้อยละ 15 โดยมวล ลงในส่วนผสมและผ่านคลื่นอัลตราโซนิกในสภาวะที่แตกต่างกัน เพื่อศึกษาปัจจัยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกที่ส่งผลต่อ  $\text{PF/CeO}_2$



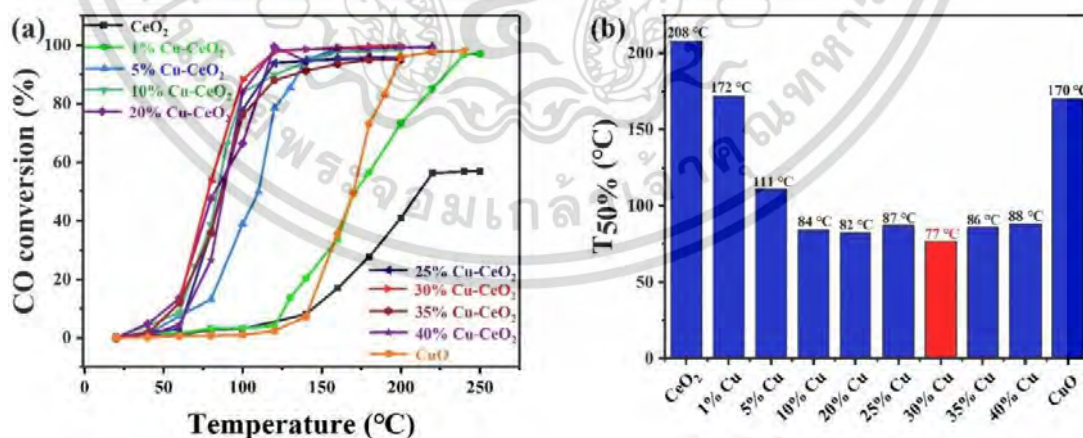
รูปที่ 2.18 กลไกการปรับปรุงพื้นผิวซีเรียมออกไซด์ด้วยเฮกซะเดคซิลไตรเมทอกซีไซเลน โดยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิก [50]

สภาวะที่เหมาะสมที่สุด คือ การผ่านคลื่นอัลตราโซนิกกำลัง 80 วัตต์ ความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 35 นาที โดยมีช่วงการผ่านคลื่น 7 วินาที และหยุด 3 วินาที และจากรูปที่ 2.18 แสดงกลไกการปรับปรุงพื้นผิวซีเรียมออกไซด์ พบว่าหมู่ไฮดรอกซิลบนซีเรียมออกไซด์ สามารถสร้างพันธะกับ O-Si ของเฮกซะเดคซิลไตรเมทอกซีไซเลน งานวิจัยฉบับนี้สรุปได้ว่าการใช้คลื่นอัลตราโซนิกสามารถช่วยในการปรับปรุงพื้นผิวซีเรียมออกไซด์โดยการช่วยกระจายตัวของซีเรียมออกไซด์ อีกทั้งช่วยในการ

เกิดพันธะระหว่าง Ce-O-Si ส่งผลให้ซีเรียมออกไซด์ที่ปรับปรุงพื้นผิวเป็นนาโนคอมโพสิตที่ดี ในการช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน และช่วยเพิ่มคุณสมบัติทางความร้อนของ PF/CeO<sub>2</sub>

Ai-Ping Jia และคณะ [38] ศึกษาการเติมโลหะทองแดงด้วยวิธีการเปียกชุ่มในตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ พบว่าการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ (copper oxide; CuO) ร้อยละ 5 โดยมวล มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดี ทั้งนี้เป็นผลจากการทำงานร่วมกันของ 2 วัฏภาคบริเวณรอยต่อของคอปเปอร์ออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ โดยวิธีการเปียกชุ่มเป็นวิธีการที่ง่ายและเป็นที่ยอมรับในการพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

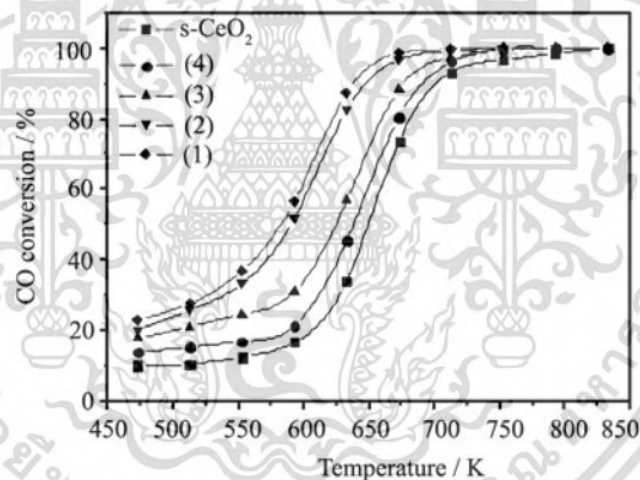
Xu Zhang และคณะ [51] ศึกษาการใช้นาโนคอปเปอร์ออกไซด์ในการปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของนาโนซีเรียมออกไซด์ในการออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ โดยทำการสังเคราะห์นาโนคอมโพสิตระหว่างซีเรียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO-CeO<sub>2</sub>) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และศึกษาปริมาณสัดส่วนระหว่างคอปเปอร์และซีเรียม (Cu/Ce) ร้อยละ 1, 5, 10, 20, 25, 30, 35 และ 40 โดยอัตราส่วนอะตอม พบว่าปริมาณทองแดงที่เหมาะสม คือ ร้อยละ 30 โดยอัตราส่วนอะตอมของ CuO-CeO<sub>2</sub> เนื่องจากส่งผลต่อโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา การเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวจำเพาะและรูพรุน การลดลงของขนาดผลึกและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา โดยมีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่ำสุดที่ 77 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 2.19 ทั้งนี้เป็นผลจากพื้นที่ผิวบริเวณรอยต่อของวัฏภาคทั้ง 2 ในการเป็นตำแหน่งว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 2.19 (a) อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และ (b) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละ 50 บนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO-CeO<sub>2</sub> [51]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Li Xiazhang และคณะ [52] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีพื้นผิวสูงด้วยกระบวนการจัดเรียงตัวเองที่เกิดจากการระเหยตัวทำละลาย (evaporation-induced self-assembly; EISA) โดยการนำ 0.005 โมล เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetrimonium bromide; CTAB) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิว ละลายในเอทานอล 15 มิลลิลิตร จากนั้นละลาย 0.005 โมล ซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต และ 0.005 โมล กรดซิตริกโมโนไฮเดรต (citric acid monohydrate:  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) ที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนละลายในน้ำปราศจากไอออน 5 มิลลิลิตร จากนั้นผสมสารละลายทั้ง 2 ชนิดเข้าด้วยกัน แล้วกวนอย่างต่อเนื่อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำสารละลายที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 313 เคลวิน เป็นเวลา 5 วัน เพื่อสร้างเจล จากนั้นนำไปเผาที่ 573, 673, 773 และ 873 เคลวิน เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อขจัดสารลดแรงตึงผิว โดยศึกษาอุณหภูมิต่าง ๆ ในการเผาที่ส่งผลต่อการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่อุณหภูมิการเผา 573 เคลวิน มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดที่ 205 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนสม่ำเสมอประมาณ 3.5 นาโนเมตร ส่งผลให้มีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าการเผาที่อุณหภูมิสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.20

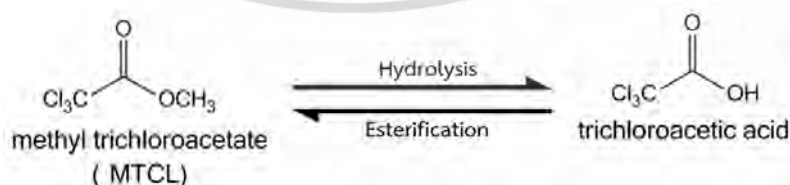


รูปที่ 2.20 ร้อยละการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอุณหภูมิการเผา (1) 573 (2) 673 (3) 773 และ (4) 873 เคลวิน [52]

Seiki Wada และคณะ [27] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง-ซีเรียมออกไซด์เพื่อเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไดเมทิลคาร์บอนเนต โดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างง่าย จากนั้นทำการเติมโลหะทองแดงด้วยวิธีการเปียกชุ่ม โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์จำนวน 1.0 กรัม เติมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรตร้อยละ 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 5, 10 และ 20 โดยมวล ปริมาตร 10 มิลลิลิตร และสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide;  $NH_4OH$ ) ร้อยละ 25 โดยมวล จนกระทั่ง pH 9.5 ปั่นกวนเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยอัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 290 เคลวิน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 673 เคลวิน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะไฮโดรเจน (ความดัน 25 กิโลปาสคาล) และเพิ่มความดันเป็น  $10^{-6}$  ปาสคาล ที่อุณหภูมิ 673 เคลวิน เป็นเวลา 30 นาที พบว่าปริมาณทองแดงที่เติมร้อยละ 0.1 โดยมวล ให้ผลที่ดีที่สุด โดยมีอัตราเร็วในการสังเคราะห์และปริมาณไดเมทิลคาร์บอนेटที่สูงขึ้น (0.95 มิลลิโมลต่อชั่วโมงต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา และ 0.19 มิลลิโมล ตามลำดับ) เมื่อเทียบกับซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์ถึง 2.3 เท่า เนื่องจากการเติมโลหะทองแดง ส่งผลให้  $Ce^{4+}$  บางส่วนถูกออกซิไดส์เป็น  $Ce^{3+}$  และเกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจนมากขึ้น ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น

Aryane Marciniak และคณะ [53] ศึกษาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนेटโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลโดยใช้ซีเรียมออกไซด์เติมทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้เมทิลไตรคลอโรอะซิเตต (methyl trichloro acetate; MTCL) เป็นสารดักจับน้ำ โดยทำการศึกษาปริมาณทองแดงที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ร้อยละ 0, 0.02, 0.04, 0.1 และ 0.5 โดยมวล ด้วยวิธีการเปียกชุ่ม พบว่าทองแดงที่ร้อยละ 0.02 โดยมวล ให้ปริมาณไดเมทิลคาร์บอนेटสูงที่สุด (2.4 มิลลิโมล) และเพิ่มขึ้น 4 เท่า เมื่อเทียบกับซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์ (0.5 มิลลิโมล) เนื่องจากมีปริมาณตำแหน่งวงเวบสและตำแหน่งว่างของออกซิเจนที่เพิ่มสูงขึ้น จากนั้นศึกษาสารดักจับน้ำ 2 ชนิด คือ 2-ไซยาโนไพรีดีน และเมทิลไตรคลอโรอะซิเตต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่เติมทองแดงร้อยละ 0.02 โดยมวล พบว่าการใช้เมทิลไตรคลอโรอะซิเตตสามารถสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนेटได้ถึง 35.7 มิลลิโมล และมากกว่าการใช้ 2-ไซยาโนไพรีดีน (14.5 มิลลิโมล) โดยการเลือกใช้เมทิลไตรคลอโรอะซิเตตนอกจากสามารถสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนेटได้ปริมาณมากกว่าเมื่อเทียบกับ 2-ไซยาโนไพรีดีน ยังมีข้อได้เปรียบอีกประการคือ เมื่อเมทิลไตรคลอโรอะซิเตตเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolysis) ผลิตภัณฑ์ที่ได้คืออนุพันธ์ของกรดอินทรีย์ ซึ่งสามารถนำมาใช้ใหม่ได้ง่ายโดยผ่านปฏิกิริยาการสังเคราะห์เอสเทอร์ (esterification) ดังสมการที่ 2.21



รูปที่ 2.21 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและการสังเคราะห์เอสเทอร์ของเมทิลไตรคลอโรอะซิเตต [53]

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยฉบับนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน และทำการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ โดยการกักเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์และการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่มร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง จากนั้นทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ตลอดจนทดสอบประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล ซึ่งมีเนื้อหาดังต่อไปนี้

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 3.1.1 ปีกเกอร์ขนาด 100, 250 และ 1000 มิลลิลิตร
- 3.1.2 กระจกบดวงปริมาตร 10, 50, 100 และ 1000 มิลลิลิตร
- 3.1.3 เทอร์โมมิเตอร์แอลกอฮอล์ชนิด 100 และ 200 องศาเซลเซียส
- 3.1.4 ขวดกั้นกลมสองคอขนาด 500 มิลลิลิตร
- 3.1.5 ซ้อนตักสารอะลูมิเนียม
- 3.1.6 ซ้อนตักสารพลาสติก
- 3.1.7 แท่งแก้วคนสาร
- 3.1.8 คอนเดนเซอร์
- 3.1.9 สแตนดาร์ดและที่จับ
- 3.1.10 กรวยแก้ว
- 3.1.11 แผ่นอะลูมิเนียมฟลอยด์
- 3.1.12 กระจกน้ำแข็งอะลูมิเนียม
- 3.1.13 โกร่งบดสาร
- 3.1.14 จานเพาะเชื้อ
- 3.1.15 กระจกทรงเบอร์ 5
- 3.1.16 อ่างอัลตราโซนิก
- 3.1.17 เครื่องปั้มน้ำ
- 3.1.18 กรวยกรองบุชเนอร์
- 3.1.19 ขวดลดความดัน
- 3.1.20 ยางรองกรวยกรอง
- 3.1.21 สายยาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.1.22 ครอบง้ำน้ำกลั่น
- 3.1.23 อะลูมินาครุซีเบล
- 3.1.24 ครอบง้ำเอทานอล
- 3.1.25 หลอดเซนตริฟิวจ์
- 3.1.26 ขวดสามคอ
- 3.1.27 ตู้อบ
- 3.1.28 เตาเผา
- 3.1.29 เครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- 3.1.30 เครื่องปั่นกวนและให้ความร้อน (hot plate and stirrer) และแท่งแม่เหล็ก
- 3.1.31 เครื่องหมุนเหวี่ยงแยกตะกอน รุ่น HERAEUS MEGAF บริษัท THERMO SCIENTIFIC
- 3.1.32 เครื่องโซโนเคมี รุ่น SONICS บริษัท VBRACELL
- 3.1.33 หัวโพรบ Ti – horn 20 kHz 150 W/cm<sup>2</sup> รุ่น SONICS VCX750 บริษัท VBRACELL
- 3.1.34 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometry; XRD) รุ่น Smartlab บริษัท Rigaku
- 3.1.35 เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตเมตริก (Fourier transform infrared spectrophotometer; FT-IR) รุ่น SPECTRUM GX บริษัท PERKIN ELMER
- 3.1.36 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) รุ่น QUANTA 250 บริษัท FEI
- 3.1.37 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopes; TEM) รุ่น QUANTA 250 บริษัท FEI
- 3.1.38 เครื่องวัดพื้นผิวและความเป็นรูพรุน รุ่น AUTOSORB1 บริษัท AUTOSORB
- 3.1.39 เครื่องรามานสเปกโทรเมตริก (Raman spectrometer) รุ่น DXR SMARTRAMAN บริษัท THERMO FISHER SCIENTIFIC
- 3.1.40 เครื่องสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) รุ่น AMICUS บริษัท KRATOS
- 3.1.41 เครื่องโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (temperature programmed desorption; TPD) บริษัท CARBOLITE
- 3.1.42 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatograph; GC) รุ่น NEXIS GC 2030 บริษัท SHIMADZU

## 3.2 สารเคมี

- 3.2.1 ซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (cerium(III) nitrate hexahydrate; Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O)

ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 บริษัท ACROS ORGANIC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.2.2 ยูเรีย (urea;  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 บริษัท CARLO ERBA
- 3.2.3 กรดแอสคอร์บิก (L(+)-ascorbic acid;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 บริษัท CARLO ERBA
- 3.2.4 โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (sodium borohydride;  $\text{NaBH}_4$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.0 บริษัท ACROS ORGANIC
- 3.2.5 คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต (copper(II) nitrate trihydrate;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 บริษัท CARLO ERBA
- 3.2.6 น้ำกลั่น (distilled water)
- 3.2.7 เมทานอล (methanol;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 บริษัท RCI LABSCAN
- 3.2.8 เอทานอล (ethanol;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 บริษัท CARLO ERBA
- 3.2.9 น้ำมันพาราฟิน (paraffin oil) บริษัท CARLO ERBA
- 3.2.10 คาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide;  $\text{CO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 บริษัท LINDE

### 3.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์

#### 3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) ด้วยวิธีการตกตะกอน

3.3.1.1 ชั่งซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต จำนวน 5.209x กรัม และยูเรีย จำนวน 24.024x กรัม ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนโดยโมลของซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรตต่อยูเรียเท่ากับ 12:400 มิลลิโมล จากนั้นละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 300 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร

3.3.1.2 นำสารละลายที่ได้ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกที่ อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.3.1.3 เทสารละลายลงในขวดก้นกลมสองคอขนาด 500 มิลลิลิตร

3.3.1.4 ทำการรีฟลักซ์โดยใช้น้ำมันพาราฟินเป็นตัวกลางในการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส ปั่นกวน 450 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.3.1.5 เมื่อปฏิกิริยาเสร็จสิ้นตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และทำการกรองแยกตะกอนแบบลดความดัน โดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 5

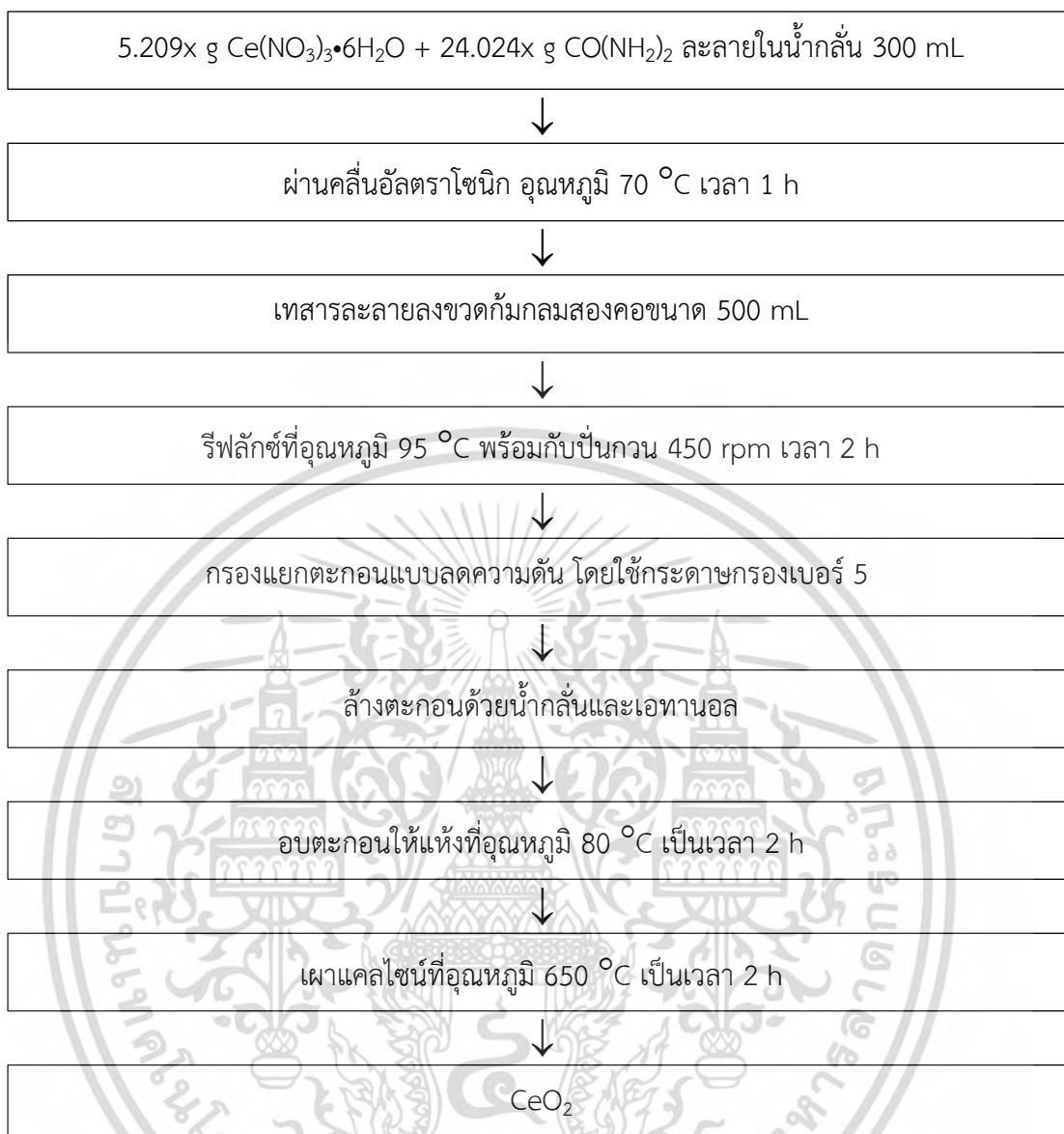
3.3.1.6 ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจำนวน 3 รอบ และตามด้วยเอทานอลจำนวน 1 รอบ

3.3.1.7 นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.3.1.8 นำตะกอนที่ได้จากการอบมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่อนาที และลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แผนภาพการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ดังแสดงใน

รูปที่ 3.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 แผนภาพการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) ด้วยวิธีการตกตะกอน

### 3.3.2 การปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์

3.3.2.1 การปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิค ความเข้มข้นสูง ( $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ )

3.3.2.1.1 ซังซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 3.3.1 จำนวน 1.000x กรัม มากระจายตัวในน้ำกลั่นปริมาตร 200 มิลลิลิตร ในปิกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร

3.3.2.1.2 นำสารละลายเทลงขวดโซโนเคมีแล้วทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิค ความเข้มข้นสูง โดยใช้หัวโพรบอัลตราโซนิค (แอมพลิจูดร้อยละ 60) หัวโพรบ 150 วัตต์ต่อ ตารางเซนติเมตร ความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 2 นาที โดยมีช่วงการผ่านคลื่น 2 วินาที และหยุด 1 วินาที เพื่อให้อนุภาคกระจายตัวทั่วทั้งสารละลาย

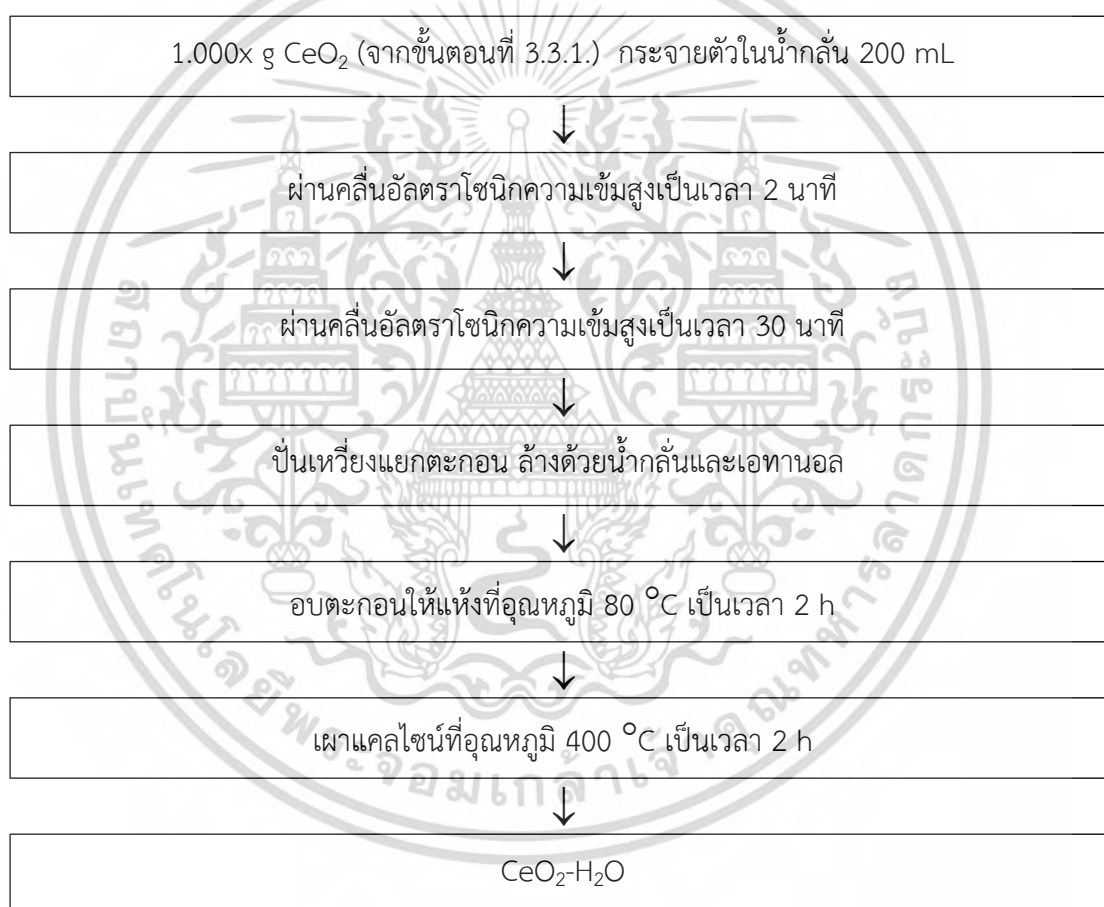
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2.1.3 โซโนเคมีต่อเป็นเวลา 30 นาที

3.3.2.1.4 ปั่นเหวี่ยงแยกตะกอน 8,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที โดยล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจำนวน 3 รอบ และเอทานอลจำนวน 1 รอบ

3.3.2.1.5 นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.3.2.1.6 นำตะกอนที่ได้จากการอบมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการให้ความร้อนในการเพิ่มอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที และลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แผนภาพการปรับปรุงพื้นผิวดั้วเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ โดยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แผนภาพการปรับปรุงพื้นผิวดั้วเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง (CeO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)

3.3.2.2 การปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกัดเซาะด้วยกรดแอสคอร์บิก ( $\text{CeO}_2\text{-AA}$ ) หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{CeO}_2\text{-B}$ ) หรือการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่ม ( $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ ) ร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง

3.3.2.2.1 ซิงซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 3.3.1 จำนวน  $1.000 \times$  กรัม มากระจายตัวในน้ำกลั่นปริมาตร 194 มิลลิลิตร ในปิกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร

3.3.2.2.2 นำสารละลายเหลวขวดโซโนเคมีแล้วทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง โดยใช้หัวโพรบอัลตราโซนิก (แอมพลิฟายด์ร้อยละ 60) หัวโพรบ 150 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 2 นาที โดยมีช่วงการผ่านคลื่น 2 วินาที และหยุด 1 วินาที เพื่อให้อนุภาคกระจายตัวทั่วทั้งสารละลาย

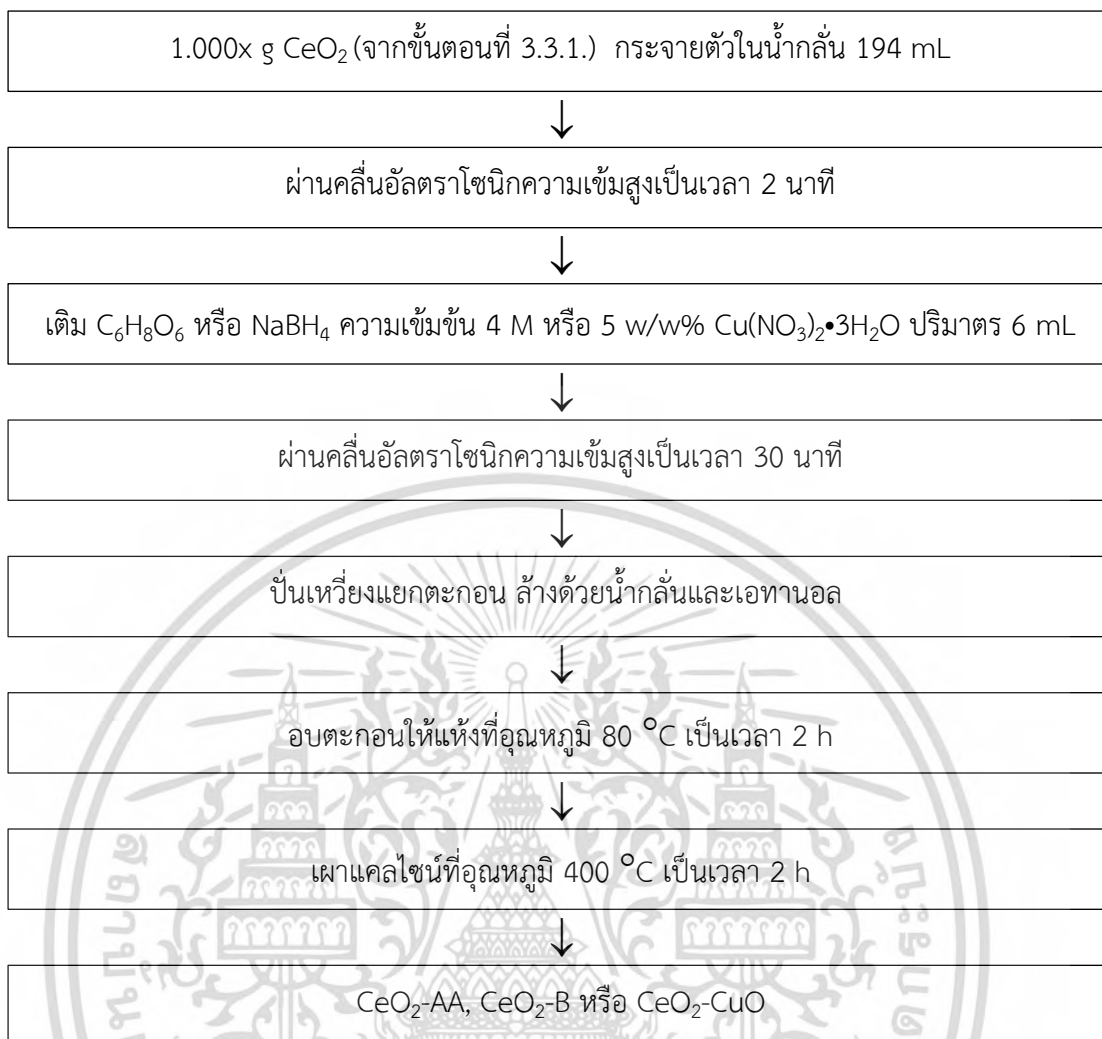
3.3.2.2.3 เติมสารละลายกรดแอสคอร์บิก หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ความเข้มข้น 4 โมลาร์ ปริมาตร 6 มิลลิลิตร (24 มิลลิโมล) สำหรับการเติมคอปเปอร์ในเตรตไตรไฮเดรตใช้ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยมวล ปริมาตร 6 มิลลิลิตร ดังแสดงในตารางที่ 3.1

3.3.2.2.4 โซโนเคมีต่อเป็นเวลา 30 นาที

3.3.2.2.5 ปั่นเหวี่ยงแยกตะกอน 8,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที โดยล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจำนวน 3 รอบ และเอทานอลจำนวน 1 รอบ

3.3.2.2.6 นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.3.2.2.7 นำตะกอนที่ได้จากการอบมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการให้ความร้อนในการเพิ่มอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที และลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แผนภาพการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกัดเซาะด้วยกรดแอสคอร์บิก หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ หรือการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่มร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผนภาพการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกัดเซาะด้วยกรดแอสคอร์บิก (CeO<sub>2</sub>-AA) หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (CeO<sub>2</sub>-B) หรือการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่ม (CeO<sub>2</sub>-CuO) ร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง

ตารางที่ 3.1 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีการต่าง ๆ

catalysts	CeO <sub>2</sub> (กรัม)	สารเคมีที่ใช้ปรับปรุงพื้นผิว (mL)			สถานะในการเผาแคลไซน์	
		4M C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	4M NaBH <sub>4</sub>	5 w/w% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •3H <sub>2</sub> O	Temp (°C)	Time (h)
ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว						
CeO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิว						
CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	1.000X	-	-	-	400	2
CeO <sub>2</sub> -AA	1.000X	6	-	-	400	2
CeO <sub>2</sub> -B	1.000X	-	6	-	400	2
CeO <sub>2</sub> -CuO	1.000X	-	-	6	400	2
CeO <sub>2</sub> -AA-CuO	1.000X	6	-	6	400	2
CeO <sub>2</sub> -B-CuO	1.000X	6	-	6	400	2

3.3.2.3 การปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกัดเซาะด้วยกรดแอสคอร์บิก หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ จากนั้นตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่ม (CeO<sub>2</sub>-AA-CuO หรือ CeO<sub>2</sub>-B-CuO) ร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง

3.3.2.3.1 ซังซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 3.3.1 จำนวน 1.000x กรัม มากระจายตัวในน้ำกลั่นปริมาตร 194 มิลลิลิตร ในปิกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร

3.3.2.3.2 นำสารละลายเทลงขวดโซโนเคมีแล้วทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง โดยใช้หัวโพรบอัลตราโซนิก (แอมพลิจูดร้อยละ 60) หัวโพรบ 150 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 2 นาที โดยมีช่วงการผ่านคลื่น 2 วินาที และหยุด 1 วินาที เพื่อให้อนุภาคกระจายตัวทั่วทั้งสารละลาย

3.3.2.3.3 เติมสารละลายกรดแอสคอร์บิก หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ความเข้มข้น 4 โมลาร์ ปริมาตร 6 มิลลิลิตร (24 มิลลิโมล) ดังแสดงในตารางที่ 3.1

3.3.2.3.4 โซโนเคมีต่อเป็นเวลา 30 นาที

3.3.2.3.5 ปั่นเหวี่ยงแยกตะกอน 8,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที โดยล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจำนวน 3 รอบ และเอทานอลจำนวน 1 รอบ

3.3.2.3.6 นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.3.2.3.7 นำตะกอนที่ได้จากการอบมากระจายตัวในน้ำกลั่นปริมาตร 194 มิลลิลิตร ในปิกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2.3.8 นำสารละลายเทลลงขวดโซโนเคมีแล้วทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิก ความเข้มสูง โดยใช้หัวโพรบอัลตราโซนิก (แอมพลิจูดร้อยละ 60) หัวโพรบ 150 วัตต์ต่อ ตารางเซนติเมตร ความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ เป็นเวลา 2 นาที โดยมีช่วงการผ่านคลื่น 2 วินาที และหยุด 1 วินาที เพื่อให้อนุภาคกระจายตัวทั่วทั้งสารละลาย

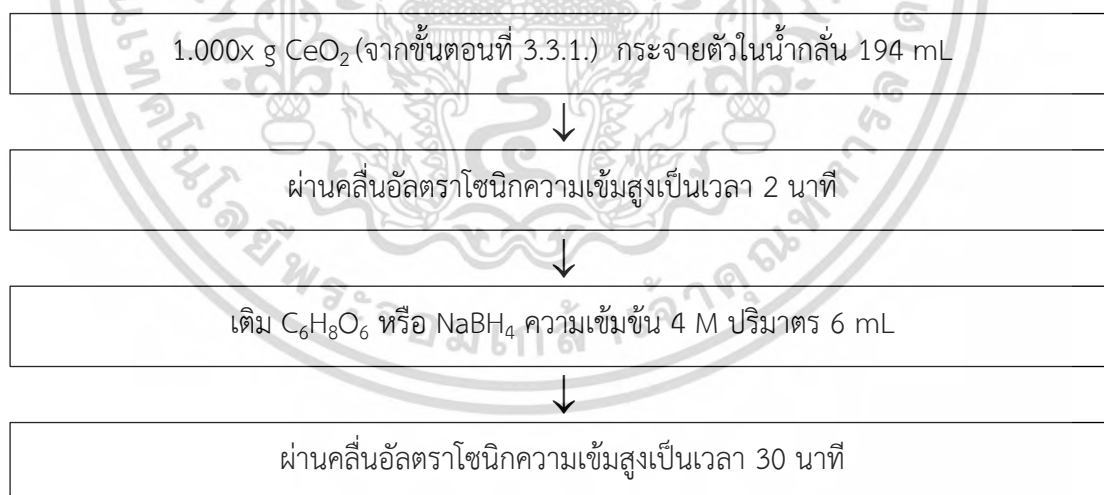
3.3.2.3.9 เติมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยมวล ปริมาตร 6 มิลลิลิตร

3.3.2.3.10 โซโนเคมีต่อเป็นเวลา 30 นาที

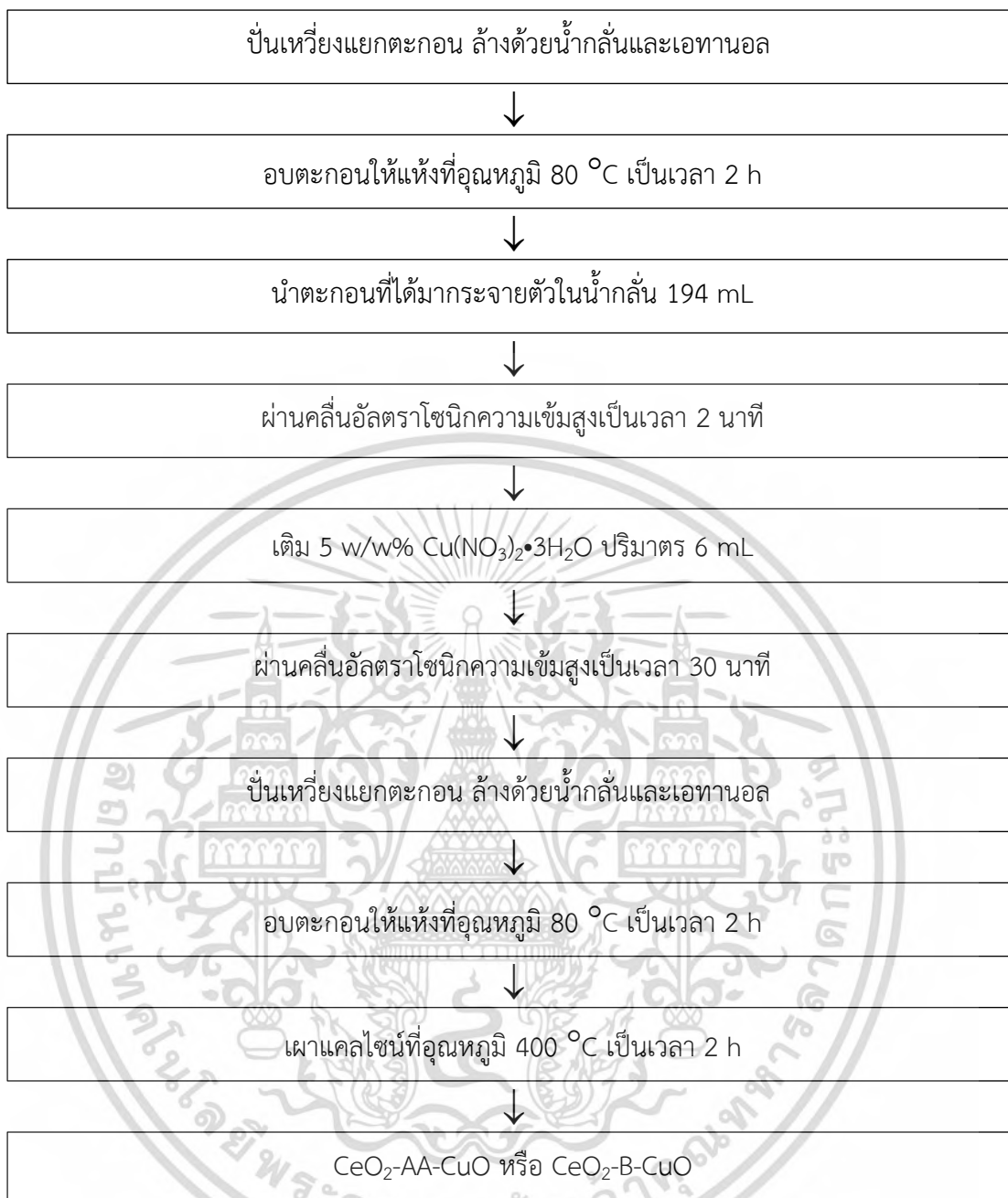
3.3.2.3.11 ปั่นเหรียญแยกตะกอน 8,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที โดยล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจำนวน 3 รอบ และเอทานอลจำนวน 1 รอบ

3.3.2.3.12 นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.3.2.3.13 นำตะกอนที่ได้จากการอบมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการให้ความร้อนในการเพิ่มอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที และลด อุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แผนภาพการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ โดยการกัดเซาะด้วยกรดแอสคอร์บิก หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ จากนั้นตามด้วยการเติมโลหะ คอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่มร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง ดังแสดงในรูปที่ 3.4 และ 3.5



**รูปที่ 3.4** แผนภาพการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกัดเซาะด้วย กรดแอสคอร์บิก หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ จากนั้นตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วย วิธีการเปียกชุ่ม (CeO<sub>2</sub>-AA-CuO หรือ CeO<sub>2</sub>-B-CuO) ร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง



รูปที่ 3.5 แผนภาพการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกัตเซาะด้วยกรดแอสคอร์บิก หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ จากนั้นตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่ม (CeO<sub>2</sub>-AA-CuO หรือ CeO<sub>2</sub>-B-CuO) ร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง (ต่อ)

### 3.4 การศึกษาสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ในการสังเคราะห์ ไดมethylคาร์บอนโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล

เติมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ จำนวน 0.1 กรัม และเมทานอล 40 มิลลิลิตร ลงไปในหม้อความดัน (autoclave) ขนาด 250 มิลลิลิตร ในกรณีของการศึกษาการนำไปใช้ซ้ำ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(reusability) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเป็น 0.01 กรัม จากนั้นผ่านคาร์บอนไดออกไซด์จนความดันเพิ่มขึ้นถึง 4.5 เมกกะปาสคาล พร้อมให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และบั่นกวน 400 รอบต่อนาที จากนั้นใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาเสร็จสิ้นทำการลดอุณหภูมิและตั้งทิ้งไว้จนถึงอุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC โดยใช้คอลัมน์แบบคาปิลลารี (capillary column) ชนิด SH-RTX-624 เส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 0.25 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร ความหนาของฟิล์ม 1.40 ไมโครเมตร ที่อุณหภูมิคอลัมน์ 50 องศาเซลเซียส คงที่เป็นเวลา 4 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส และใช้ฮีเลียม (helium; He) เป็นแก๊สพา (carrier gas) โดยอัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 1.88 มิลลิตรต่อนาที ตรวจวิเคราะห์ชนิดของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องตรวจวัดชนิดฟเลมไอออไนเซชัน (flame ionization detector; FID)

### 3.5 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์

#### 3.5.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (crystalline structure) ของวัสดุ ทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ เช่น การระบุวัฏภาคผลึก (crystalline phase) ความเป็นผลึก (degree of crystallinity) ปริมาณส่วนที่เป็นอสัณฐาน (amorphous content) ขนาดผลึก (crystallite size) ความสมบูรณ์ของผลึก (crystal perfection) ความบกพร่องของโครงสร้างผลึก (crystal defect) และการจัดเรียงตัวของผลึก (crystal orientation) เป็นต้น โดยอาศัยหลักการของแบรกก์ (Bragg's law) ที่มองโครงสร้างผลึกว่าประกอบด้วยชั้น (layer) หรือระนาบผลึก (plane) ของอะตอม และมีระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing; d) เมื่อรังสีเอกซ์ชุดแรกตกกระทบกับอะตอมในระนาบผลึกจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นมุมที่เท่ากับมุมตกกระทบ ในขณะที่รังสีเอกซ์ชุดที่สองซึ่งตกกระทบแล้วเกิดการเลี้ยวเบนจากอะตอมในระนาบผลึกที่อยู่ชั้นถัดไป โดยรังสีเอกซ์ชุดที่สองเดินทางด้วยระยะทางที่มากกว่ารังสีเอกซ์ชุดแรก ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ซึ่งมีค่าเท่ากับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์หรือเท่ากับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์คูณด้วยเลขจำนวนเต็ม ( $n\lambda$ ) ดังนั้นความแตกต่างของระยะเดินทางของรังสีเอกซ์ชุดแรกและชุดที่สองจึงเท่ากับ  $2d \sin \theta$  ทำให้สามารถอธิบายการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากโครงสร้างที่เป็นผลึกได้ [54] ดังแสดงในสมการที่ 3.1

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

โดยที่  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.5406 Å หากใช้ Cu K $\alpha$ )

n คือ ลำดับการสะท้อน

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$\theta$  คือ มุมที่รังสีเอกซ์ตกกระทบหรือมุมเลี้ยวเบน

ข้อมูลที่ได้จากเครื่อง XRD เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ซึ่งเป็นรูปแบบเฉพาะตัวในแต่ละโครงสร้างผลึกและสามารถนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลที่เกี่ยวข้องรวบรวมโดยองค์กร Joint committee on powder diffraction หรือ JCPDS เพื่อยืนยันโครงสร้างผลึกที่ตรวจพบได้ [55] ดังแสดงในรูปที่ 3.7 อีกทั้งยังสามารถนำมาคำนวณหาขนาดผลึกได้โดยใช้สมการของเดอริบาย-เชอร์เรอร์ (Debye-Scherrer) ดังแสดงในสมการที่ 3.2

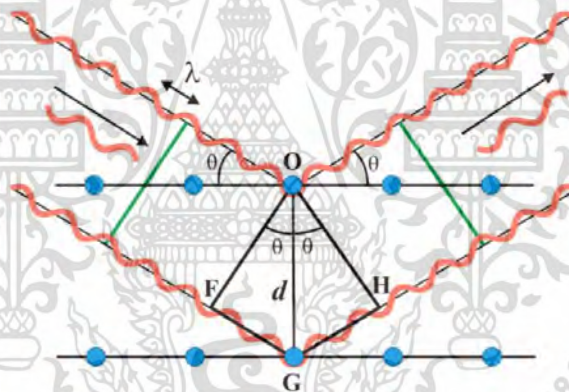
$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad 3.2$$

โดยที่  $D$  คือ ขนาดผลึก

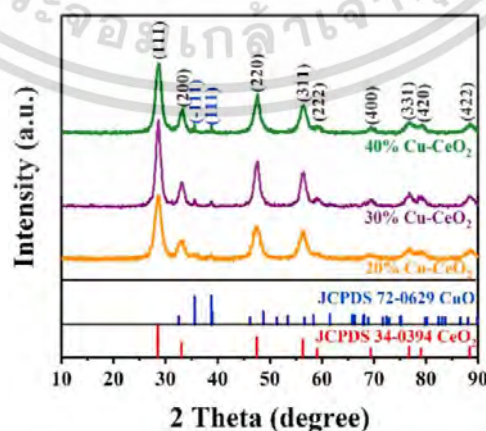
$k$  คือ ค่าคงที่ของเชอร์เรอร์ มีค่าเท่ากับ 0.9

$\beta$  คือ ความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงที่สูงที่สุด (full width half maximum; FWHM) ในหน่วยเรเดียน (radian)

$\theta$  คือ มุมของแบรกก์



รูปที่ 3.6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบวัสดุ [56]

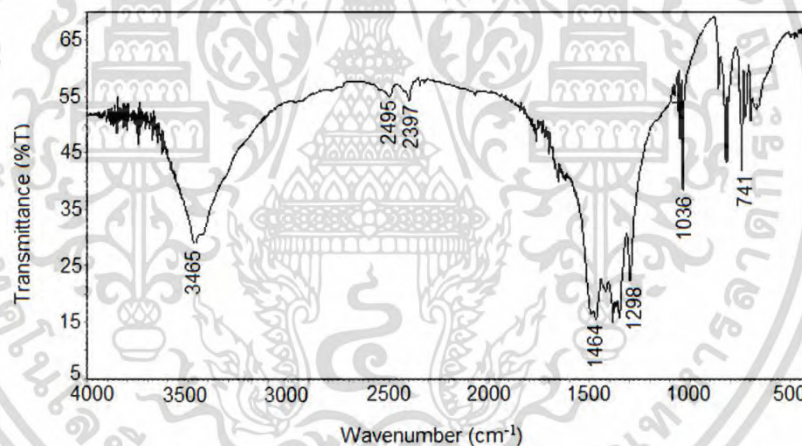


รูปที่ 3.7 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD [51]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5.2 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrophotometer; FT-IR)

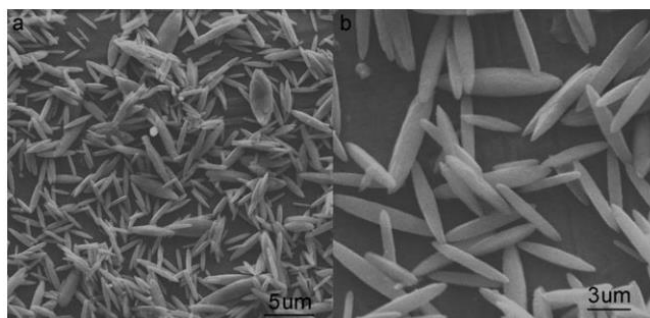
เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันหรือพันธะเคมีของสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการดูดกลืนแสงในช่วงรังสีอินฟราเรด ในช่วงเลขคลื่นระหว่าง 400-4000 เซนติเมตร-1 ซึ่งข้อมูลที่ได้แสดงถึงการสั่น (vibration) และการหมุน (rotation) ของพันธะระหว่างอะตอมคู่ใดคู่หนึ่งในรูปแบบต่าง ๆ ซึ่งเกิดจากการที่โมเลกุลเกิดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่มีความถี่เท่ากับค่าการสั่นของโมเลกุลของสารนั้น ๆ โดยสารแต่ละชนิดมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันออกไป ทำให้สามารถวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารตัวอย่างได้ [57] จากการประมวลผลด้วยระบบคอมพิวเตอร์โดยใช้สมการเชิงอนุพันธ์ที่เรียกว่า ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม (fourier transform) ซึ่งคำนวณพลังงานของแต่ละความยาวคลื่นและประมวลผลออกมาในรูปแบบสเปกตรัมอินฟราเรด [58] แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการส่องผ่านของแสง (transmittance; %T) และเลขคลื่น (wavenumber;  $\nu$ ) ตัวอย่างลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ดังแสดงในรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR [59]

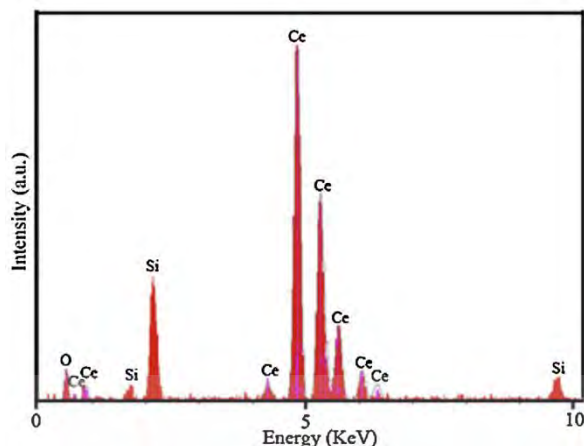
### 3.5.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคของวัสดุ [60] โดยอาศัยสัญญาณที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนและอะตอมของวัสดุในการสร้างภาพ 3 มิติ ดังแสดงในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM [61]

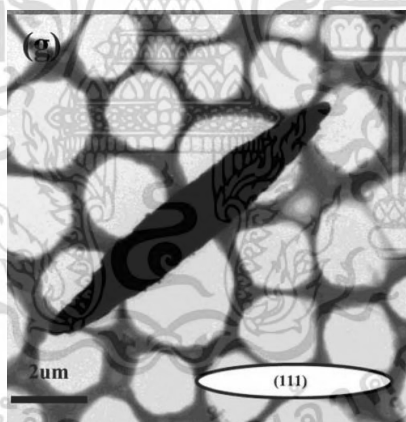
โดยลำอิเล็กตรอนจากปืนอิเล็กตรอน (electron gun) ถูกเร่งให้เคลื่อนที่ผ่านเลนส์รวมลำแสง (condenser lens) ซึ่งเป็นเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (magnetic lens) สามารถปรับขนาดลำอิเล็กตรอนให้ใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดให้ปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็ก จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสด้วยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ให้ตกลงบนพื้นผิววัสดุ โดยมีขดลวดเบี่ยงเบน (deflection coil) ทำหน้าที่เบี่ยงตำแหน่งของลำอิเล็กตรอนเพื่อให้ส่องกราดไปยังพื้นผิววัสดุบริเวณต่าง ๆ [62] ซึ่งถือเป็นอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) โดยถูกกราดลงบนพื้นผิววัสดุเกิดเป็นสัญญาณหลากหลายชนิดและสามารถจำแนกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ซึ่งหลุดจากอะตอมบนพื้นผิววัสดุ สัญญาณชนิดนี้แสดงลักษณะของพื้นผิววัสดุได้ดี สัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered electron) เป็นอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่เกิดอันตรกิริยากับนิวเคลียสแล้ววกกลับออกมาจากวัสดุ สัญญาณชนิดนี้มีประโยชน์ในการแยกความแตกต่างของธาตุองค์ประกอบในแต่ละบริเวณของภาพ และสัญญาณรังสีเอกซ์ประเภทเอกลักษณ์ (characteristic X-ray) เป็นสัญญาณที่เกิดต่อเนื่องหลังจากอิเล็กตรอนในออร์บิทัลของธาตุองค์ประกอบในวัสดุหลุดออก เนื่องจากการชนของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ซึ่งอิเล็กตรอนวงนอกจะตกลงมาแทนที่ช่องว่างในออร์บิทัล โดยปลดปล่อยพลังงานออกจากวัสดุในรูปแบบการคายรังสีเอกซ์ประเภทเอกลักษณ์ ซึ่งเครื่อง SEM ที่มีการติดตั้งอุปกรณ์วิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (electron dispersive X-ray spectrometer; EDS) สามารถตรวจวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิววัสดุตัวอย่างได้ทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ [63] ตัวอย่างข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมี ดังแสดงในรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS [64]

### 3.5.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopes; TEM)

เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคของวัสดุขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร โดยอาศัยสัญญาณที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนที่ทะลุและเลี้ยวเบนผ่านตัวอย่างในการสร้างภาพ 2 มิติ [65] ดังแสดงในรูปที่ 3.11



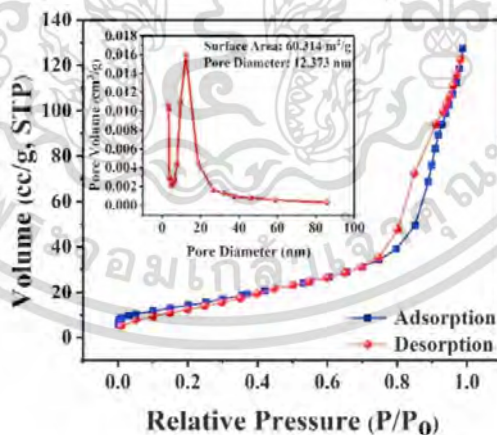
รูปที่ 3.11 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM [7]

แหล่งกำเนิดลำแสงอิเล็กตรอนที่ทำมาจากขดลวดทั้งสแตนเคลื่อนที่ไปตกระทบบนตัวอย่างที่มีลักษณะแบนและบาง (ระหว่าง 1-100 นาโนเมตร) เกิดปฏิกิริยาชนกันระหว่างอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปตกระทบกับอิเล็กตรอนและอะตอมของตัวอย่าง จากนั้นเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้น อิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างถูกปรับโฟกัสของภาพด้วยเลนส์ใกล้วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นทำการขยายภาพไปสู่จอร์รับและปรับโฟกัสของลำอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่สามารถปรากฏบนฉากเรืองแสงและเกิดการสร้างภาพขึ้น [66]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5.5 การตรวจสอบพื้นผิวและปริมาตรรูพรุน

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์พื้นผิวและความเป็นรูพรุนของตัวอย่าง โดยอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นผิวหรือรูพรุนด้วยไนโตรเจน [67] โดย Brunauer, Emmett และ Teller (Brunauer Emmett Teller; BET) ได้ศึกษาการดูดซับไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ พบว่าไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นผิวก่อน จากนั้นไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น โดยในการทดสอบใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่ตัวอย่าง ซึ่งทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิง (reference cell) ก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุตัวอย่าง เพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุ จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศ เพื่อให้ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่น หลังจากนั้นจึงบรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้ง 2 อยู่ในสภาวะอุณหภูมิต่ำ แล้วผ่านไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ทั้ง 2 โดยไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีตัวอย่างจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวอย่าง ทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ ( $P$ ) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีตัวอย่างความดันของไนโตรเจนจะคงที่ ( $P_0$ ) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผล คือ ค่าความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) และปริมาณของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ ( $W$ ) โดยเครื่องทำการประมวลผลจากการใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน [68] ตัวอย่างลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ดังแสดงในรูปที่ 3.12

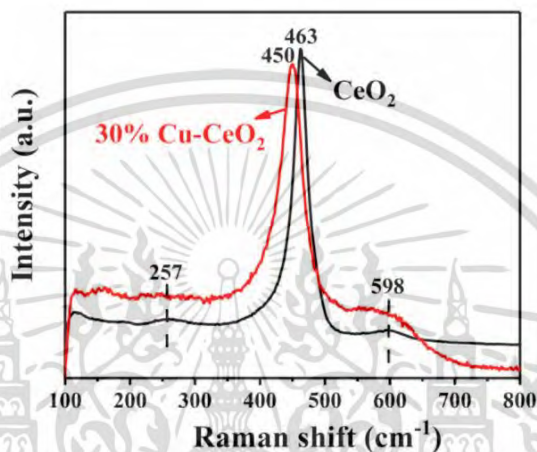


รูปที่ 3.12 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET [51]

### 3.5.6 การตรวจสอบความสมบูรณ์ของผลึกภายในโครงสร้างด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectrometer)

เป็นเครื่องมือที่เกี่ยวข้องกับการกระเจิง (scattered) ของรังสีที่เกิดขึ้นจากการที่แสงมีการเปลี่ยนแปลงของพลังงาน โดยอาศัยหลักการทางแสงที่เกิดจากการยิงลำแสงความเข้มสูงเข้าสู่ตัวกลาง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โปร่งใส ซึ่งมีลำแสงส่วนน้อยที่เกิดการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) ที่มีการกระเจิงแสงที่ความยาวคลื่นต่างออกไปเล็กน้อย เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (raman scattering) โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความเข้มของแสง (intensity) และการเลื่อนตำแหน่งของรามาน (raman shift) [69] ตัวอย่างลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน ดังแสดงในรูปที่ 3.13 โดยข้อมูลที่ได้บอกถึงความสมบูรณ์ของผลึกและปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจนภายในโครงสร้างของสารตัวอย่าง

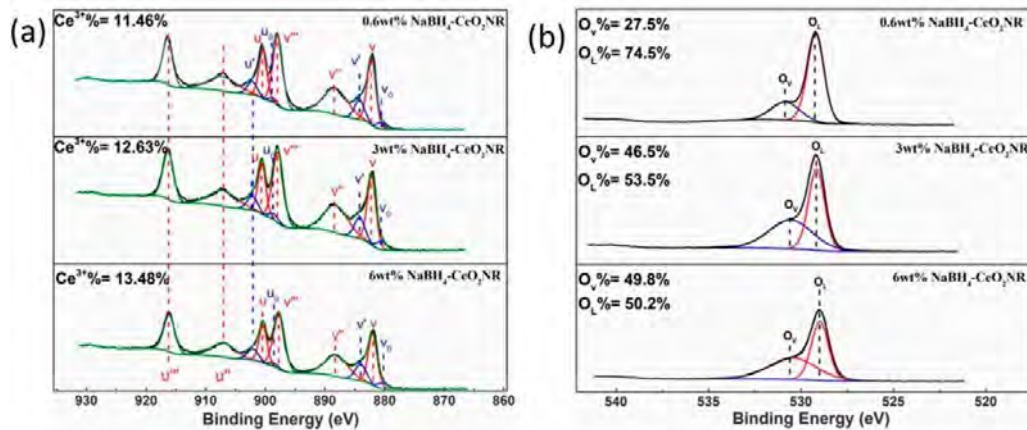


รูปที่ 3.13 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน [51]

### 3.5.7 การวิเคราะห์หาปริมาณ $Ce^{3+}$ และตำแหน่งว่างของออกซิเจนด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)

เป็นเครื่องมือตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ทางพื้นผิว โดยวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุตัวอย่างจากการตรวจวัดค่าพลังงานของอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยจากวัสดุตัวอย่างเมื่อได้รับพลังงานจากรังสีเอกซ์ เรียกว่า ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric effect) หากแสงที่ฉายมีค่าพลังงานสูงกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy; BE) ของอิเล็กตรอนในอะตอมที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่าง อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นให้หลุดออกจากอะตอมและพื้นผิวของวัสดุจากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาเรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) ซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกตรวจวัดค่าพลังงานจลน์ (Kinetic energy; KE) ค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่วัดได้มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน โดยเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ทั้งข้อมูลในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ได้แก่ ชนิดของธาตุ สภาวะทางเคมี (Chemical state) และปริมาณของธาตุองค์ประกอบในวัสดุตัวอย่าง [70] ตัวอย่างลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ดังแสดงในรูปที่ 3.14 โดยในการวิเคราะห์ใช้แหล่งกำเนิดแสงรังสีเอกซ์ชนิด  $MgK\alpha$  กระแสไฟฟ้า 20 มิลลิแอมป์ และแรงดันไฟฟ้า 10 กิโลโวลต์ จากนั้นวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียน (Gaussian distribution) ด้วยโปรแกรม MagicPolt

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

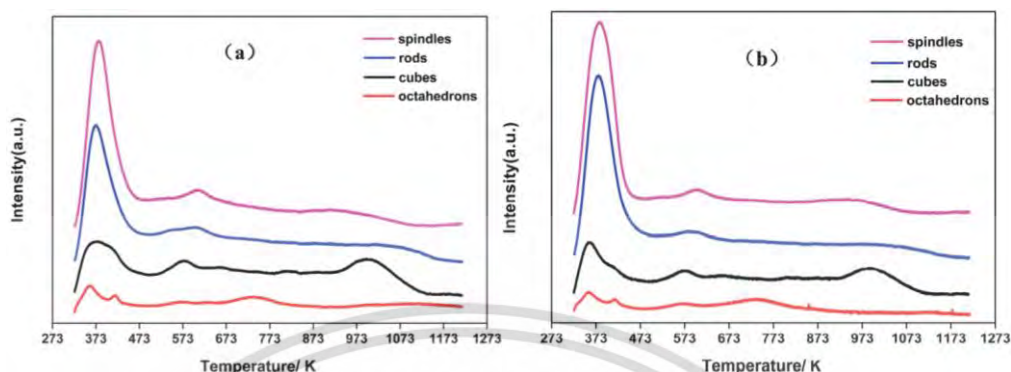


รูปที่ 3.14 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS (a) Ce3d และ (b) O1s [8]

### 3.5.8 การตรวจสอบตำแหน่งว่องไวกรดและเบสด้วยเครื่องโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (temperature-programmed desorption; TPD)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เพื่อทดสอบการคายซับ โดยอาศัยการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ซึ่งเป็นแก๊สและตัวดูดซับ (adsorbent) ซึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยา หากตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งว่องไว (active sites) เป็นตำแหน่งกรด สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับจะมีสมบัติเป็นเบส เช่น แอมโมเนีย (โดยปกติใช้แอมโมเนียความเข้มข้นร้อยละ 5-10 ในแก๊สฮีเลียม) และเรียกว่า เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับแอมโมเนีย (ammonia temperature-programmed desorption; NH<sub>3</sub>-TPD) ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งว่องไวเป็นตำแหน่งเบส สารที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับจะมีสมบัติเป็นกรด เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ (โดยปกติใช้คาร์บอนไดออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 1-5 ในแก๊สฮีเลียม) และเรียกว่า เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide temperature-programmed desorption; CO<sub>2</sub>-TPD) พื้นที่ใต้กราฟที่แสดงการคายซับแสดงถึงปริมาณของตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่เกิดการคายซับแสดงถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกให้ความร้อนจากนั้นทำให้เย็นลงภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อยและผ่านแก๊สที่มีส่วนผสมของตัวถูกดูดซับไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาจนเกิดการอิมตัว จากนั้นเปลี่ยนแก๊สที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแก๊สเฉื่อย เพื่อกำจัดตัวถูกดูดซับในส่วนที่มากเกินไปให้เหลือเฉพาะแก๊สที่เกิดอันตรกิริยาที่อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับและเพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ต้องการเพื่อศึกษาการคายซับ (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10-20 องศาเซลเซียสต่อนาที) โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิดการนำความร้อนหรือเครื่องตรวจวัดชนิดแมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer; MS) ข้อมูลที่ได้แสดงปริมาณและความแรงของตำแหน่งว่องไวกรดและเบสที่เกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวหรือในรูพรุนของตัวอย่างที่อุณหภูมิต่าง ๆ [71] ตัวอย่างลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH<sub>3</sub> และ CO<sub>2</sub>-TPD ดังแสดงในรูปที่ 3.15 ในการศึกษาครั้งนี้ใช้อุณหภูมิ 50

องศาเซลเซียสในการผ่านแก๊สแอมโมเนียและคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นเปลี่ยนเป็นแก๊สอาร์กอน (argon; Ar) ภายใต้อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 3.15 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค (a)  $\text{NH}_3$  และ (b)  $\text{CO}_2$ -TPD [7]

### 3.5.9 การตรวจสอบชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (gas chromatograph; GC)

เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับการแยกสารผสม โดยอาศัยหลักการของความแตกต่างระหว่างการกระจายตัวของสาร 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคอยู่กับที่ (stationary phase) ซึ่งเป็นของเหลวหรือของแข็ง และวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) ซึ่งเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน (nitrogen;  $\text{N}_2$ ) ฮีเลียม (helium; He) หรืออาร์กอน (argon; Ar) โดยสารที่ต้องการแยกวิเคราะห์ควรมีจุดเดือดที่ต่ำและสามารถระเหยกลายเป็นไอได้ภายใต้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยมีหลักการทำงาน คือ ตัวอย่างถูกนำเข้าสู่เครื่อง GC โดยการฉีด (inject) จากนั้นแก๊สพา (carrier gas) ทำหน้าที่เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ในการพาตัวอย่างเคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์ (column) ซึ่งมีเฟสคงที่เคลือบอยู่บนของแข็งรองรับ (solid support) หรือเคลือบอยู่ในท่อ โดยสารแต่ละชนิดในตัวอย่่างจะมีสภาพขั้วที่ต่างกัน หากสารชนิดใดมีสภาพขั้วต่างกับวัฏภาคคงที่มาก ส่งผลให้สารชนิดนั้นเคลื่อนที่ไปบริเวณเครื่องตรวจวัดก่อน ดังนั้นการที่สารมีสภาพขั้วที่ต่างกัน ส่งผลให้สามารถแยกสารแต่ละชนิดออกจากกันได้ โดยเครื่องตรวจวัดที่นิยมใช้ คือ เครื่องตรวจวัดชนิดเฟลมไอออนเซชัน เนื่องจากมีความไวสูงและเหมาะสำหรับการตรวจวัดสารอินทรีย์เนื่องจากความแรงของสัญญาณที่ได้จะเพิ่มขึ้นตามจำนวนอะตอมคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น [69] โดยข้อมูลที่ได้สามารถบอกองค์ประกอบและปริมาณของสารภายในตัวอย่างได้

## บทที่ 4

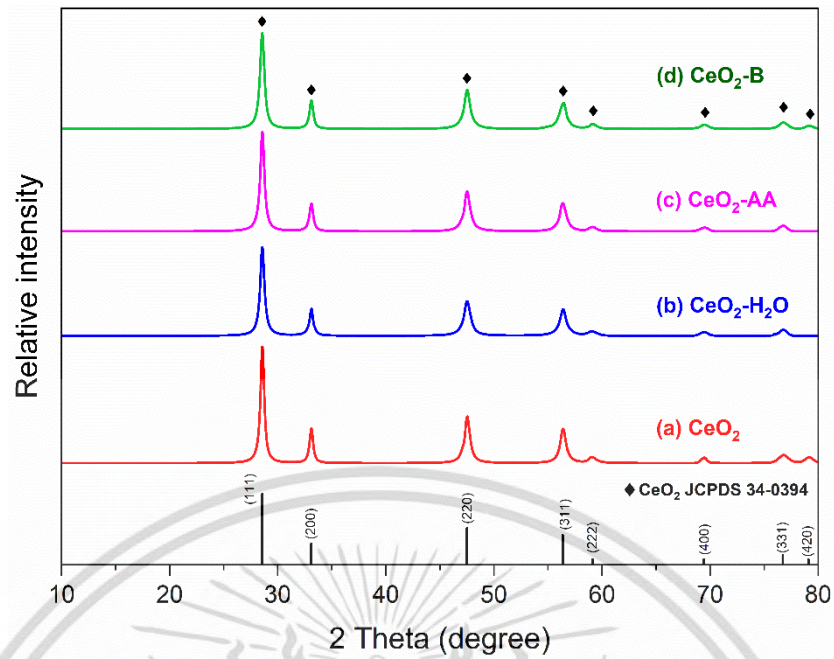
### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

เนื้อหาในบทนี้กล่าวถึงผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงกระสวย ด้วยวิธีการตกตะกอน และการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกักเซาะด้วย สารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ และการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่มร่วมกับการผ่าน คลื่นอัลตราโซนิคความเข้มสูง เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไบเมทัลคาร์บอนेटโดยตรงจาก คาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล

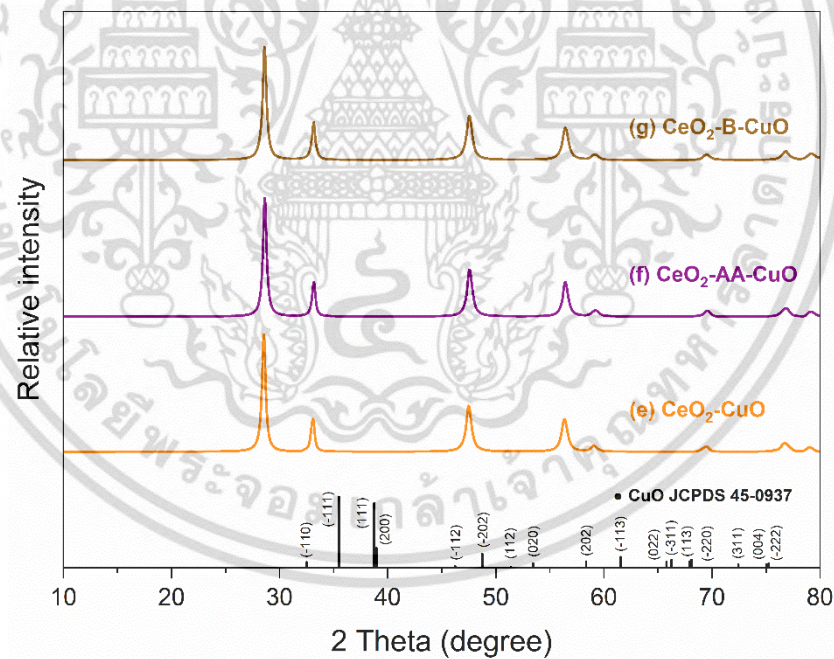
#### 4.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ก่อนปรับปรุงพื้นผิว ( $\text{CeO}_2$ ) ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยน้ำปราศจาก ไอออน ( $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิก ( $\text{CeO}_2\text{-AA}$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{CeO}_2\text{-B}$ ) แสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวโดยการกักเซาะด้วย สารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์มีพีคเอกลักษณ์เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ 28.55, 33.08, 47.48 และ 56.33 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบผลึก (111), (200), (220) และ (311) ตามลำดับ โดยมีความ สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของข้อมูลมาตรฐานซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ , JCPDS 00-034-0394, space group  $Fm\bar{3}m$  (225)) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์ (cubic fluorite) [7, 51] รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย การเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ ) ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิว สองขั้นตอน คือ กรดแอสคอร์บิกตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$ ) และ โซเดียมโบโรไฮไดรด์ตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$ ) แสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวทั้ง 3 ชนิดที่กล่าวไปข้างต้นมีพีค เอกลักษณ์เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ 28.55, 33.08, 47.48 และ 56.33 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบน ของระนาบผลึก (111), (200), (220) และ (311) ตามลำดับ โดยมีความสอดคล้องกับรูปแบบการ เลี้ยวเบนของข้อมูลมาตรฐานซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ , JCPDS 00-034-0394, space group  $Fm\bar{3}m$  (225)) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์ [7, 51] และไม่พบพีคการเลี้ยวเบนที่แสดงถึงการ แยกวัฏภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีความเป็นผลึกที่ดี และการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ โดยการกักเซาะผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิก โซเดียมโบโรไฮไดรด์ และ/หรือ การเติม โลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่มร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคความเข้มสูงไม่ส่งผลต่อ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของนาโนซีเรียมออกไซด์ จากการคำนวณหาขนาดของหน่วยเซลล์ (lattice parameter) โดยใช้สมการของแบรกก์ (Bragg equation) และขนาดผลึก (crystallite size) โดยใช้สมการสเซอร์เรอร์ (Debye Scherrer) ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวตามสมการที่ 3.1 และ 3.2 ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.3 พบว่าขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวมีค่า  $5.4165 \pm 0.0022$  อังสตรอม และตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวมีค่าอยู่ระหว่าง  $5.4109 \pm 0.0025$  ถึง  $5.4152 \pm 0.0040$  อังสตรอม จากผลที่ได้พบว่าขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทุกตัวมีค่าใกล้เคียงกับขนาดของหน่วยเซลล์ของซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์ที่รายงานไว้ใน JCPDS 00-034-0394 ที่  $5.4113$  อังสตรอม และจากการคำนวณขนาดผลึกพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวมีค่า  $19.36 \pm 3.28$  นาโนเมตร ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวพบแนวโน้มของขนาดผลึกที่ลดลงในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวเพียงหนึ่งขั้นตอนที่มีค่าอยู่ระหว่าง  $16.81 \pm 3.62$  ถึง  $19.07 \pm 3.81$  นาโนเมตร ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวสองขั้นตอนมีแนวโน้มของขนาดผลึกที่เพิ่มขึ้นอยู่ระหว่าง  $19.56 \pm 4.96$  ถึง  $20.63 \pm 3.70$  นาโนเมตร ซึ่งแสดงให้เห็นถึงแนวโน้มของขนาดผลึกที่ลดลงและเพิ่มขึ้นหลังปรับปรุงพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวที่มีแนวโน้มของขนาดผลึกที่ลดลงเกี่ยวข้องกับการเกิดความบกพร่องบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการชนกันของอนุภาคจากการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงในระหว่างการปรับปรุงพื้นผิว [72-76] ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวสองขั้นตอน ( $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$  และ  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$ ) ที่มีขนาดผลึกเพิ่มสูงขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว เป็นผลมาจากการที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ถูกปรับปรุงพื้นผิวในขั้นแรกโดยการกัดเซาะผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกและโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ซึ่งสร้างความบกพร่องบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยเพิ่มการยึดเกาะของคอปเปอร์ออกไซด์บนพื้นผิวได้ดียิ่งขึ้น ส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวสองขั้นตอนมีขนาดผลึกที่เพิ่มสูงขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว [8, 49]



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a)  $\text{CeO}_2$ , (b)  $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{CeO}_2\text{-AA}$  และ (d)  $\text{CeO}_2\text{-B}$

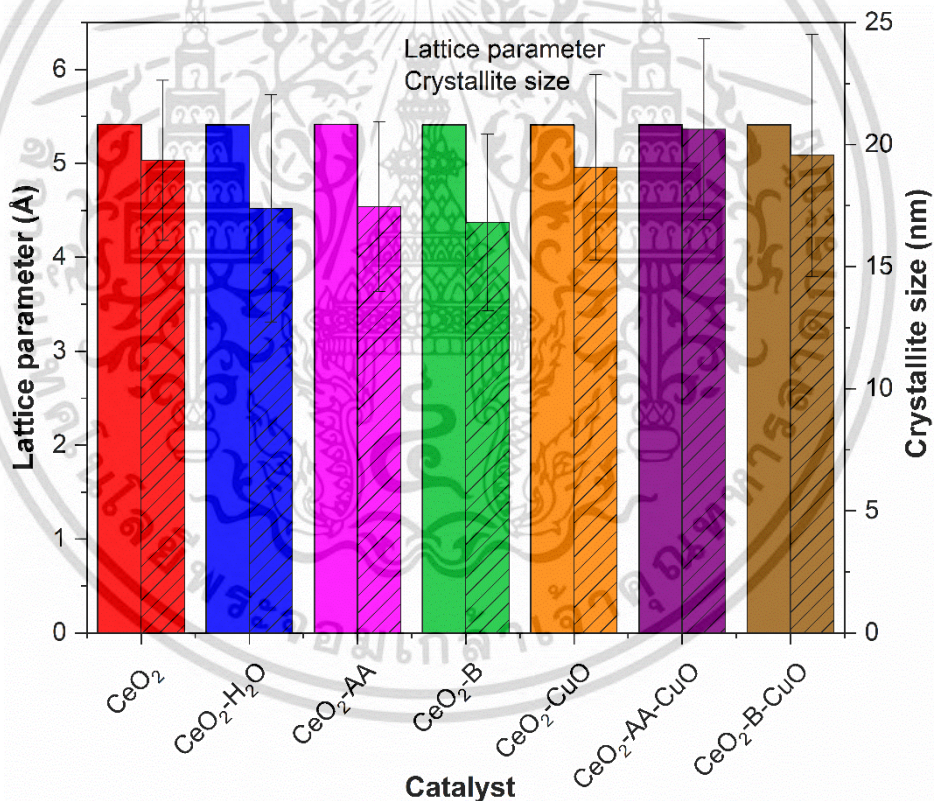


รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (e)  $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ , (f)  $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$  และ (g)  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ขนาดของหน่วยเซลล์และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว

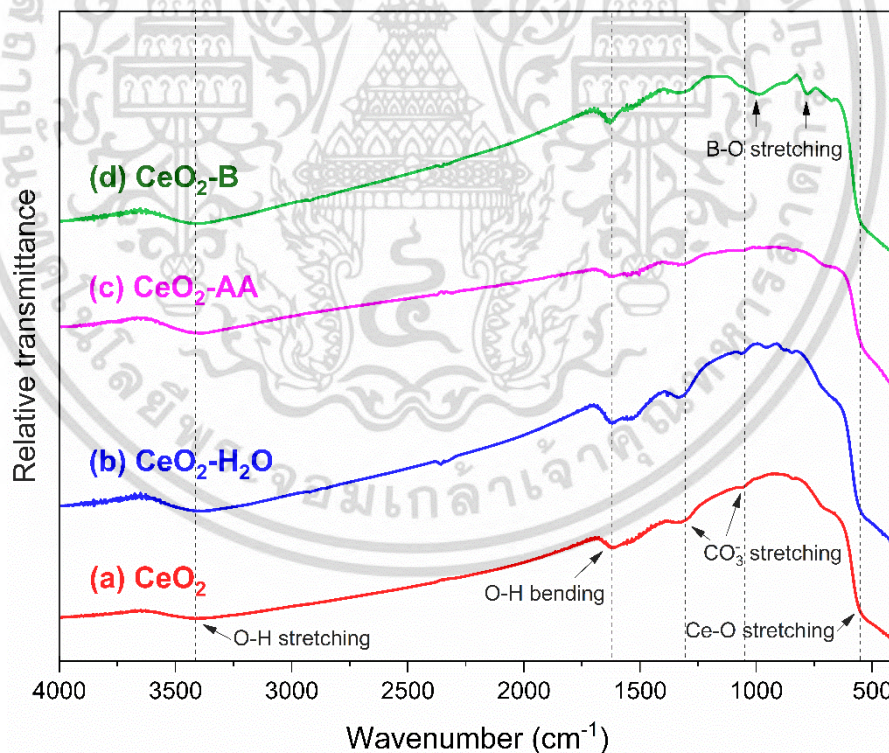
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดของหน่วยเซลล์ (อังสตรอม)	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)
CeO <sub>2</sub>	5.4165 ± 0.0022	19.36 ± 3.28
CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	5.4121 ± 0.0030	17.39 ± 4.66
CeO <sub>2</sub> -AA	5.4152 ± 0.0040	17.46 ± 3.48
CeO <sub>2</sub> -B	5.4113 ± 0.0048	16.81 ± 3.62
CeO <sub>2</sub> -CuO	5.4109 ± 0.0025	19.07 ± 3.81
CeO <sub>2</sub> -AA-CuO	5.4118 ± 0.0034	20.63 ± 3.70
CeO <sub>2</sub> -B-CuO	5.4118 ± 0.0036	19.56 ± 4.96



รูปที่ 4.3 ขนาดของหน่วยเซลล์และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว

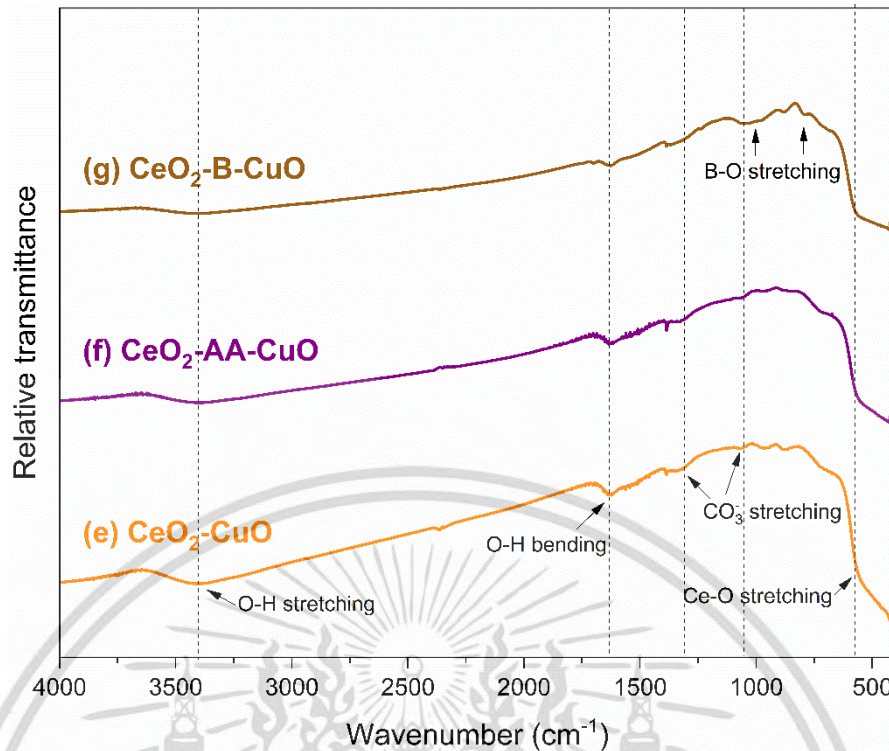
อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวในช่วง 400-4000 เซนติเมตร<sup>-1</sup> แสดงในรูปที่ 4.4 และ 4.5 พบว่าสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้แสดงแถบการดูดกลืนคลื่นแสงที่แสดงลักษณะเฉพาะของการสั่นแบบยืดหด เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(stretching) ของพันธะ Ce-O ที่  $565 \text{ cm}^{-1}$  [77] แถบเชิงซ้อนที่บริเวณเลขคลื่นประมาณ  $1300$  และ  $1050 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสัมพันธ์กับการดูดซับคาร์บอเนต ( $\text{CO}_3^-$ ) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [59, 78, 79] ซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการเตรียมและการเก็บ อีกทั้งยังพบการสั่นแบบยืดหดของหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ที่เลขคลื่น  $3400 \text{ cm}^{-1}$  และการสั่นแบบงอ (bending) ของพันธะ O-H ที่เลขคลื่น  $1630 \text{ cm}^{-1}$  [77, 80-82] จากการศึกษาพบว่าความเข้มข้นของการดูดกลืนคลื่นแสงที่มีความสัมพันธ์กับหมู่ฟังก์ชัน  $\text{CO}_3^-$  และ O-H ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ปรับปรุงพื้นผิว โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของ  $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$  มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว เนื่องจากการเพิ่มจำนวนของตำแหน่งว่องไวบนพื้นผิว (surface-active sites) จากการเกิดตำหนิหลังจากการปรับปรุงพื้นผิวภายใต้การผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-B}$  และ  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$  พบแถบการดูดกลืนคลื่นแสงของการสั่นแบบยัดอสมมาตรและสมมาตร (asymmetric และ symmetric stretching) ของพันธะ B-O ที่เลขคลื่น  $988$  และ  $798 \text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ [83-85] ซึ่งบ่งบอกถึงการมีอยู่ของสารประกอบโบรอนและออกซิเจน ในตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการปรับปรุงพื้นผิวโดยการกัดเซาะด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์



รูปที่ 4.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา (a)  $\text{CeO}_2$ , (b)  $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{CeO}_2\text{-AA}$  และ (d)  $\text{CeO}_2\text{-B}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา (e)  $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ , (f)  $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$  และ (g)  $\text{CeO}_2\text{-B-Cu}$

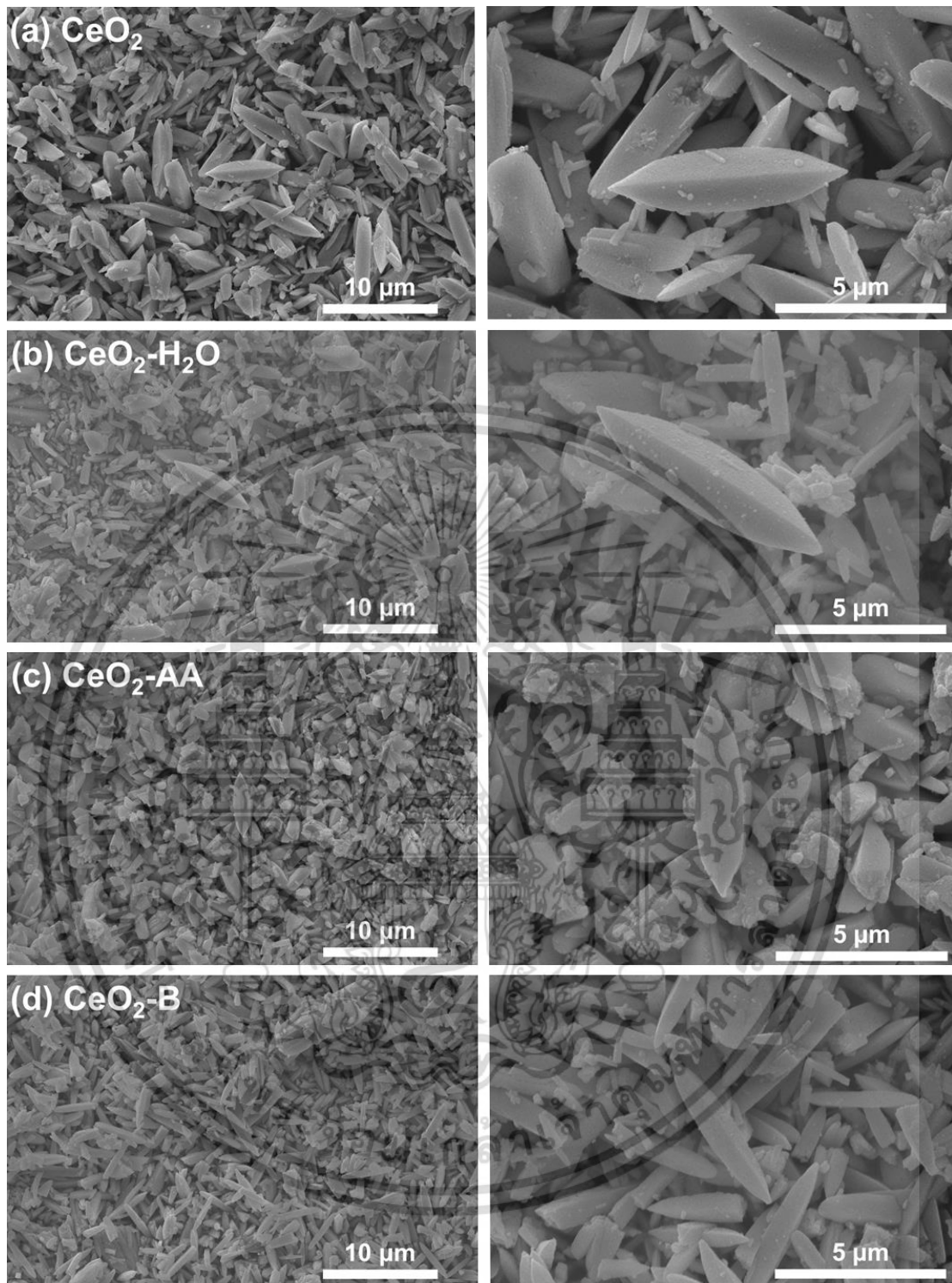
จากนั้นได้ทำการศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยเทคนิค SEM และ TEM ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.6-4.10 จากภาพถ่าย SEM พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนมีรูปทรงกระสวย (spindle) เป็นส่วนใหญ่ และยังสามารถพบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปทรงกระสวยที่ไม่สมบูรณ์ ทรงแท่ง (rod) และรูปทรงกระสวย 2 แท่ง ที่ตัดกันในลักษณะตัวเอกซ์ (x-shape) อีกด้วย เมื่อทำการวัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวรูปทรงกระสวย ผลดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่ามีขนาดความกว้างและความยาวเฉลี่ยอยู่ที่  $1.38 \pm 0.42$  และ  $5.53 \pm 1.42$  ไมโครเมตร ตามลำดับ และจากภาพถ่าย TEM พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวมีรูปทรงกระสวยที่สมบูรณ์อีกทั้งพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างมีความสมบูรณ์ ไม่พบความบกพร่องหรือรูพรุนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นทำการศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยการกักเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์และการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่มร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคความเข้มสูง จากภาพถ่าย SEM พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปทรงเป็นกระสวยที่ไม่สมบูรณ์มากยิ่งขึ้นและพบการแตกหักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปทรงแตกต่างกันออกไป จากการศึกษาภาพถ่าย TEM พบว่ารูปทรงของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวมีลักษณะที่เป็นกระสวยและรูปตัวเอกซ์ที่ใกล้เคียงกับก่อนการปรับปรุงพื้นผิว จากการศึกษาขนาดอนุภาคในภาพถ่าย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SEM โดยใช้โปรแกรม ImageJ ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดความกว้างและความยาวเฉลี่ยของขนาดอนุภาคที่มีแนวโน้มลดลงหลังปรับปรุงพื้นผิว ซึ่งผลที่เกิดขึ้นเนื่องจากการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง ทำให้เกิดการชนกันของอนุภาคที่เกิดจากปรากฏการณ์อคูสติกคาวิตีชัน (acoustic cavitation) ประกอบด้วยการเกิดฟองอากาศ (creation) ที่อาศัยพลังงานเสียงความเข้มสูงที่สามารถสลายพันธะเคมีของสารละลายให้แตกออกจากกันเป็นอนุพันธ์ของไอออนบวกและไอออนลบ โดยอนุพันธ์เหล่านี้ช่วยเร่งในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ [44] นอกจากนี้ผลของกระบวนการโซโนเคมีก่อให้เกิดเจ็ตสตรีม (jet stream) ทำให้เกิดไมโครเจ็ต (microjet) ที่ทำให้เกิดการชนกันและแตกออกของอนุภาคและส่งผลให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยหลังปรับปรุงพื้นผิวลดลง [45]



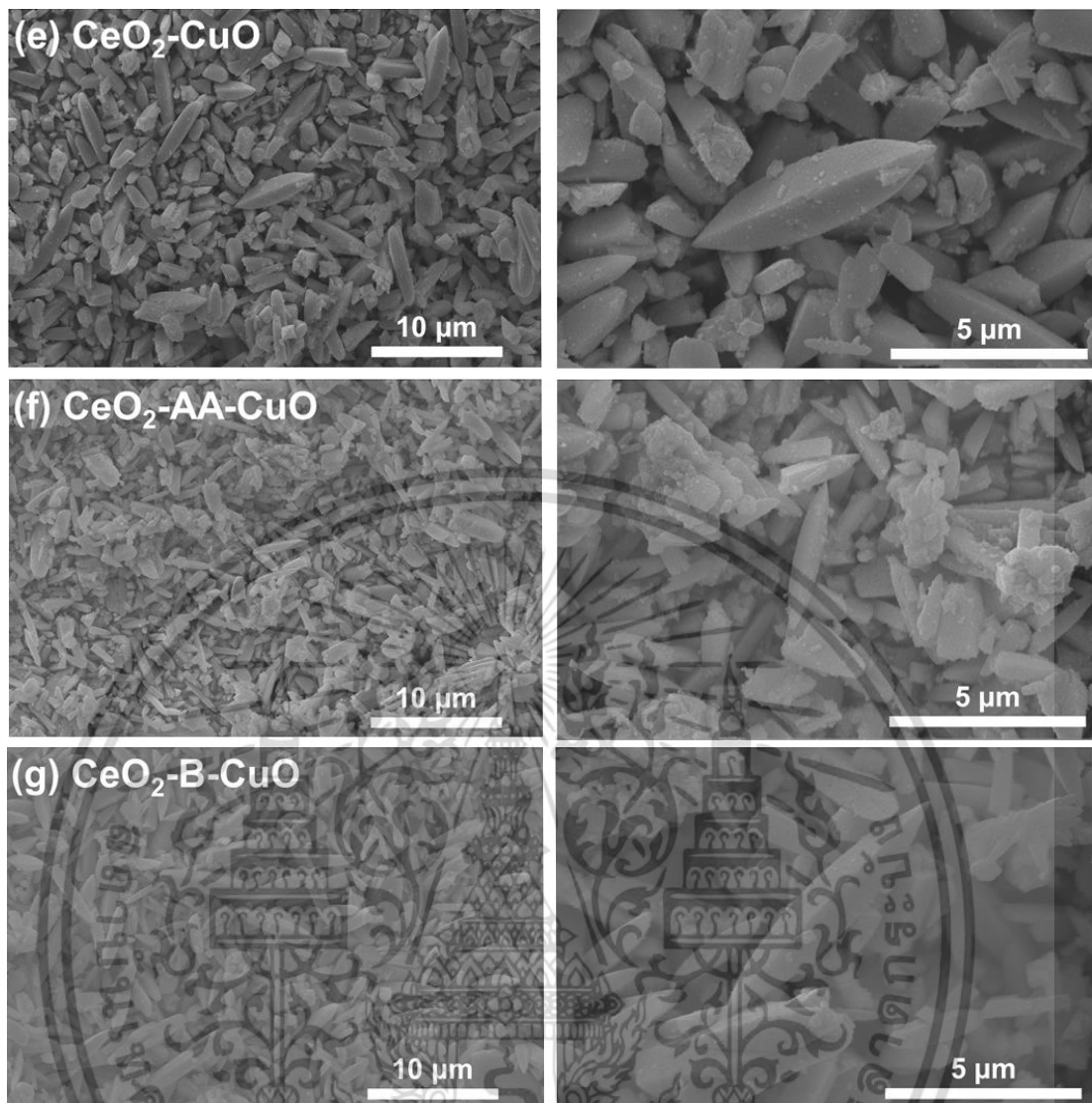
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 10,000 (ซ้าย) และ 30,000 เท่า (ขวา) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

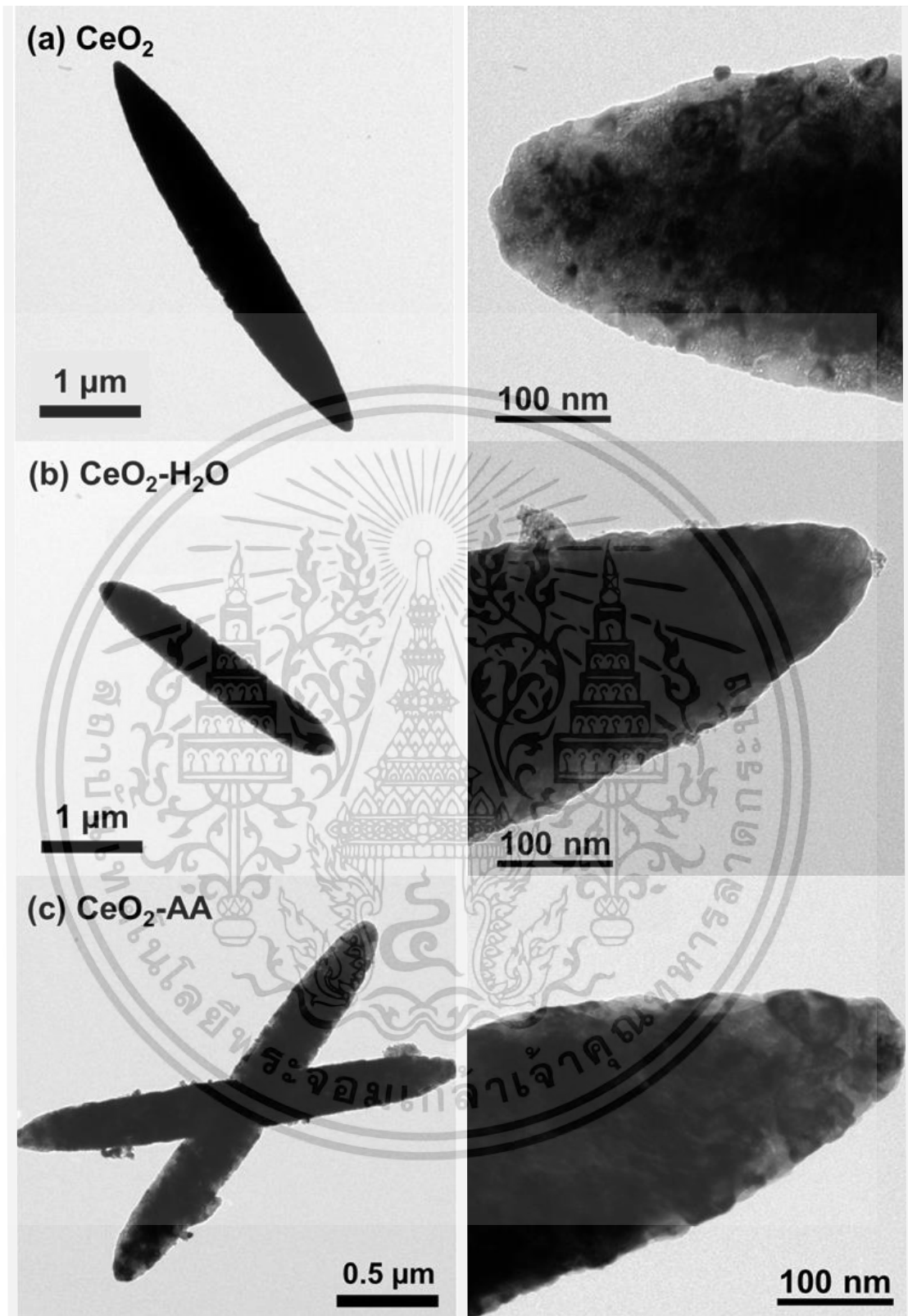
(a)  $\text{CeO}_2$ , (b)  $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{CeO}_2\text{-AA}$  และ (d)  $\text{CeO}_2\text{-B}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



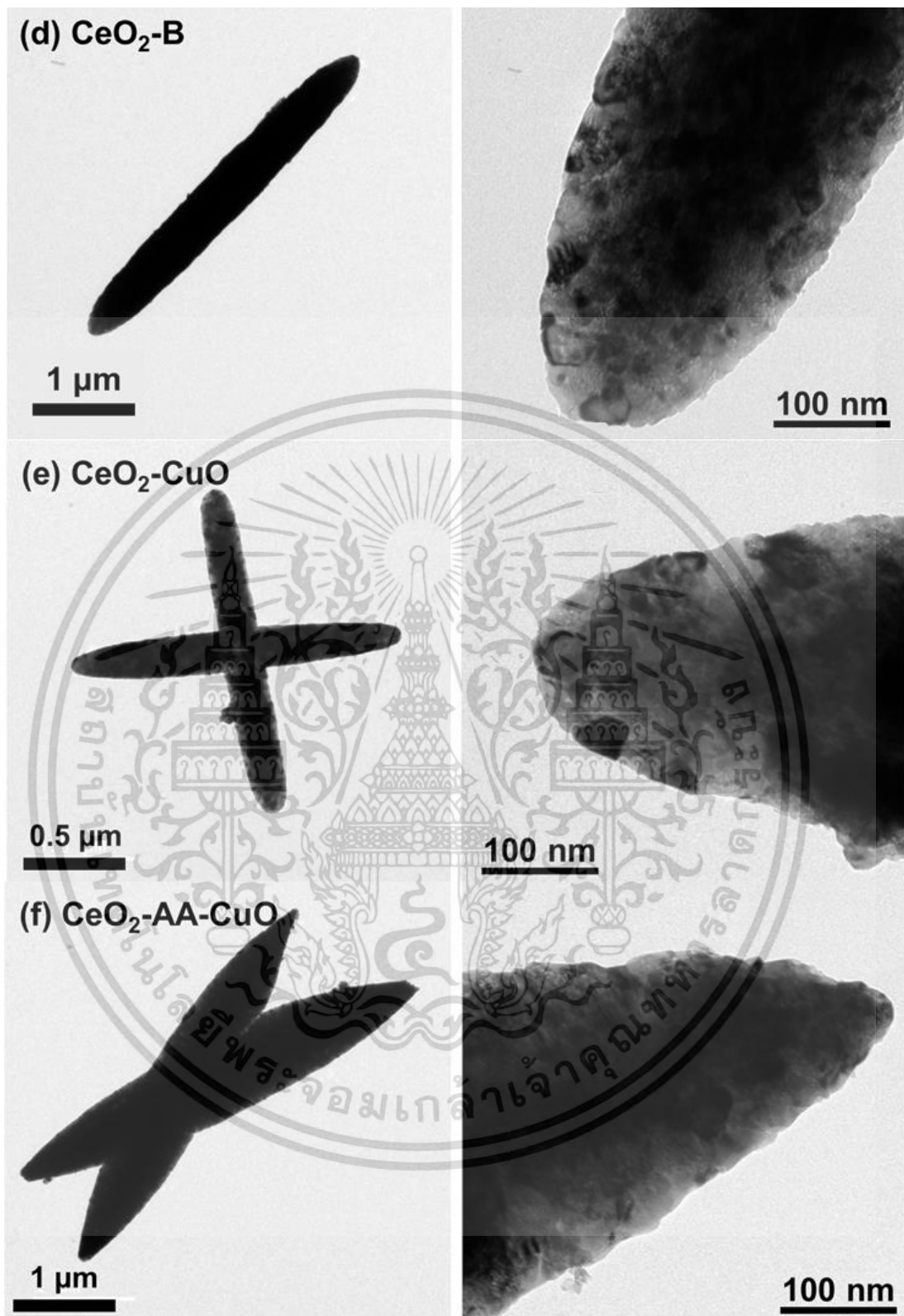
รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 10,000 (ซ้าย) และ 30,000 เท่า (ขวา) ของตัวเร่งปฏิกิริยา (e) CeO<sub>2</sub>-CuO, (f) CeO<sub>2</sub>-AA-CuO และ (g) CeO<sub>2</sub>-B-CuO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย TEM ที่กำลังขยายต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา (a)  $\text{CeO}_2$ , (b)  $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$  และ (c)  $\text{CeO}_2\text{-AA}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย TEM ที่กำลังขยายต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา (d)  $\text{CeO}_2\text{-B}$ , (e)  $\text{CeO}_2\text{-CuO}$  และ (f)  $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

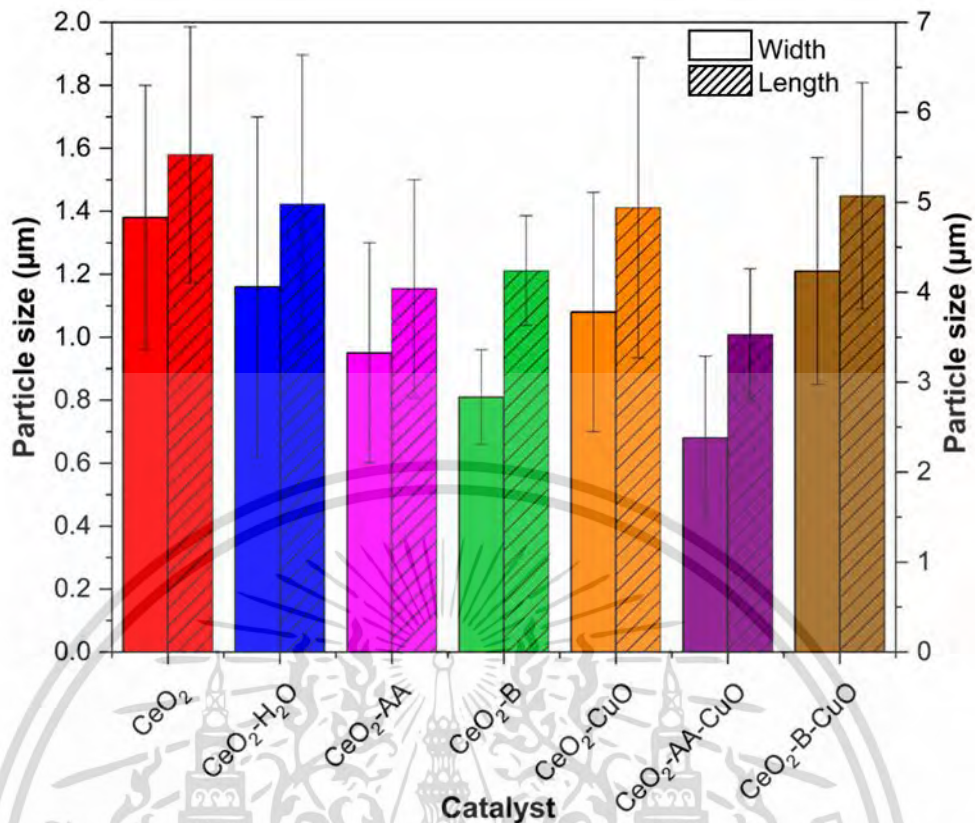


รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย TEM ที่กำลังขยายต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา (g)  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$

ตารางที่ 4.2 ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นที่ผิว

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาด (ไมโครเมตร)		พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)
	กว้าง	ยาว	
$\text{CeO}_2$	$1.38 \pm 0.42$	$5.53 \pm 1.42$	65.56
$\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$	$1.16 \pm 0.54$	$4.98 \pm 1.66$	75.21
$\text{CeO}_2\text{-AA}$	$0.95 \pm 0.35$	$4.04 \pm 1.21$	52.30
$\text{CeO}_2\text{-B}$	$0.81 \pm 0.15$	$4.24 \pm 0.61$	70.17
$\text{CeO}_2\text{-CuO}$	$1.08 \pm 0.38$	$4.94 \pm 1.67$	79.32
$\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$	$0.68 \pm 0.26$	$3.53 \pm 0.73$	77.41
$\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$	$1.21 \pm 0.36$	$5.07 \pm 1.26$	50.50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 ขนาดความกว้างและความยาวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว

การศึกษาธาตุองค์ประกอบและการกระจายตัวของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยเทคนิค energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) สเปกตรัมและแผนภาพการกระจายตัวของธาตุในรูปที่ 4.12-4.18 และตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวเทียบกับซีเรียมออกไซด์ตามค่าทางทฤษฎีในหน่วยร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละโดยอะตอม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวประกอบด้วยธาตุซีเรียม (cerium; Ce) ในปริมาณร้อยละ 81.35 และ 33.24 ตามลำดับ และพบธาตุออกซิเจน (oxygen; O) ในปริมาณร้อยละ 18.65 และ 66.76 ตามลำดับ ซึ่งปริมาณที่ตรวจพบใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีดังแสดงในตารางที่ 4.3 เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ที่พบธาตุซีเรียมในปริมาณร้อยละ 81.07 และ 32.84 โดยน้ำหนักและโดยอะตอมตามลำดับ และธาตุออกซิเจนในปริมาณร้อยละ 18.93 และ 67.16 โดยน้ำหนักและโดยอะตอม ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub>-AA ที่พบธาตุซีเรียมในปริมาณร้อยละ 80.92 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 32.63 โดยอะตอม และธาตุออกซิเจนในปริมาณร้อยละ 19.08 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 67.37 โดยอะตอม ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub>-B สามารถตรวจพบธาตุโบรอน (boron; B) ที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณร้อยละ 5.34 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 19.29 โดยอะตอม และตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub>-CuO สามารถตรวจพบธาตุ

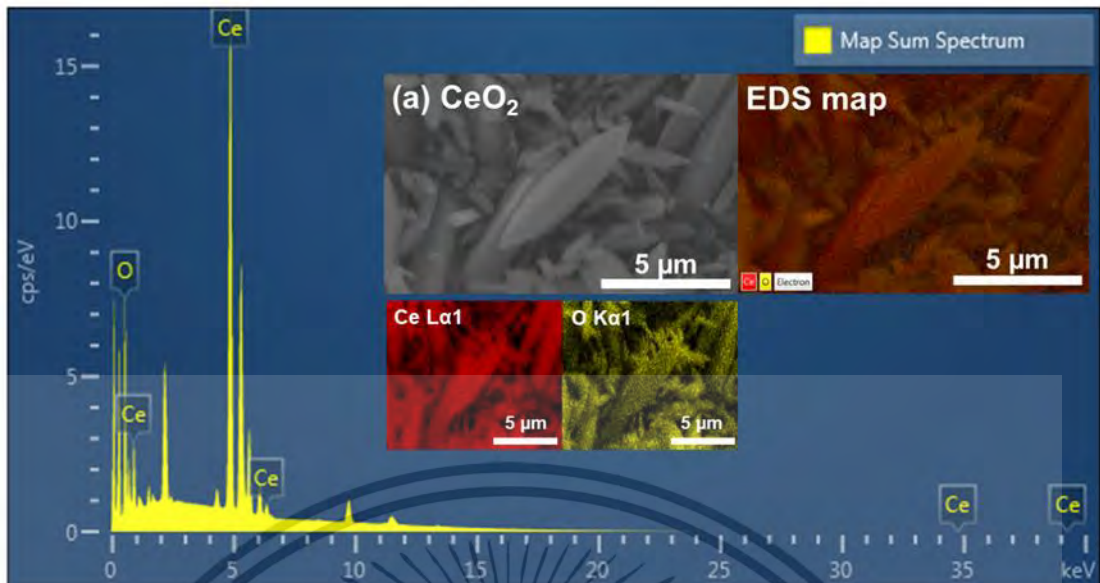
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทองแดง (copper; Cu) ในปริมาณร้อยละ 0.26 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 0.26 โดยอะตอม ที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวของ  $\text{CeO}_2$  ในกรณีตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$  พบเพียงธาตุทองแดง ปริมาณร้อยละ 0.11 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 0.11 โดยอะตอม ส่วนในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$  สามารถตรวจพบทั้งโบรอนและทองแดงในองค์ประกอบปริมาณร้อยละ 3.78 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 15.62 โดยอะตอม ร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 0.18 โดยอะตอม ตามลำดับ โดยปริมาณทองแดงที่ตรวจพบมีปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 5 อันเนื่องมาจากในขั้นตอนการปรับปรุงพื้นผิวหลังกระบวนการเปียกชุ่มมีการล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ก่อนการนำไปเผาด้วยน้ำกลั่นทำให้เกิดการหลุดของทองแดงได้ ซึ่งเมื่อพิจารณาจากกระบวนการสังเคราะห์  $\text{CeO}_2\text{-B-Cu}$  ที่มีการเผาที่สภาวะอากาศที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์และคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต มีความเป็นไปได้ที่สารประกอบโบรอนและทองแดงจะอยู่ในรูปผลึกนาโน (nanocrystalline) ของไดโบรอนไตรออกไซด์ (diboron thioxide;  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) และคอปเปอร์(II)-ออกไซด์ (copper dioxide;  $\text{CuO}$ ) ที่เกิดเป็นวัสดุผสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์

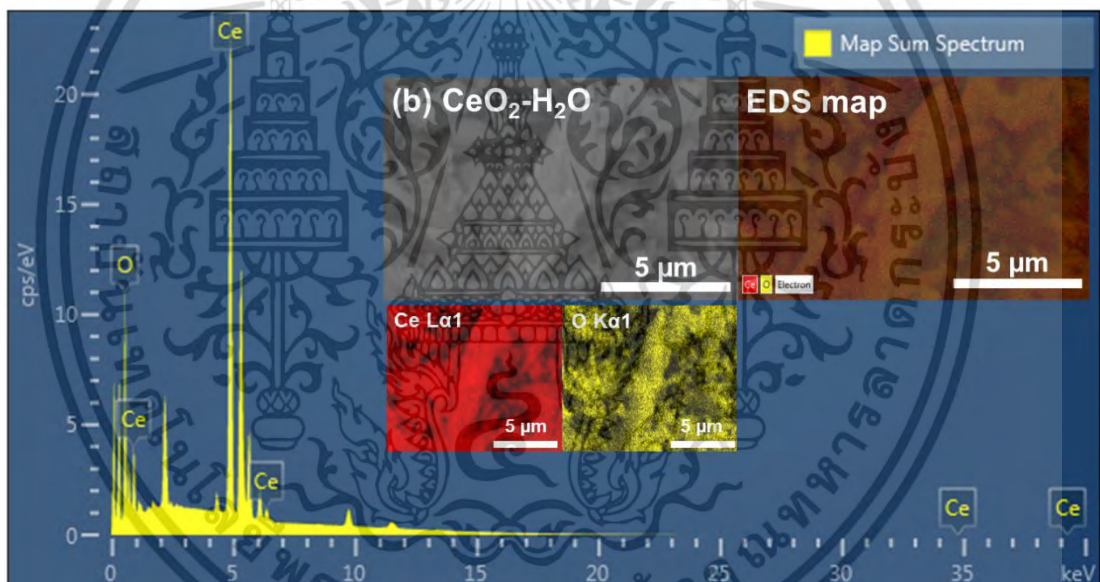
ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ธาตุองค์ประกอบ							
	ร้อยละโดยน้ำหนัก				ร้อยละโดยอะตอม			
	Ce	O	B	Cu	Ce	O	B	Cu
$\text{CeO}_2$ (ทฤษฎี)	81.41	18.59			33.33	66.67		
$\text{CeO}_2$	81.35	18.65			33.24	66.76		
$\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$	81.07	18.93			32.84	67.16		
$\text{CeO}_2\text{-AA}$	80.92	19.08			32.63	67.37		
$\text{CeO}_2\text{-B}$	69.51	25.15	5.34		19.36	61.35	19.29	
$\text{CeO}_2\text{-CuO}$	83.87	15.87		0.26	37.53	62.21		0.26
$\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$	86.03	13.86		0.11	41.43	58.46		0.11
$\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$	74.39	21.58	3.78	0.25	23.79	60.41	15.62	0.18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

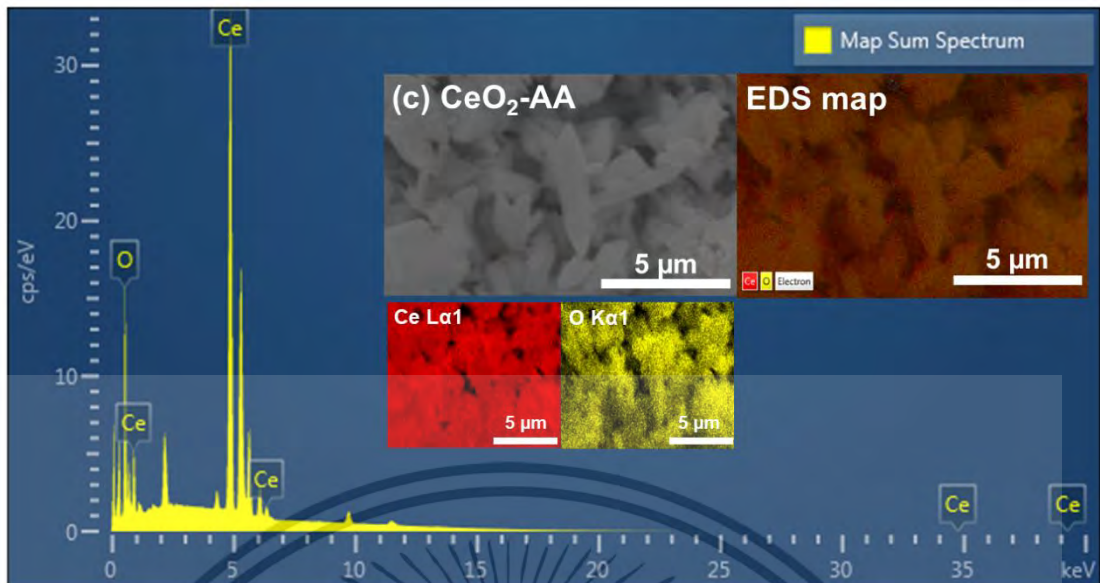


รูปที่ 4.12 EDS สเปกตรัม ภาพถ่าย SEM และภาพองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$

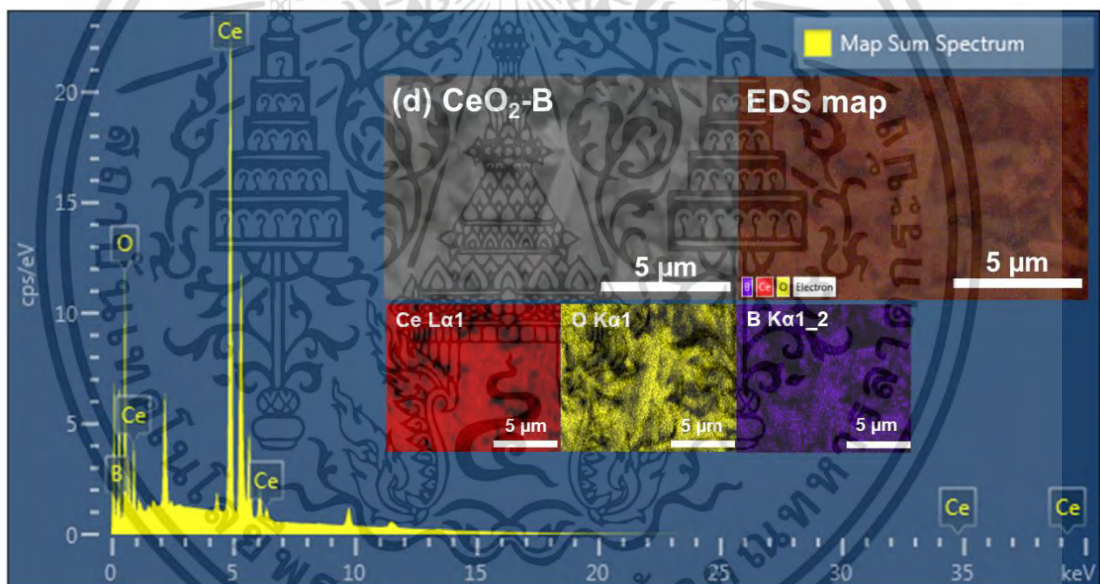


รูปที่ 4.13 EDS สเปกตรัม ภาพถ่าย SEM และภาพองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

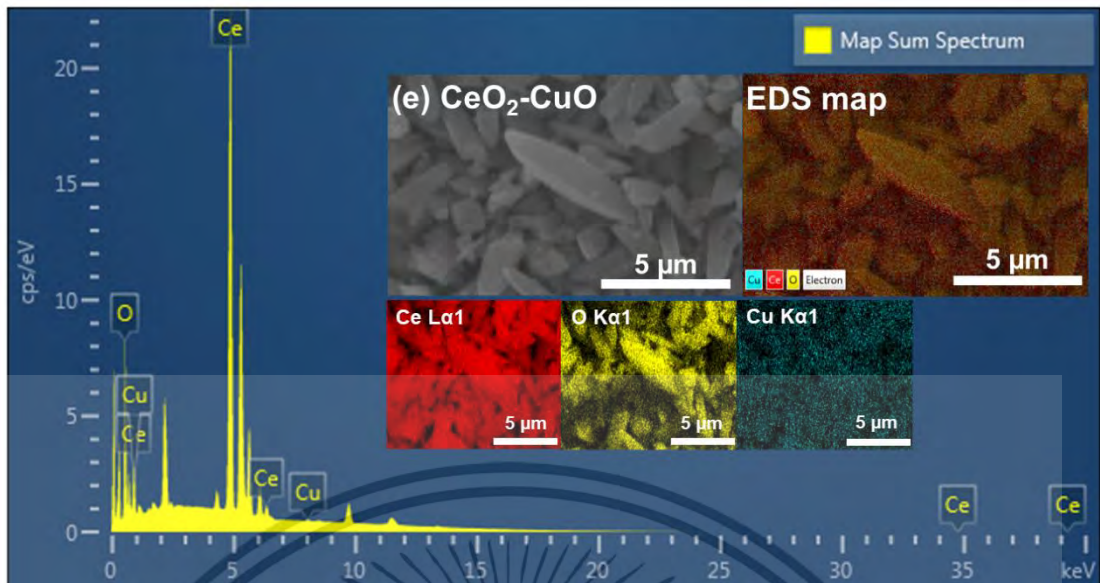


รูปที่ 4.14 EDS สเปกตรัม ภาพถ่าย SEM และภาพองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-AA}$

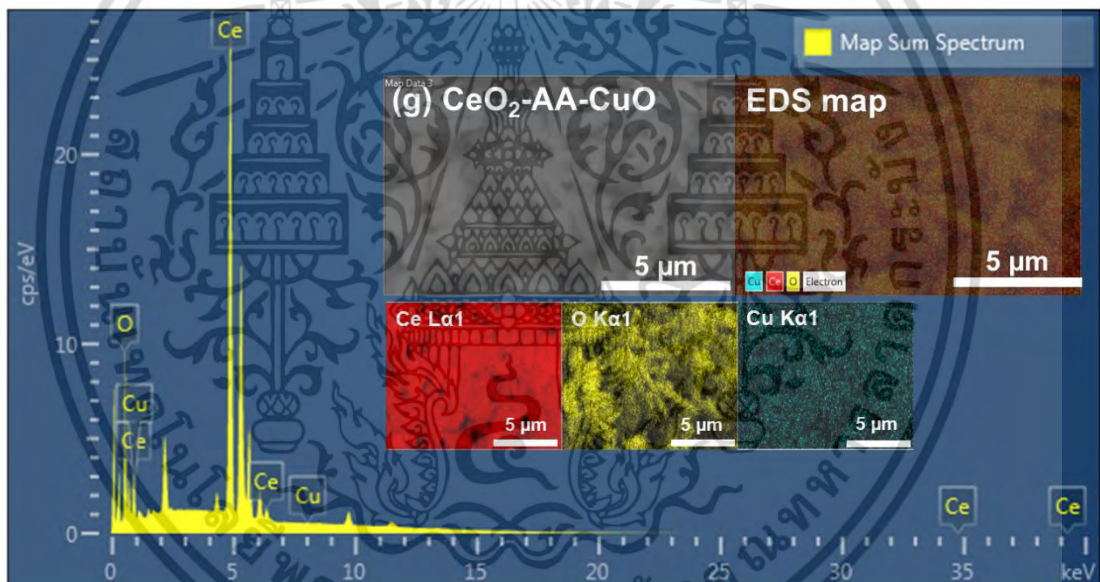


รูปที่ 4.15 EDS สเปกตรัม ภาพถ่าย SEM และภาพองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-B}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

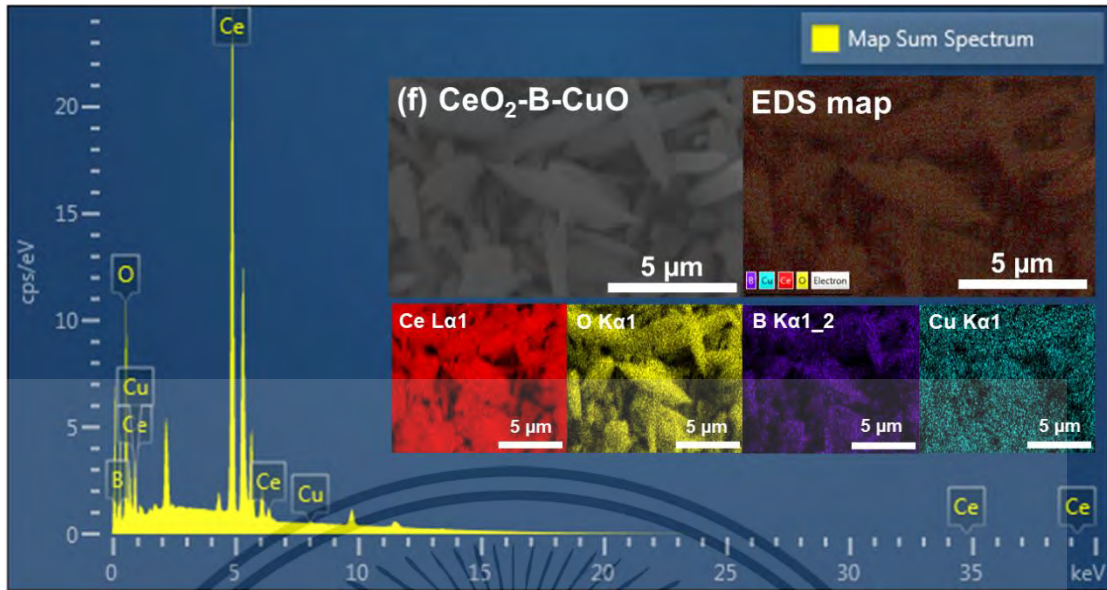


รูปที่ 4.16 EDS สเปกตรัม ภาพถ่าย SEM และภาพองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-CuO}$



รูปที่ 4.17 EDS สเปกตรัม ภาพถ่าย SEM และภาพองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

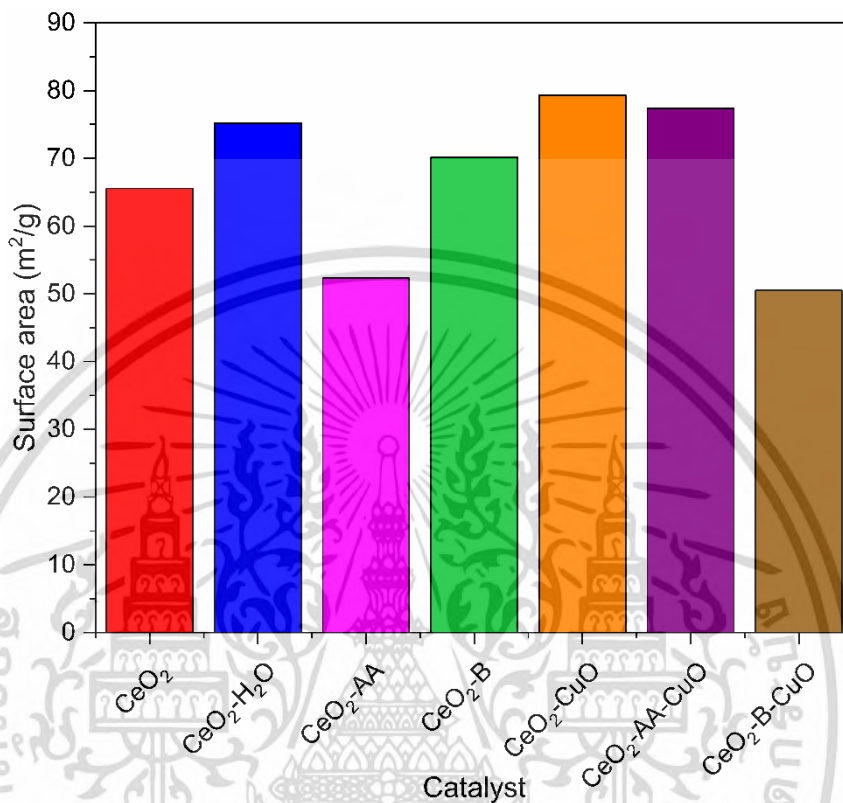


รูปที่ 4.18 EDS สเปกตรัม ภาพถ่าย SEM และภาพองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$

จากการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวจากการคำนวณโดยใช้สมการของ BET ดังแสดงผลในตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.19 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 65.56 ตารางเมตรต่อกรัม และหลังปรับปรุงพื้นผิวพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$   $\text{CeO}_2\text{-B}$   $\text{CeO}_2\text{-CuO}$  และ  $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$  มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ระหว่าง 70.17-79.32 ตารางเมตรต่อกรัม แสดงแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิว ซึ่งการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวจำเพาะหลังปรับปรุงพื้นผิวเป็นสาเหตุจากการลดลงของขนาดอนุภาคที่เกิดจากการชนกัน การกัดเซาะผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์และการเติมโลหะโดยวิธีการเปียกชุ่ม ร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงในระหว่างการปรับปรุงพื้นผิว ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-AA}$  ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ซึ่งมีค่าเท่ากับ 52.30 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นสาเหตุมาจากความสามารถในการรีดิวซ์ของกรดแอสคอร์บิกที่ค่อนข้างต่ำ เมื่อพิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (standard electrode potential;  $E^0$ ) ของกรดแอสคอร์บิก พบว่ามีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเท่ากับ 0.19 โวลต์ [86] ซึ่งสูงกว่าค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของโซเดียมโบโรไฮไดรด์ที่มีค่าเท่ากับ -1.24 โวลต์ [87] อีกทั้งกรดแอสคอร์บิกยังมีรูปแบบในการรีโซแนนซ์ (resonance) ที่มากกว่าโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ส่งผลให้กรดแอสคอร์บิกมีความเสถียรที่สูงกว่าโซเดียมโบโรไฮไดรด์ และกรดแอสคอร์บิกยังสลายตัวได้ง่ายที่อุณหภูมิสูง [88] ทำให้ความสามารถในการรีดิวซ์และกัดเซาะพื้นผิวบนตัวเร่งปฏิกิริยาลดต่ำลง และในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$  ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเป็น 50.50 ตารางเมตรต่อกรัม สาเหตุมาจากการปรับปรุงพื้นผิวครั้งแรกด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ได้สร้างความบกพร่องบนพื้นผิว ซึ่งช่วยในการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ยึดเกาะระหว่างออกไซด์ของทองแดงกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$  ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวสองขั้นตอนมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดต่ำลง [8, 49, 89, 90]

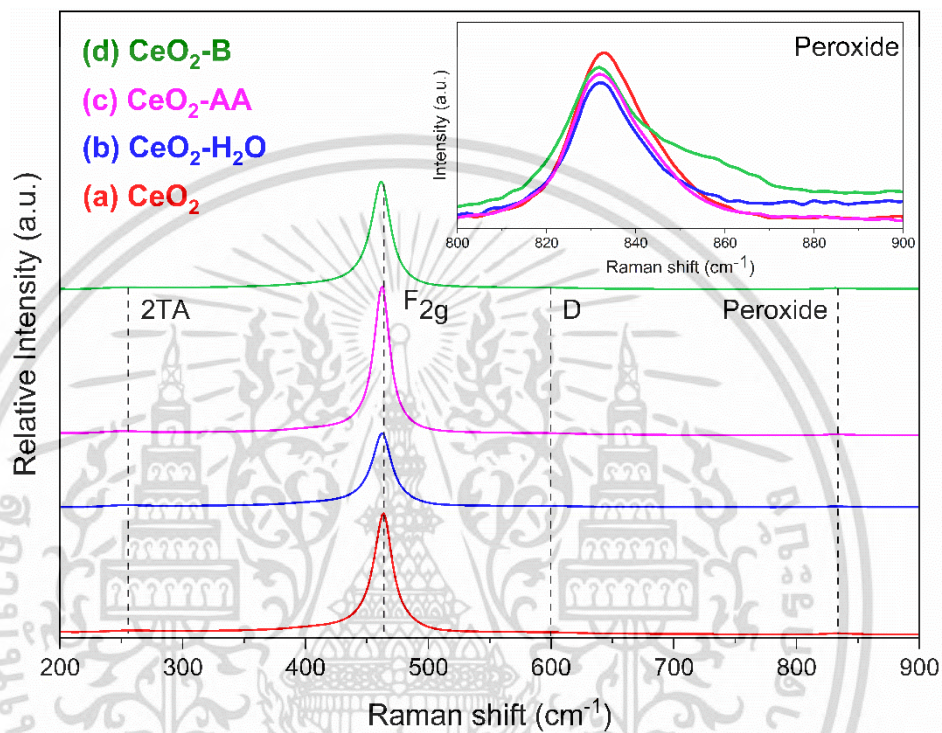


รูปที่ 4.19 ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว

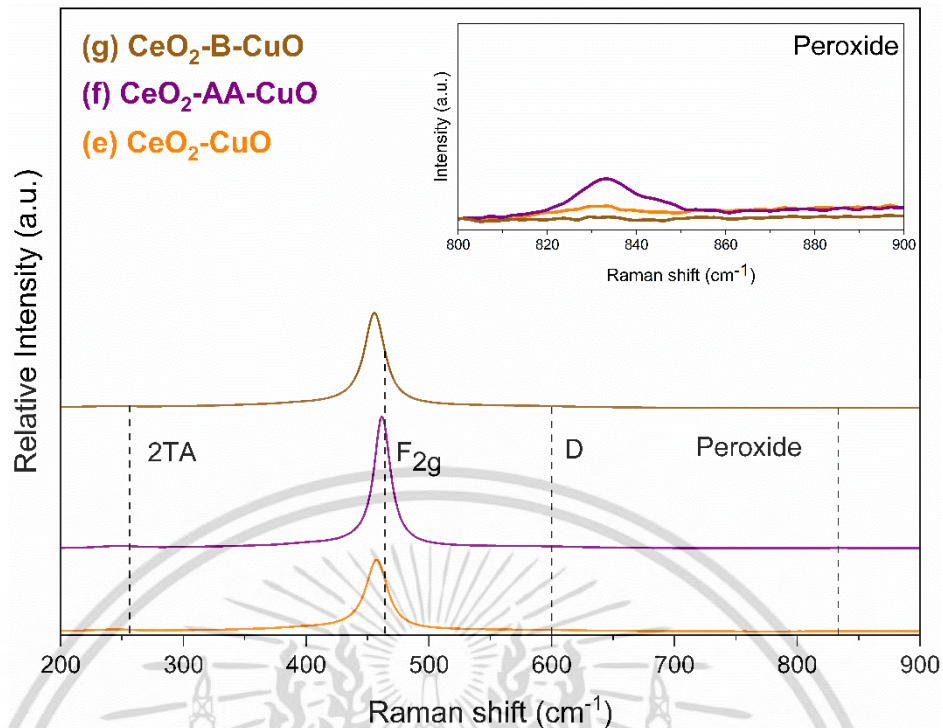
จากการศึกษาความสมบูรณ์ของผลึกภายในโครงสร้างด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ผลดังแสดงในรูปที่ 4.20 และ 4.21 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดสามารถพบพีค 4 บริเวณดังนี้ พีคการสั่นรูปแบบ  $\text{F}_{2g}$  ของซีเรียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์ที่เกิดการสั่นแบบยืดหดระหว่างอะตอมของซีเรียมและออกซิเจนแบบสมมาตร (Ce-O symmetric stretching) ซึ่งแสดงถึงความสมบูรณ์ของผลึกที่ ตำแหน่งเลขคลื่น 464  $\text{cm}^{-1}$  [51] โดยพบว่าความเข้มของแถบ  $\text{F}_{2g}$  มีแนวโน้มลดลงและเกิดการเลื่อนตำแหน่งไปทางเลขคลื่นที่น้อยลง (red shift) หลังปรับปรุงพื้นผิว ซึ่งอาจเกิดขึ้นจากการเพิ่มขึ้นของความไม่สมบูรณ์ภายในโครงสร้างผลึกบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงความยาวพันธะระหว่างอะตอมของซีเรียมและออกซิเจน (Ce-O) ภายในโครงสร้างผลึกฟลูออไรต์เนื่องจากรัศมีไอออนที่เพิ่มขึ้นจาก  $\text{Ce}^{4+}$  ไปเป็น  $\text{Ce}^{3+}$  (รัศมีไอออนของซีเรียมประจุ +4 และ +3 ที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number; CN) 8 เท่ากับ 0.97 และ 1.143 อังสตรอม ตามลำดับ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนพีกที่ตำแหน่ง 255 และ 600 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ที่บอกถึงการสั่นรูปแบบ 2TA และ D ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกถึงความไม่สมบูรณ์ของผลึก โดยเป็นพีกที่แสดงปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจนภายในโครงสร้าง [8, 51] นอกจากนี้ยังพบพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 831 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ซึ่งเกี่ยวข้องกับปริมาณของสารประกอบเปอร์ออกไซด์ (peroxide; O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) จากผลรามานสเปกตรัมพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวมีความเข้มที่ตำแหน่งดังกล่าวแนวโน้มลดลง [8]



รูปที่ 4.20 รามานสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CeO<sub>2</sub>, (b) CeO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, (c) CeO<sub>2</sub>-AA และ (d) CeO<sub>2</sub>-B



รูปที่ 4.21 รามานสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา (e)  $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ , (f)  $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$  และ (g)  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$

จากการวิเคราะห์หาปริมาณ  $\text{Ce}^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.22 และ 4.23 พบว่า XPS สเปกตรัมของ  $\text{Ce}3d$  ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว ประกอบด้วย 10 พีค ซึ่งจำแนกได้เป็น  $v$  และ  $u$  โดยสอดคล้องกับ  $\text{Ce}3d_{5/2}$   $\text{Ce}3d_{3/2}$  ตามลำดับ [51, 91] โดยแบ่งเป็น  $v^0, v', u^0$  และ  $u'$  ที่พลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) 881.18, 886.78, 900.38 และ 904.44 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกถึงปริมาณ  $\text{Ce}^{3+}$  และ  $v, v', v'', u, u'$  และ  $u''$  ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 883.47, 890.37, 898.69, 902, 907.94 และ 917.47 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกถึงปริมาณ  $\text{Ce}^{4+}$  [37] ในขณะที่สเปกตรัมของ  $\text{O}1s$  ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว ประกอบด้วย 3 พีค ซึ่งประกอบด้วย ออกซิเจนในโครงสร้าง (lattice oxygen;  $\text{O}_L$ ) ตำแหน่งว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy;  $\text{O}_V$ ) และออกซิเจนที่ดูดซับทางเคมีบนพื้นผิวหรือออกซิเจนในหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (surface-chemisorbed oxygen species หรือ oxygen in hydroxyl groups;  $\text{O}_C$ ) ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 529.7, 531 และ 532.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ [37] ดังแสดงในรูปที่ 4.24 และ 4.25 ตามลำดับ ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-B}$  พลังงานยึดเหนี่ยวของ  $\text{O}_C$  เกิดการเลื่อนตำแหน่งเล็กน้อยเนื่องจากมีสารประกอบของออกซิเจนที่จับพันธะกับโบรอน (B-O) ซึ่งสามารถพบได้ที่พลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 533.2 อิเล็กตรอนโวลต์ [92] และในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา

$\text{CeO}_2\text{-CuO}$  และ  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$  พลังงานยึดเหนี่ยวของ  $\text{O}_L$  จะเกิดการเลื่อนตำแหน่งเป็นผลมาจากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$O_L$  ( $Cu^{2+}$ ) ของวัฏภาค  $CuO$  ซึ่งพบได้ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 529 อิเล็กตรอนโวลต์ [93] โดยการวิเคราะห์หาปริมาณของ  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  และ  $O_V$  สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

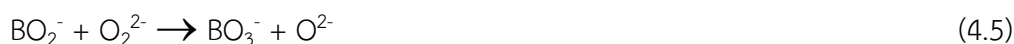
$$[Ce^{3+}] (\%) = \frac{U^0 + U' + V^0 + V'}{(U + U'' + U''' + V + V'' + V''') + (U^0 + U' + V^0 + V')} \times 100\% \quad (4.1)$$

$$[Ce^{4+}] (\%) = \frac{U + U'' + U''' + V + V'' + V'''}{(U + U'' + U''' + V + V'' + V''') + (U^0 + U' + V^0 + V')} \times 100\% \quad (4.2)$$

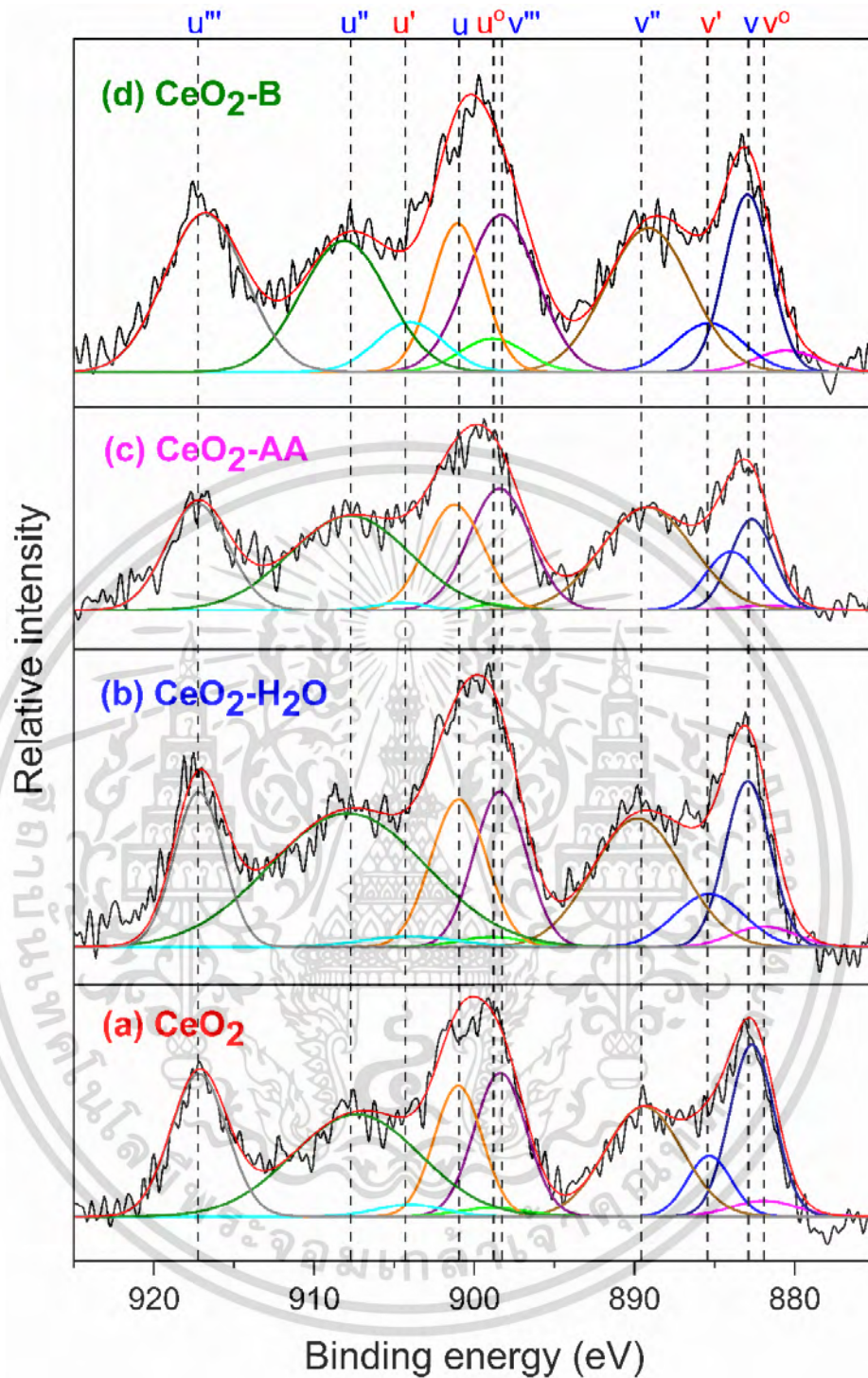
$$[O_V] (\%) = \frac{O_V}{(O_V + O_L + O_C)} \times 100\% \quad (4.3)$$

ตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.26 แสดงปริมาณของ  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว พบว่าปริมาณ  $Ce^{3+}$  ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวมีค่าเท่ากับร้อยละ 9.06 และมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นหลังปรับปรุงพื้นผิว โดยพบปริมาณ  $Ce^{3+}$  อยู่ระหว่างร้อยละ 9.38-14.03 ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจน เนื่องจากการรักษาสมดุลประจุภายในโครงสร้างผลึก (charge compensation) ในกรณีปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวมีปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจนเท่ากับร้อยละ 20.85 และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นหลังปรับปรุงพื้นผิว โดยพบปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจนอยู่ระหว่างร้อยละ 21.58-48.02 แนวโน้มการเพิ่มขึ้นของปริมาณ  $Ce^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิว เนื่องจากการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์และการเติมธาตุด้วยวิธีการเปียกชุ่ม ซึ่งสามารถเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของซีเรียมจาก  $Ce^{4+}$  เป็น  $Ce^{3+}$  อีกทั้งส่งผลให้มีปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจนเพิ่มขึ้นเพื่อรักษาสมดุลประจุภายในโครงสร้าง [91, 94] โดยการเพิ่มขึ้นของความบกพร่องหลังปรับปรุงพื้นผิวเป็นผลมาจากการชนกันของอนุภาคที่เกิดจากการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงร่วมกับการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจากปฏิกิริยารีดอกซ์ [6, 72-76, 95] ทั้งนี้ในตัวเร่งปฏิกิริยา  $CeO_2$ -AA มีปริมาณของ  $Ce^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนที่ลดลง โดยมีปริมาณ  $Ce^{3+}$  เท่ากับร้อยละ 8.04 และตำแหน่งว่างของออกซิเจนเท่ากับร้อยละ 14.98 เนื่องจากความแรงในการรีดิวซ์ของกรดแอสคอร์บิกไม่มากพอและยังสลายตัวได้ง่ายที่อุณหภูมิสูงจากการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น ส่งผลให้ความสามารถในการปรับปรุงพื้นผิวของกรดแอสคอร์บิกลดต่ำลง ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $CeO_2$ -B มีปริมาณ  $Ce^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนสูงที่สุด ซึ่งเป็นผลมาจากความสัมพันธ์ระหว่างสารประกอบโบรอนและตำแหน่งว่างของออกซิเจน โดยการก่อตัวของออกซิเจนที่ว่องไว (active oxygen  $O^{2-}$ ) เกิดจากปฏิกิริยาของบอเรต ( $BO^{2-}$ ) ที่ได้จากการปรับปรุงพื้นผิวด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ [8, 89] ดังแสดงในสมการที่ 4.4 และ 4.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

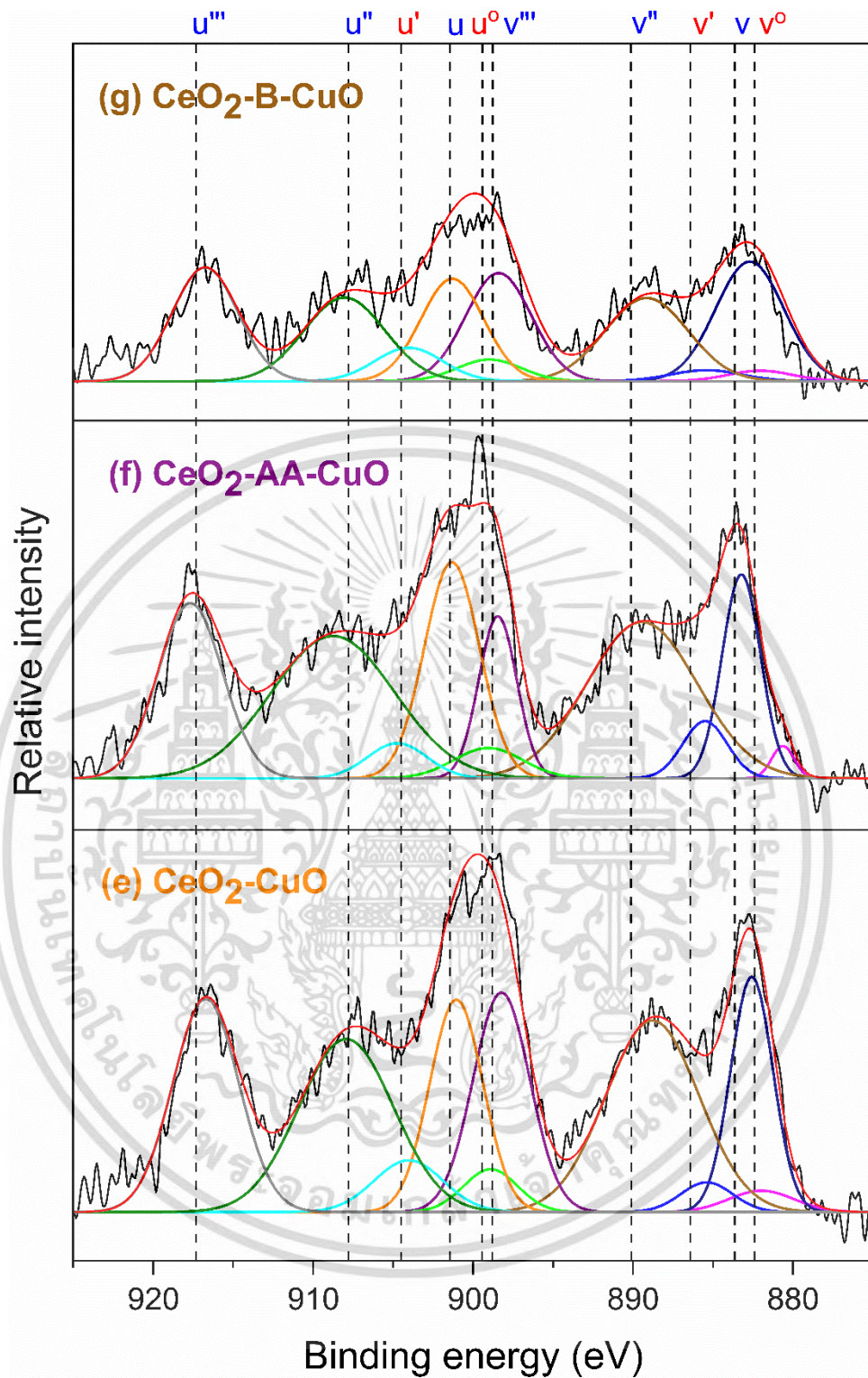


จากสมการจะเห็นได้ว่าโซเดียมเมแทบอเรต (sodium metaborate;  $\text{NaBO}_2$ ) สามารถเกิดขึ้นได้จากการไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ของโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (sodium borohydride;  $\text{NaBH}_4$ ) เพื่อสร้างสารประกอบ  $\text{BO}_2^-$  จากนั้น  $\text{BO}_2^-$  ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่อยู่ในรูปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{O}_2^{2-}$ ) บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$  โดยปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{BO}_2^-$  และ  $\text{O}_2^{2-}$  นอกจากช่วยในการกำจัดสารประกอบเปอร์ออกไซด์ยังช่วยเพิ่มปริมาณสารประกอบออกซิเจนที่ว่างไว ( $\text{O}^{2-}$ ) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [8] ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์รามาน (ในรูปที่ 4.21 และ 4.22) ที่พบปริมาณสารประกอบเปอร์ออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวที่มีปริมาณลดลง จากการศึกษาพบว่าปริมาณ  $\text{Ce}^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์เป็นตำแหน่งว่างไวในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนेटโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล [49, 51, 89] ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของปริมาณ  $\text{Ce}^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนหลังปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกัดเซาะด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงมีความเป็นไปได้ในการเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนेटโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล



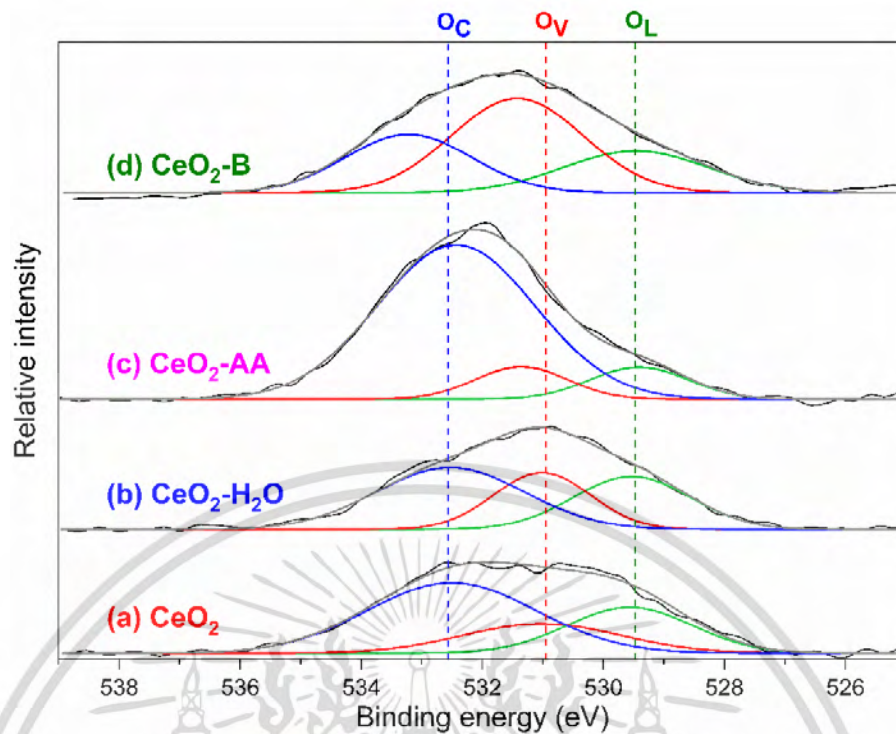
รูปที่ 4.22 XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a)  $CeO_2$ , (b)  $CeO_2-H_2O$ , (c)  $CeO_2-AA$  และ (d)  $CeO_2-B$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

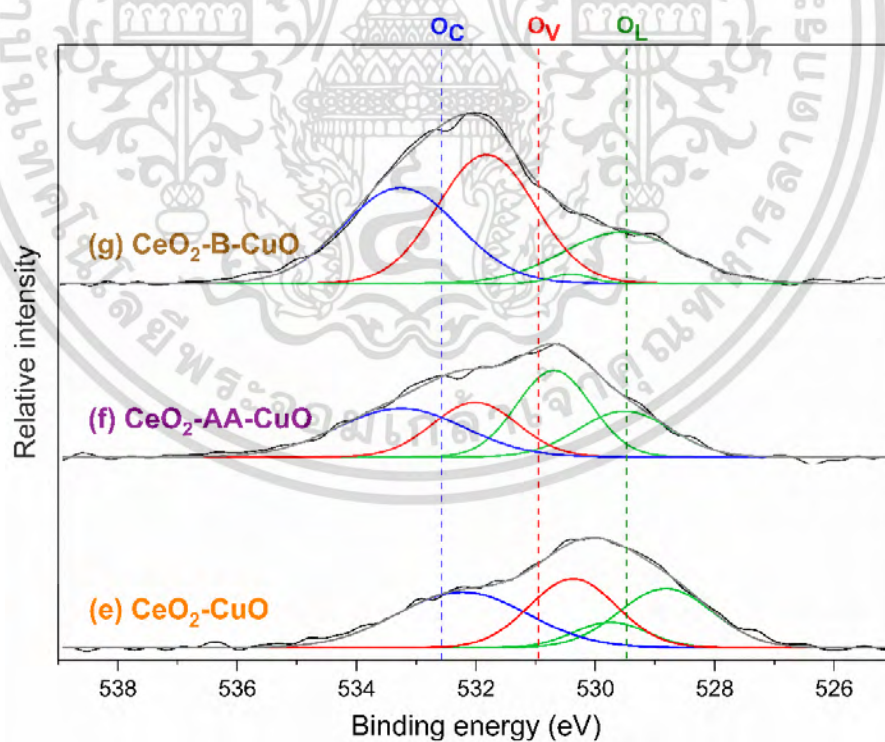


รูปที่ 4.23 XPS สเปกตรัม  $\text{Ce}3d$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา (e)  $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ , (f)  $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$  และ (g)  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.24 XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a)  $\text{CeO}_2$ , (b)  $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{CeO}_2\text{-AA}$  และ (d)  $\text{CeO}_2\text{-B}$

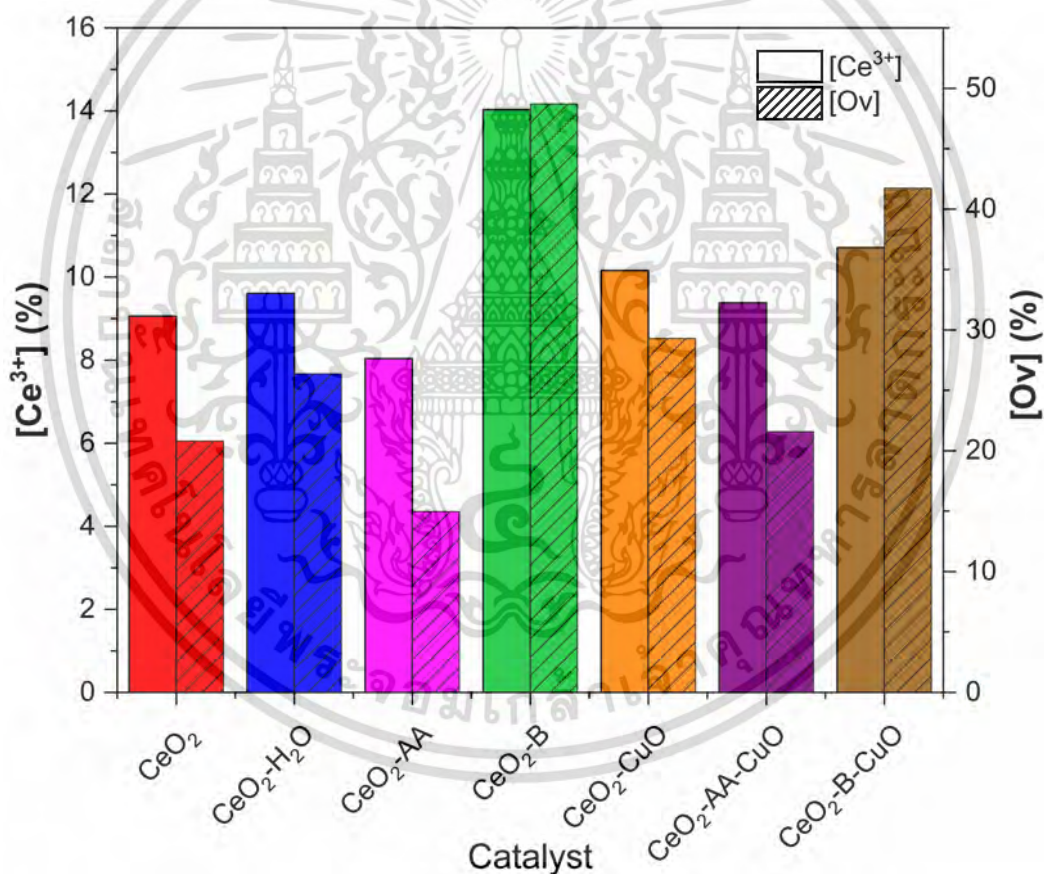


รูปที่ 4.25 XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยา (e)  $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ , (f)  $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$  และ (g)  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 ปริมาณ  $Ce^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียม-ออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว

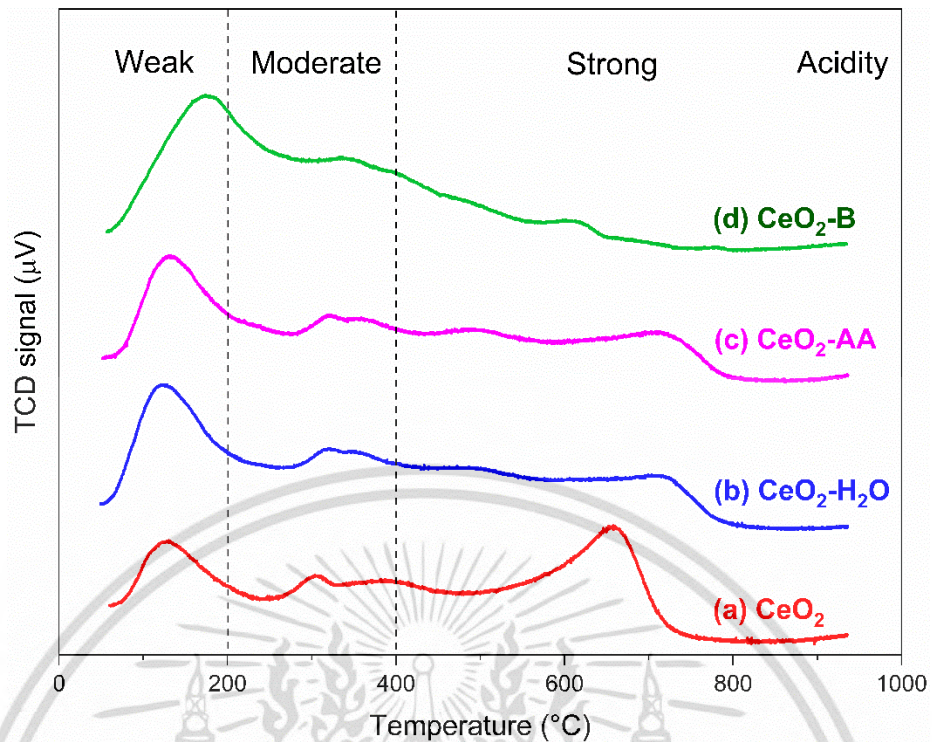
ตัวเร่งปฏิกิริยา	$[Ce^{4+}]$ (%)	$[Ce^{3+}]$ (%)	$[Ce^{3+}/Ce^{4+}]$ (%)	$[Ov]$ (%)
$CeO_2$	90.94	9.06	9.97	20.85
$CeO_2-H_2O$	90.39	9.61	10.63	26.37
$CeO_2-AA$	91.96	8.04	8.74	14.98
$CeO_2-B$	85.97	14.03	16.32	48.02
$CeO_2-CuO$	89.84	10.16	11.31	29.30
$CeO_2-AA-CuO$	90.62	9.38	10.35	21.58
$CeO_2-B-CuO$	89.29	10.71	11.99	41.74



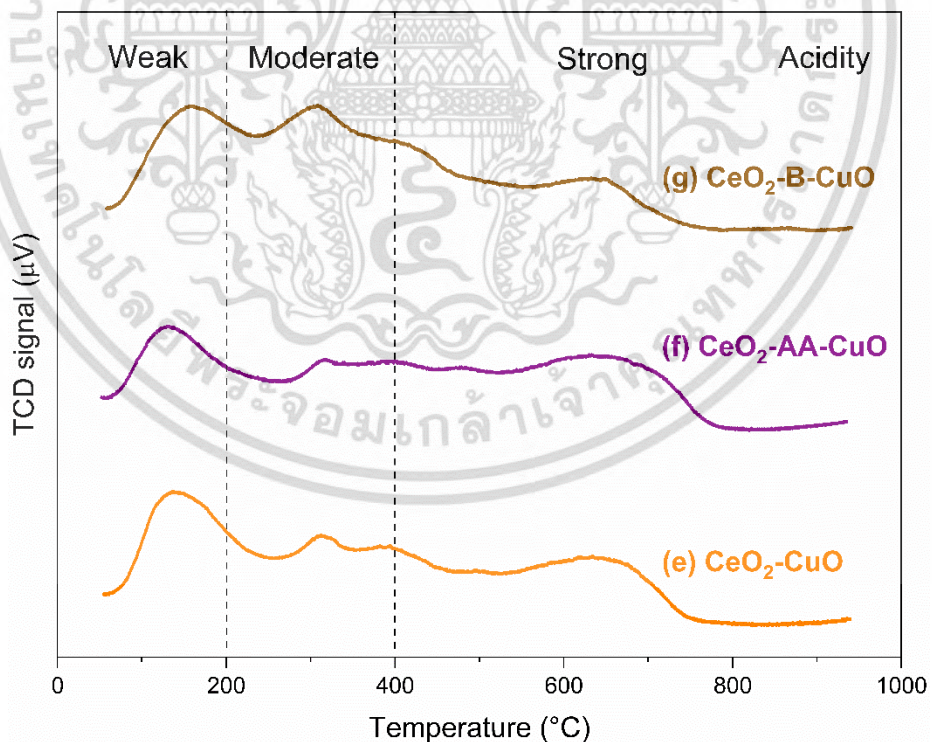
รูปที่ 4.26 ปริมาณ  $Ce^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว

จากการวิเคราะห์ตำแหน่งวงโคจร (acidity) และเบส (basicity) ด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิโดยการทดสอบการคายซับแก๊สแอมโมเนียและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (ammonia และ carbon dioxide temperature-programmed desorption;  $NH_3$  และ  $CO_2$ -TPD) ผลที่ได้ดังแสดงเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในรูปที่ 4.27-4.30 พบว่า  $\text{NH}_3$  และ  $\text{CO}_2$ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวในช่วงอุณหภูมิ 50-950 องศาเซลเซียส สามารถแบ่งช่วงอุณหภูมิออกเป็น 3 ช่วง ดังนี้ น้อยกว่า 200 ระหว่าง 200-400 และ มากกว่า 400 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับตำแหน่งวงไวกรดหรือเบสอ่อน ตำแหน่งวงไวกรดหรือเบสกลาง และตำแหน่งวงไวกรดหรือเบสแก่ ตามลำดับ [3, 28, 29] ดังแสดงในตารางที่ 4.5-4.6 และรูปที่ 4.31 จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทั้งก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวมีตำแหน่งวงไวกรดและเบสที่สามารถแสดงคุณสมบัติทั้งความเป็นกรดและเบสได้ ซึ่งมีความจำเป็นต่อการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไคเมทิลคาร์บอนเนต โดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล โดยความเป็นกรดและเบสโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว คือ 1.542 และ 0.474 มิลลิโมลต่อกรัม ตามลำดับ และหลังปรับปรุงพื้นผิวพบว่าความเป็นกรดและเบสโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอยู่ในช่วงระหว่าง 0.653-0.905 และ 0.218-0.369 มิลลิโมลต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการลดลงของตำแหน่งวงไวกรดและเบสหลังปรับปรุงพื้นผิว แต่หากพิจารณาอัตราส่วนปริมาณตำแหน่งวงไวกรดและเบสโดยรวมพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2$ -B มีค่า 2.38 ซึ่งมีค่าใกล้เคียง 1 มากที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 4.7 ซึ่งแสดงถึงการมีปริมาณกรดและเบสที่สมดุลกัน โดยการลดลงของตำแหน่งวงไวกรดและเบสหลังปรับปรุงพื้นผิวไม่สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาได้จากเทคนิคอื่น ๆ ซึ่งการลดลงของตำแหน่งวงไวกรดและเบสหลังปรับปรุงพื้นผิวอาจเป็นผลมาจากอันตรกิริยาที่ซับซ้อนของสารประกอบประเภทต่าง ๆ บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น  $\text{Ce}^{4+}$   $\text{Ce}^{3+}$  ตำแหน่งว่างของออกซิเจน B- และ Cu- ที่ดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ [3, 96-98] โดยทั่วไปไอออนของโลหะและตำแหน่งว่างของออกซิเจนทำหน้าที่เป็นตำแหน่งวงไวกรดตามทฤษฎีของลิวอิส (Lewis) และอะตอมของออกซิเจนภายในโครงสร้างที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวทำหน้าที่เป็นตำแหน่งวงไวกรดตามทฤษฎีของลิวอิส [28, 99]

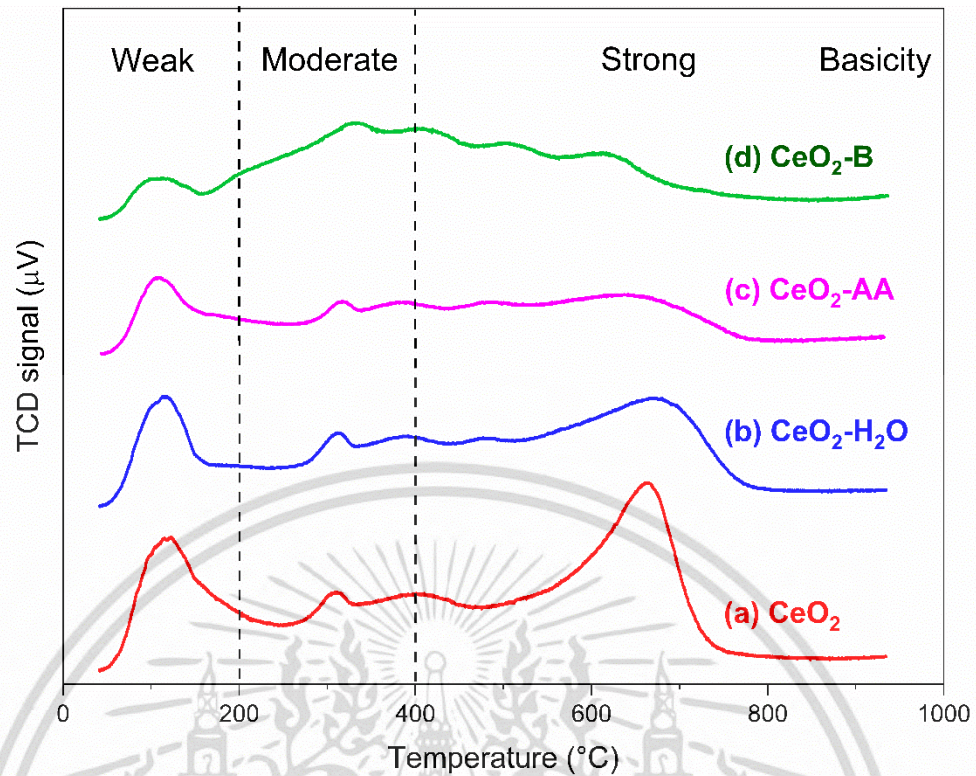


รูปที่ 4.27 NH<sub>3</sub>-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CeO<sub>2</sub>, (b) CeO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, (c) CeO<sub>2</sub>-AA และ (d) CeO<sub>2</sub>-B

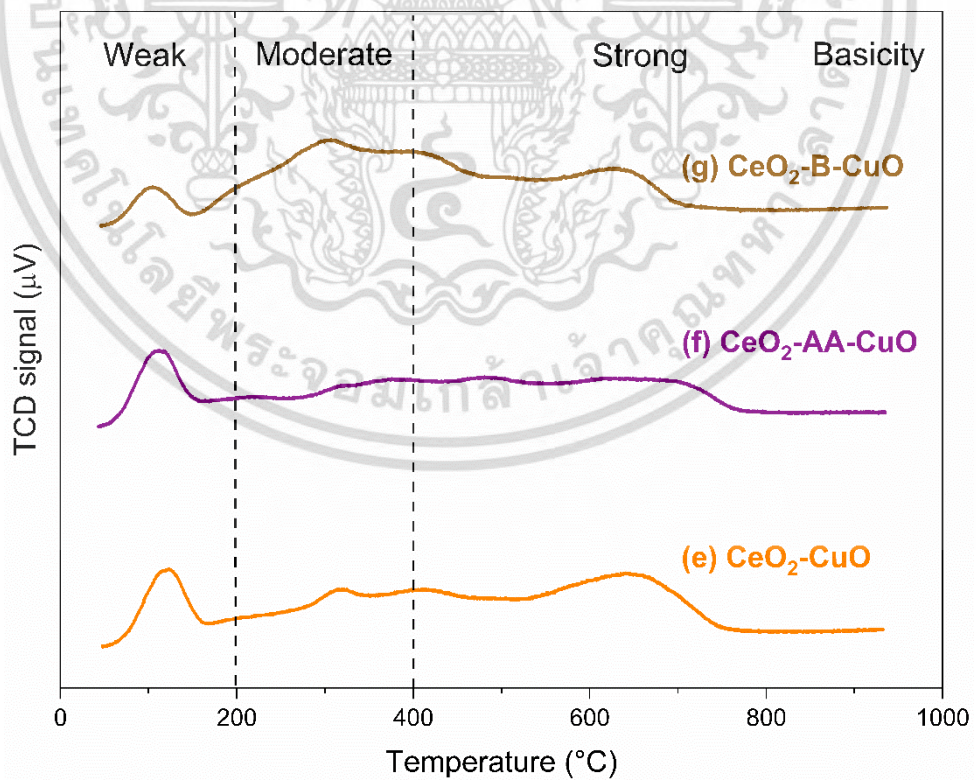


รูปที่ 4.28 NH<sub>3</sub>-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (e) CeO<sub>2</sub>-CuO, (f) CeO<sub>2</sub>-AA-CuO และ (g) CeO<sub>2</sub>-B-CuO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.29 CO<sub>2</sub>-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CeO<sub>2</sub>, (b) CeO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, (c) CeO<sub>2</sub>-AA และ (d) CeO<sub>2</sub>-B



รูปที่ 4.30 CO<sub>2</sub>-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (e) CeO<sub>2</sub>-CuO, (f) CeO<sub>2</sub>-AA-CuO และ (g) CeO<sub>2</sub>-B-CuO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 ปริมาณตำแหน่งว่างไวกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค NH<sub>3</sub>-TPD

ตัวเร่งปฏิกิริยา	การคายซับแก๊สแอมโมเนีย (มิลลิโมลต่อกรัม)			รวม
	กรดอ่อน (< 200 °C)	กรดกลาง (200-400 °C)	กรดแก่ (> 400 °C)	
CeO <sub>2</sub>	0.424	0.467	0.651	1.542
CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	0.364	0.190	0.331	0.885
CeO <sub>2</sub> -AA	0.257	0.141	0.255	0.653
CeO <sub>2</sub> -B	0.372	0.277	0.140	0.739
CeO <sub>2</sub> -CuO	0.301	0.278	0.273	0.852
CeO <sub>2</sub> -AA-CuO	0.251	0.223	0.353	0.827
CeO <sub>2</sub> -B-CuO	0.278	0.415	0.212	0.905

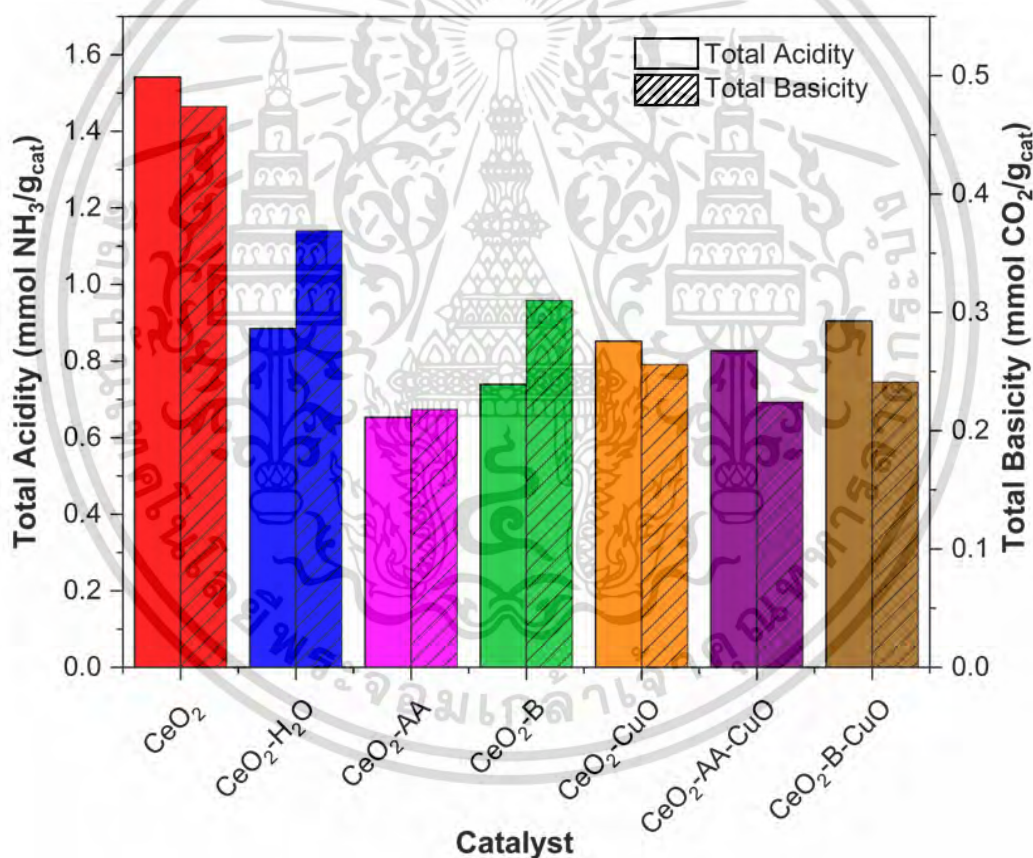
ตารางที่ 4.6 ปริมาณตำแหน่งว่างไวเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค CO<sub>2</sub>-TPD

ตัวเร่งปฏิกิริยา	การคายซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (มิลลิโมลต่อกรัม)			รวม
	เบสอ่อน (< 200 °C)	เบสกลาง (200-400 °C)	เบสแก่ (> 400 °C)	
CeO <sub>2</sub>	0.127	0.040	0.307	0.474
CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	0.092	0.081	0.196	0.369
CeO <sub>2</sub> -AA	0.058	0.056	0.104	0.218
CeO <sub>2</sub> -B	0.025	0.109	0.176	0.310
CeO <sub>2</sub> -CuO	0.038	0.101	0.117	0.256
CeO <sub>2</sub> -AA-CuO	0.042	0.075	0.107	0.224
CeO <sub>2</sub> -B-CuO	0.017	0.152	0.072	0.241

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.7 อัตราส่วนปริมาณตำแหน่งวงไวกรดและเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนปริมาณตำแหน่งวงไวกรดและเบสโดยรวม
CeO <sub>2</sub>	3.25
CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	2.40
CeO <sub>2</sub> -AA	3.00
CeO <sub>2</sub> -B	2.38
CeO <sub>2</sub> -CuO	3.33
CeO <sub>2</sub> -AA-CuO	3.69
CeO <sub>2</sub> -B-CuO	3.76



รูปที่ 4.31 ปริมาณตำแหน่งวงไวกรดและวงไวเบสโดยรวมบนตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ทั้งก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยเทคนิค NH<sub>3</sub> และ CO<sub>2</sub>-TPD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.2 การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล

ผลการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล ดังแสดงในรูปที่ 4.32 และตารางที่ 4.8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวสามารถสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนต (DMC yield) ได้สูงถึง 14.44 มิลลิโมลต่อกรัม ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอล (methanol conversion) 0.29 ค่าความถี่ผันเวียน (turnover frequency; TOF) 0.43 ต่อชั่วโมง ร้อยละการเลือกเกิดเฉพาะไดเมทิลคาร์บอนเนต (selectivity) 100 และมีน้ำ (water; H<sub>2</sub>O) เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา โดยหลังปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์มีแนวโน้มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตสูงขึ้น โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 14.89-17.90 มิลลิโมลต่อกรัม เมื่อเทียบกับประสิทธิภาพก่อนปรับปรุงพื้นผิว และสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ CeO<sub>2</sub>-B > CeO<sub>2</sub>-B-CuO > CeO<sub>2</sub>-CuO > CeO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O > CeO<sub>2</sub>-AA-CuO > CeO<sub>2</sub> > CeO<sub>2</sub>-AA โดยสาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวเป็นผลมาจากการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงที่ทำให้เกิดการลดลงของขนาดอนุภาคและเพิ่มพื้นที่ผิว ซึ่งเป็นการเพิ่มปริมาณตำแหน่งว่างในการเกิดปฏิกิริยาได้ [100] และจากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของ DMC yield เมื่อเปรียบเทียบกับ CeO<sub>2</sub> ก่อนปรับปรุงพื้นผิวพบว่ามีความเพิ่มขึ้น 1.07 เท่า แสดงให้เห็นว่าคลื่นอัลตราโซนิกมีส่วนช่วยในการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub>-AA มีประสิทธิภาพที่ต่ำลง โดยมีค่าการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตที่ 12.18 มิลลิโมลต่อกรัม ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอล 0.25 ค่าความถี่ผันเวียน 0.37 ต่อชั่วโมง เนื่องจากความสามารถในการรีดิวซ์ของกรดแอสคอร์บิกไม่แรงพอและสามารถสลายตัวได้ง่ายที่อุณหภูมิสูง [88] ส่งผลให้ไม่ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดการกัดเซาะผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ ทำให้ไม่สามารถเกิดตำแหน่งว่างบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ได้ ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะที่วิเคราะห์ได้จากสมการ BET ปริมาณ Ce<sup>3+</sup> และตำแหน่งว่างของออกซิเจนที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค XPS ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub>-B ที่มีประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตสูงสุดอยู่ที่ 17.90 มิลลิโมลต่อกรัม ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลเท่ากับ 0.36 ค่าความถี่ผันเวียนเท่ากับ 0.54 ต่อชั่วโมง โดยการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของปริมาณตำแหน่งว่างในการเกิดปฏิกิริยา คือ Ce<sup>3+</sup> และตำแหน่งว่างของออกซิเจนที่เกิดจากการกัดเซาะผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง [8] จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของ DMC yield เมื่อเปรียบเทียบกับ CeO<sub>2</sub> ก่อนปรับปรุงพื้นผิวพบว่ามีความเพิ่มขึ้น 1.24 เท่า ซึ่งมากกว่าการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเพียงอย่างเดียว แสดงให้เห็นว่าการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกร่วมกับการใช้ตัวรีดิวซ์ NaBH<sub>4</sub> ในการกัดเซาะพื้นผิวสามารถ

ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้สูงขึ้นได้ ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub>-B-CuO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ให้ผู้อื่นใช้โดยไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์หลังจากนั้นทำการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ ทำให้เกิดการยึดเกาะระหว่างจุดบกพร่องบนพื้นผิวและคอปเปอร์ออกไซด์ที่แข็งแรง ซึ่งส่งผลให้ตำแหน่งว่างบนพื้นผิวลดลง [8, 49, 89, 90] จึงมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub>-B ในตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub>-CuO พบว่ามีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนปรับปรุงพื้นผิว เนื่องจากการกระจายตัวของไอออนทองแดงที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ Ce<sup>4+</sup> ไปเป็น Ce<sup>3+</sup> ที่ก่อให้เกิดความบกพร่องบนพื้นผิวได้ [27, 51, 101] ดังแสดงในสมการที่ 4.6



และในตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub>-AA-CuO การลดลงของปริมาณไดเมทิลคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เป็นผลเนื่องจากความแรงของตัวรีดิวซ์ไม่เพียงพอในการเกิดความบกพร่องบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ยังมีอิทธิพลจากโลหะทองแดงที่ทำให้เกิดตำแหน่งว่าง Ce<sup>3+</sup> [27, 51, 88, 101] ซึ่งส่งผลให้มีประสิทธิภาพที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub> ก่อนปรับปรุงพื้นผิวเล็กน้อย และจากการศึกษาการนำไปใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub>-B ในครั้งที่ 2 พบว่ามีประสิทธิภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนสูงสุดอยู่ที่ 91.70 มิลลิโมลต่อกรัม ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมทานอลเท่ากับ 0.18 ค่าความถี่ผันเวียนเท่ากับ 2.75 ต่อชั่วโมง

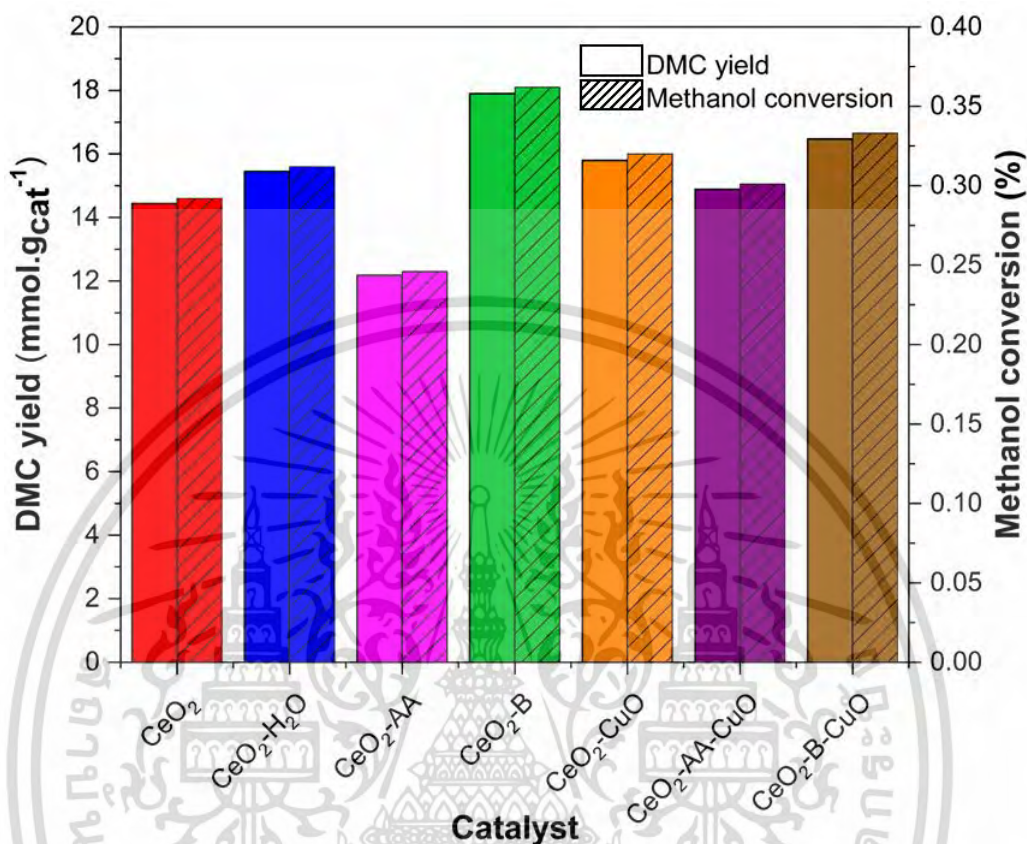
**ตารางที่ 4.8** ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	DMC yield (มิลลิโมล)	DMC yield (มิลลิโมลต่อกรัม)	Methanol conversion (%)	TOF (ต่อชั่วโมง)	DMC selectivity (%)
CeO <sub>2</sub>	1.44	14.44	0.29	0.43	100
CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	1.54	15.45	0.31	0.46	100
CeO <sub>2</sub> -AA	1.22	12.18	0.25	0.37	100
CeO <sub>2</sub> -B	1.79	17.90	0.36	0.54	100
CeO <sub>2</sub> -CuO	1.58	15.80	0.32	0.47	100
CeO <sub>2</sub> -AA-CuO	1.49	14.89	0.30	0.45	100
CeO <sub>2</sub> -B-CuO	1.65	16.47	0.33	0.49	100
*CeO <sub>2</sub> -B (reused)	9.17	91.70	0.18	2.75	100

สภาวะในการสังเคราะห์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.1 กรัม (\*ใช้ 0.01 กรัม ในการศึกษาการนำมาใช้ซ้ำ) และเมทานอล 40 มิลลิลิตร จากนั้นผ่านคาร์บอนไดออกไซด์จนความดันเพิ่มขึ้นถึง 4.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมกกะปาสคาล พร้อมให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสและปั่นกววน 400 รอบต่อนาที จากนั้นใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง

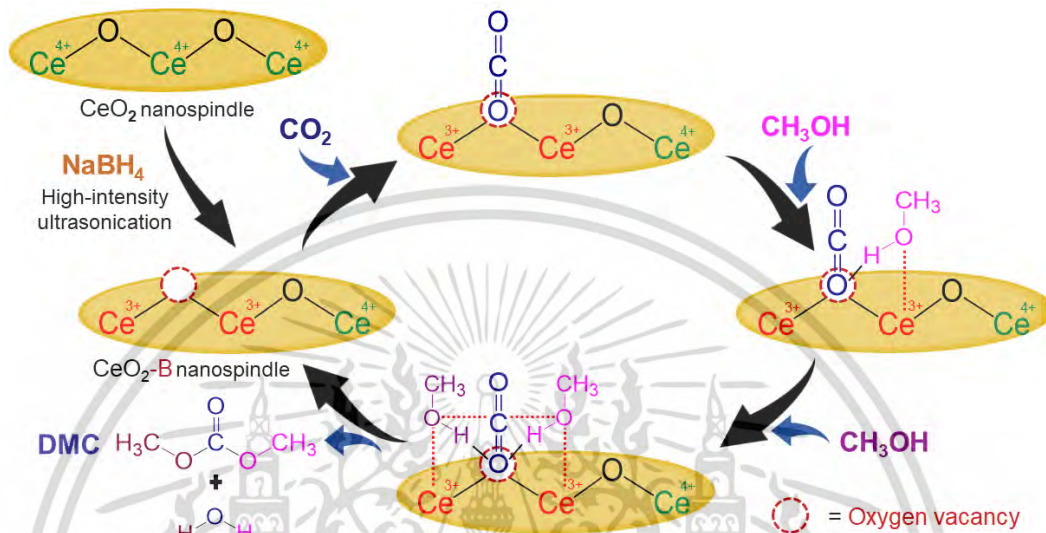


รูปที่ 4.32 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไดเมทิลคาร์บอนเตและการเปลี่ยนแปลงเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว

จากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และตรวจสอบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่าง ๆ สามารถสรุปกลไกปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub>-B ที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 4.33 โดยเริ่มจากการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยการกัดเซาะด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงเพื่อสร้างตำหนิ Ce<sup>3+</sup> และตำแหน่งว่างของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่เป็นตำแหน่งว่องไวกรดในทฤษฎีลูอิส [8, 72, 96] จากนั้นการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเตเริ่มต้นขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) บนอะตอมของออกซิเจนในโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ทำปฏิกิริยากับตำแหน่งว่างของออกซิเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CeO<sub>2</sub>-B ผ่านปฏิกิริยากรดและเบส (acid-base reaction) [96, 98] จากนั้นเมทานอล (CH<sub>3</sub>OH) เข้าทำปฏิกิริยากับตำแหน่ง Ce<sup>3+</sup> เพื่อสร้างเมทอกซีคาร์บอนิลโอออน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(methoxy carbonyl ions;  $\text{CH}_3\text{OCO}_2^-$ ) และต่อมาเมทานอลอีกหนึ่งโมเลกุลเข้าทำปฏิกิริยากับ  $\text{Ce}^{3+}$  ในตำแหน่งถัดไป [99] สุดท้ายอะตอมไฮโดรเจนของเมทานอลทั้ง 2 โมเลกุลและอะตอมออกซิเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ถูกกำจัดออกผ่านปฏิกิริยากรดและเบสได้ผลิตภัณฑ์และผลพลอยได้เป็นไดเมทิลคาร์บอนเนตและน้ำตามลำดับ [98]



รูปที่ 4.33 กลไกการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-B}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) รูปทรงกระสวย ด้วยวิธีการตกตะกอน และทำการศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกั้ดเซาะด้วยกรดแอสคอร์บิก (L(+)-ascorbic acid;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (sodium borohydride;  $\text{NaBH}_4$ ) ผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ (wet chemical redox etching) และการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (copper oxide;  $\text{CuO}$ ) ด้วยวิธีการเปียกชุ่ม (wet impregnation) ร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง (sonochemical process) เพื่อเปรียบเทียบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ ไดมethylคาร์บอนโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล สามารถสรุปผลได้ดังนี้

ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์รูปทรงกระสวยสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างง่าย หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวหนึ่งขั้นตอน โดยการกั้ดเซาะด้วยกรดแอสคอร์บิก ( $\text{CeO}_2\text{-AA}$ ) หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{CeO}_2\text{-B}$ ) ผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ และการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการเปียกชุ่ม ( $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ ) และการปรับปรุงพื้นผิวสองขั้นตอนโดยการใช้กรดแอสคอร์บิก หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์และตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง ( $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$  และ  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$  ตามลำดับ) จากการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของข้อมูลมาตรฐานซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ , JCPDS 00-034-0394) และไม่พบพีคการเลี้ยวเบนที่แสดงถึงการแยกวัฏภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีความเป็นผลึกที่ดี และการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก และจากการคำนวณหาขนาดของหน่วยเซลล์และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวพบว่าขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทุกตัวมีค่าใกล้เคียงกับขนาดของหน่วยเซลล์ของซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์ที่รายงานไว้ และจากการคำนวณขนาดผลึกพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวมีแนวโน้มที่ลดลงในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวเพียงหนึ่งขั้นตอน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวสองขั้นตอนมีแนวโน้มของขนาดผลึกที่เพิ่มขึ้น เป็นผลมาจากการที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ถูกปรับปรุงพื้นผิวในขั้นแรก ซึ่งช่วยเพิ่มการยึดเกาะของคอปเปอร์ออกไซด์บนพื้นผิวได้ดียิ่งขึ้น จากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์นี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวมีแถบการดูดกลืนคลื่นแสงที่แสดงลักษณะเฉพาะของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ce-O และยังสามารถพบแถบการดูดกลืนคลื่นแสงของการสั่นแบบยืดหดสมมาตรและสมมาตรของพันธะ B-O ซึ่งบ่งบอกถึงการมีอยู่ของสารประกอบโบรอนและออกซิเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับปรุงพื้นผิวโดยการกักเซาะด้วยไฮโซเดียมโบโรไฮไดรด์ผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์

จากนั้นทำการศึกษาลักษณะพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยเทคนิค SEM และ TEM พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวมีรูปร่างกระสวยเป็นส่วนใหญ่ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวมีรูปร่างเป็นกระสวยที่ไม่สมบูรณ์มากยิ่งขึ้นและพบการแตกหักของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการวัดขนาดอนุภาคพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์มีขนาดความกว้างและยาวเฉลี่ยแนวโน้มลดลงหลังปรับปรุงพื้นผิว ซึ่งผลที่เกิดขึ้นเนื่องจากการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูง และเมื่อทำการศึกษารายละเอียดประกอบและการกระจายตัวของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยเทคนิค EDS พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิว (ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$  และ  $\text{CeO}_2\text{-AA}$ ) ประกอบด้วยธาตุซีเรียม (Ce) และออกซิเจน (O) ที่มีค่าใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎี ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวที่มีการใช้ไฮโซเดียมโบโรไฮไดรด์และคอปเปอร์ออกไซด์ สามารถตรวจพบธาตุโบรอน (B) และทองแดง (Cu) จากการศึกษาพื้นผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวโดยการคำนวณจากสมการของ BET พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวมีแนวโน้มพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มขึ้น

เมื่อทำการวิเคราะห์ความสมบูรณ์ของผลึกด้วยเทคนิครามาน สเปกโทรสโคปีพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดสามารถพบพีค 4 บริเวณดังนี้ พีคการสั่นรูปแบบ  $F_{2g}$  ซึ่งแสดงถึงความสมบูรณ์ของผลึก พีคการสั่นรูปแบบ 2TA และ D ซึ่งบ่งบอกถึงความไม่สมบูรณ์ของผลึกและแสดงปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจนภายในโครงสร้าง และพีคที่เกี่ยวข้องกับปริมาณของสารประกอบเปอร์ออกไซด์ โดยพบว่าความเข้มของแถบ  $F_{2g}$  มีแนวโน้มลดลงและเกิดการเลื่อนตำแหน่งไปทางเลขคลื่นที่น้อยลง (red shift) หลังปรับปรุงพื้นผิว ซึ่งเกิดจากการเพิ่มขึ้นของความไม่สมบูรณ์ของผลึกบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงความยาวพันธะระหว่างอะตอมของซีเรียมและออกซิเจน จากการวิเคราะห์หาปริมาณ  $\text{Ce}^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนด้วยเทคนิค XPS พบว่าปริมาณ  $\text{Ce}^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์และการเติมธาตุด้วยวิธีการเปียกชุ่มสามารถเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของซีเรียมจาก  $\text{Ce}^{4+}$  เป็น  $\text{Ce}^{3+}$  อีกทั้งส่งผลให้มีปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจนเพิ่มขึ้นเพื่อรักษาสมดุลประจุภายในโครงสร้าง จากการวิเคราะห์ตำแหน่งวงวาไรดและเบสด้วยเทคนิค  $\text{NH}_3$  และ  $\text{CO}_2\text{-TPD}$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทั้ง

ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวมีตำแหน่งวงวาไรดและเบสที่สามารถแสดงคุณสมบัติทั้งความเป็นกรดเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ผ่านการอนุมัติฯ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเบสได้ และจากการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวในการสังเคราะห์ไคเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้  $\text{CeO}_2\text{-B}$  (17.90 มิลลิโมลต่อกรัม) >  $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$  (16.47 มิลลิโมลต่อกรัม) >  $\text{CeO}_2\text{-CuO}$  (15.80 มิลลิโมลต่อกรัม) >  $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (15.45 มิลลิโมลต่อกรัม) >  $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$  (14.89 มิลลิโมลต่อกรัม) >  $\text{CeO}_2$  (14.44 มิลลิโมลต่อกรัม) >  $\text{CeO}_2\text{-AA}$  (12.18 มิลลิโมลต่อกรัม) โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวโดยการกักเซาะด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ ( $\text{CeO}_2\text{-B}$ ) มีประสิทธิภาพสูงที่สุด โดยมีค่าการสังเคราะห์ไคเมทิลคาร์บอนเนตที่ 17.90 มิลลิโมลต่อกรัม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CeO}_2\text{-B}$  มีปริมาณ  $\text{Ce}^{3+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนที่สูง ซึ่งทำหน้าที่เป็นตำแหน่งว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อพิจารณาผลของการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงจาก  $\text{CeO}_2$  และ  $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$  เห็นได้ว่าการผ่านคลื่นมีผลอย่างมากในการปรับปรุงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไคเมทิลคาร์บอนเนตที่สูงขึ้น เนื่องจากความแรงในการสั่นทำให้อนุภาคเกิดการแตกหักและมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มสูงขึ้น ในกรณีของการศึกษาผลของความแรงในการรีดิวซ์ของกรดแอสคอร์บิกและโซเดียมโบโรไฮไดรด์พบว่าโซเดียมโบโรไฮไดรด์แสดงความสามารถในการกักเซาะพื้นผิวและรีดิวซ์  $\text{Ce}^{4+}$  ไปเป็น  $\text{Ce}^{3+}$  ได้มากกว่าส่งผลให้  $\text{CeO}_2\text{-B}$  มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไคเมทิลคาร์บอนเนตได้ดี และจากการศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวหนึ่งและสองขั้นตอนพบว่าการปรับปรุงพื้นผิวหนึ่งขั้นตอนแสดงประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไคเมทิลคาร์บอนเนตได้สูงกว่าสองขั้นตอน เนื่องจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการกักเซาะโดยตรงจากตัวรีดิวซ์ ซึ่งสร้างความบกพร่องขึ้นบนพื้นผิว แต่ในกรณีของการปรับปรุงพื้นผิวสองขั้นตอนในการเติมโลหะคอปเปอร์-ออกไซด์โดยวิธีการเปียกชุ่มในขั้นตอนที่สอง อนุภาคโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ไปยึดเกาะอย่างแข็งแรงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและปกคลุมจุดบกพร่องที่เกิดขึ้นในการปรับปรุงพื้นผิวจากขั้นตอนแรกด้วยการกักเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ ในกรณีของ  $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$  ที่มีประสิทธิภาพที่ดีกว่า  $\text{CeO}_2\text{-AA}$  เป็นผลโดยตรงมาจากการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์โดยวิธีการเปียกชุ่ม วิทยานิพนธ์ฉบับนี้แสดงให้เห็นว่าการกักเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิกความเข้มสูงเป็นวิธีที่ง่ายและมีประสิทธิภาพในการปรับปรุงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาผลของการใช้สารเคมีเพิ่มเติม เช่น ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ ( $\text{LiAlH}_4$ ) ที่มีประสิทธิภาพในการรีดิวซ์ได้ดีกว่าโซเดียมโบโรไฮไดรด์ เนื่องจากพันธะระหว่างลิเทียมและไฮโดรเจน ( $\text{Al-H}$ ) มีความเป็นขั้วที่สูง จึงทำให้  $\text{LiAlH}_4$  มีคุณสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ที่แรง ในการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกักเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีประสิทธิภาพในการสร้างจุดบกพร่องบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2.2 ศึกษาผลของการใช้โลหะชนิดอื่น ๆ เช่น เซอร์โคเนียม (zirconium; Zr) เหล็ก (iron; Fe) และแพลทินัม (platinum; Pt) ในการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ โดยการเติมด้วยวิธีการเปียกชุ่มที่มีต่อประสิทธิภาพในการสร้างจุดบกพร่องบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2.3 ศึกษาผลของปริมาณโซเดียมโบโรไฮไดรด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยการกักเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์และการเติมด้วยวิธีการเปียกชุ่ม ตามลำดับ ที่มีผลต่อสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2.4 ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนेटโดยตรงจากคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล เช่น อุณหภูมิ และความดัน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

1. Saenruk Thongsawat, Surachai Chancharat, and K. Sooksakol. *Carbon Dioxide Emissions and Economic Growth: Evidence from ASEAN Countries*. in *Suranaree J. Soc. Sci.* 2016.
2. จดหมายถึงมนุษยชาติ 'ปัญหาสิ่งแวดล้อมอาจทำให้โลกเสียหายเกินเยียวยา'. 2560 [cited 10 ธันวาคม 2563 ]; Available from: <https://voicetv.co.th/read/Sy6hK0KyM>.
3. Unnikrishnan P and S. Darbha, *Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO<sub>2</sub> and methanol*. *Chem. Sci.*, 2016. 128: p. 957-965.
4. Bruno Santos, et al., *Review for the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate*. *ChemBioEngReviews*, 2014(1): p. 214-229.
5. Kuenen, H.J., et al., *Novel Process for Conversion of CO<sub>2</sub> to Dimethyl Carbonate using Catalytic Membrane Reactors*, in *Computer Aided Chemical Engineering*, Z. Kravanja and M. Bogataj, Editors. 2016, Elsevier. p. 991-996.
6. Wei Gao, et al., *Surface engineering on CeO<sub>2</sub> nanorods by chemical redox etching and their enhanced catalytic activity for CO oxidation*. *Nanoscale*, 2015. 7: p. 1-5.
7. Shengping Wang, et al., *Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO<sub>2</sub> with methanol*. *Nanoscale*, 2013. 5: p. 5582-5588.
8. Ruigang Wang, Yifan Wang, and Z. Liu, *NaBH<sub>4</sub> surface modification on CeO<sub>2</sub> nanorods supported transition metal catalysts for low temperature CO oxidation*. *ChemCatChem*, 2020. 12: p. 4304-4316.
9. Peter Atkins and J.d. Paula, *ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY*. The kinetics of complex reactions, ed. 8. 2006, New York.
10. Tedsree, K., *Nanocatalyst: Next Generation of Catalytic Technology*. *Burapha Sci. J.*, 2013 18(2): p. 274-280.
11. Zhang, M., et al., *Catalytic materials for direct synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from CO<sub>2</sub>*. *Journal of Cleaner Production*, 2021. 279: p. 123344.
12. Yingjie Zhou, et al., *Novel Cu-Fe bimetal catalyst for the formation of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol*. *RSC Advances*, 2012 2(17): p. 6831-6837.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

13. Selva, M., C.A. Marque, and P. Tundo, *The addition reaction of dialkyl carbonates to ketones*. *Gazzetta chimica italiana*, 1993. 123: p. 515-515.
14. Bortnick, N., et al., *t- Carbinamines, RRR' "CNH<sub>2</sub>. III. The Preparation of Isocyanates, Isothiocyanates and Related Compounds<sup>1</sup>*. *Journal of the American Chemical Society*, 1956. 78(17): p. 4358-4361.
15. Vauthey, I., et al., *An environmentally benign access to carbamates and ureas*. *Tetrahedron Letters*, 2000. 41(33): p. 6347-6350.
16. Selva, M., P. Tundo, and A. Perosa, *The synthesis of alkyl carbamates from primary aliphatic amines and dialkyl carbonates in supercritical carbon dioxide*. *Tetrahedron Letters*, 2002. 43(7): p. 1217-1219.
17. การสังเคราะห์สารอินทรีย์ระหว่างประเทศจีนคาร์บอนไดเมทิล (DMC). [cited 15 ธันวาคม 2563]; Available from: [http://dhchemical.daiinfo.com/product-detail/China-Organic-synthesis-intermediate-Dimethyl-carbonate--DMC--CAS-616-38-6\\_361.html](http://dhchemical.daiinfo.com/product-detail/China-Organic-synthesis-intermediate-Dimethyl-carbonate--DMC--CAS-616-38-6_361.html).
18. Delledonne, D., F. Rivetti, and U. Romano, *Developments in the production and application of dimethylcarbonate*. *Applied Catalysis A: General*, 2001. 221(1-2): p. 241-251.
19. King, S., *Oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate by solid-state ion-exchanged CuY catalysts*. *Catalysis Today*, 1997. 33(1-3): p. 173-182.
20. Cui, H., et al., *Transesterification of ethylene carbonate with methanol in supercritical carbon dioxide*. *The Journal of supercritical fluids*, 2004. 30(1): p. 63-69.
21. Cao, Y., et al., *Research progress in the direct synthesis of dimethyl carbonate from CO<sub>2</sub> and methanol*. *Catalysis Surveys from Asia*, 2012. 16(3): p. 138-147.
22. Tamboli, A.H., A.A. Chaugule, and H. Kim, *Catalytic developments in the direct dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol*. *Chemical Engineering Journal*, 2017. 323: p. 530-544.
23. CeO<sub>2</sub>. 2016 [cited 16 ธันวาคม 2020]; Available from: <https://wanfengtech.en.made-in-china.com/product/csOnwKECLUVr/China-Large-Size-Cerium-Oxide-for-Sale.html>.

24. ปี ลั่น จั้วลาย and อ. ตั้งตระการ. การสังเคราะห์และคุณสมบัติเฉพาะของสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียมซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล. การประชุมวิชาการเสนอผลงานวิจัยบัณฑิตศึกษา ระดับชาติและนานาชาติ. 2560. อาคารพจน์ สารสิน มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
25. Ma, Y., et al., *Regulating the surface of nanoceria and its applications in heterogeneous catalysis*. Surface Science Reports, 2018. 73(1): p. 1-36.
26. Zhang, D., et al., *Shape-controlled synthesis and catalytic application of ceria nanomaterials*. Dalton transactions, 2012. 41(48): p. 14455-14475.
27. Wada, S., et al., *Catalytic conversion of carbon dioxide into dimethyl carbonate using reduced copper-cerium oxide catalysts as low as 353 K and 1.3 MPa and the reaction mechanism*. Frontiers in Chemistry, 2013. 1: p. 8.
28. Kumar, P., et al., *Active ceria-calcium oxide catalysts for dimethyl carbonate synthesis by conversion of CO<sub>2</sub>*. Powder Technology, 2017. 309: p. 13-21.
29. Kumar, P., et al., *Conversion of carbon dioxide along with methanol to dimethyl carbonate over ceria catalyst*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. 3(4): p. 2943-2947.
30. วิทยากร, น., กระบวนการสังเคราะห์ผงละเอียดสำหรับเซรามิกขั้นสูง. กระบวนการเตรียมผงละเอียดด้วยการสังเคราะห์ในสถานะเฟสของเหลว: กระบวนการตกตะกอน. 2559, กรุงเทพมหานคร: หน่วยวิจัยวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
31. Luo, Y., et al., *Rising up: hierarchical metal-organic frameworks in experiments and simulations*. Advanced materials, 2019. 31(26): p. 1901744.
32. Mamontov, E., et al., *Lattice defects and oxygen storage capacity of nanocrystalline ceria and ceria-zirconia*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. 104(47): p. 11110-11116.
33. Shehata, N., et al., *Reduced erbium-doped ceria nanoparticles: one nano-host applicable for simultaneous optical down-and up-conversions*. Nanoscale research letters, 2014. 9(1): p. 1-6.
34. Lawrence, N.J., et al., *Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation*. Nano letters, 2011. 11(7): p. 2666-2671.
35. Sakthivel, T.S., et al., *Engineering of nanoscale defect patterns in CeO<sub>2</sub> nanorods via ex situ and in situ annealing*. Nanoscale, 2015. 7(12): p. 5169-5177.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

36. Khan, M.M., et al., *Defect-induced band gap narrowed CeO<sub>2</sub> nanostructures for visible light activities*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. 53(23): p. 9754-9763.
37. Li, J., et al., *Pressure regulations on the surface properties of CeO<sub>2</sub> nanorods and their catalytic activity for CO oxidation and nitrile hydrolysis reactions*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. 8(35): p. 22988-22996.
38. Jia, A.-P., et al., *Study of catalytic activity at the CuO– CeO<sub>2</sub> interface for CO oxidation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. 114(49): p. 21605-21610.
39. ใช้เทียมวงศ์, ศ., เคมีวิเคราะห์. เคมีไฟฟ้าเบื้องต้น, ed. 13. 2555, กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
40. ศรมน, ส., วิตามินกับอนุมูลอิสระ. ว. วิทย. เทคโนโลยี. หัวเฉียวเฉลิมพระเกียรติ 81, 2559. 1: p. 80-92.
41. Thomas, J.B., J.H. Yen, and K.E. Sharpless, *Characterization of NIST food-matrix standard reference materials for their vitamin C content*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2013. 405(13): p. 4539-4548.
42. *Sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>)*. [cited 24 มิถุนายน 2564]; Available from: [https://www.softschools.com/formulas/chemistry/sodium\\_borohydride\\_formula/399/](https://www.softschools.com/formulas/chemistry/sodium_borohydride_formula/399/).
43. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเปียกชุ่ม. [cited 24 มิถุนายน 2564]; Available from: [https://research.kmutnb.ac.th/upload\\_doc/project/2908/doc/%202.pdf](https://research.kmutnb.ac.th/upload_doc/project/2908/doc/%202.pdf).
44. ผลนาค, ฉ., การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีโซโนเคมี. วารสารฟิสิกส์ไทย, 2016. 33: p. 16-19.
45. *Ultrasound in Food Processing*. [cited 19 ธันวาคม 2564]; Available from: [http://conf.agi.nu.ac.th/agmis/download/publication/79\\_file.pdf](http://conf.agi.nu.ac.th/agmis/download/publication/79_file.pdf).
46. *Sonochemical method*. [cited 19 ธันวาคม 2564]; Available from: [https://www.altrasonic.com/Ultrasonic-Acoustic-Cavitation-In-Sonochemistry\\_n34](https://www.altrasonic.com/Ultrasonic-Acoustic-Cavitation-In-Sonochemistry_n34).
47. Qi, Y., et al., *Controllable synthesis of transition metal ion-doped CeO<sub>2</sub> micro/nanostructures for improving photocatalytic performance*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. 782: p. 780-788.
48. Zhang, D., et al., *Synthesis of CeO<sub>2</sub> nanorods via ultrasonication assisted by polyethylene glycol*. Inorganic chemistry, 2007. 46(7): p. 2446-2451.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

49. Chen, J., et al., *Surface engineering protocol to obtain an atomically dispersed Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst with high activity and stability for CO oxidation*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. 6(11): p. 14054-14062.
50. Hatami, M. and M.Y. Panah, *Ultrasonic assisted synthesis of nanocomposite materials based on resole resin and surface modified nano CeO<sub>2</sub>: Chemical and morphological aspects*. Ultrasonics Sonochemistry, 2017. 39: p. 160-173.
51. Zhang, X., et al., *CeO<sub>2</sub> nanoparticles modified by CuO nanoparticles for low-temperature CO oxidation with high catalytic activity*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2020. 147: p. 109651.
52. Xiazhang, L., et al., *Modified-EISA synthesis of mesoporous high surface area CeO<sub>2</sub> and catalytic property for CO oxidation*. Journal of Rare Earths, 2009. 27(6): p. 943-947.
53. Marciniak, A.A., et al., *Synthesis of dimethyl carbonate from CO<sub>2</sub> and methanol over CeO<sub>2</sub>: Role of copper as dopant and the use of methyl trichloroacetate as dehydrating agent*. Journal of Catalysis, 2019. 371: p. 88-95.
54. เห็นประเสริฐแท้, ศ., *ทำไมต้องมีเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)*. 2555, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ: MTEC.
55. รักไทยเจริญชีพ, ศ., *ประโยชน์จากเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) ในงานทดสอบวัสดุติบและผลิตภัณฑ์*. กรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2558. 197: p. 38-40.
56. *The Bragg's Law*. [cited 20 มิถุนายน 2565]; Available from: [https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05\\_5-en.html](https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html).
57. ภูริจารุยางกูร, ศ., *การตรวจวิเคราะห์ดินโดยวิธี FTIR และการวัดสีดิน*. 2559, ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชานิติวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร.
58. อนุชิตโอฬาร, ว., *FT-IR Imaging*. MTEC, 2546: p. 67-70.
59. Farahmandjou, M., M. Zarinkamar, and T. Firoozabadi, *Synthesis of Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>) nanoparticles using simple CO-precipitation method*. Revista mexicana de fisica, 2016. 62(5): p. 496-499.
60. ศูนย์นวัตกรรมวัสดุ. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. 20 มิถุนายน 2564]; Available from: [http://mic.eng.ku.ac.th/facilities-detail.php?id\\_sub=42&id=39](http://mic.eng.ku.ac.th/facilities-detail.php?id_sub=42&id=39).
61. Zhang, D.E., et al., *Optical and electrochemical properties of CeO<sub>2</sub> spindles*. ChemPhysChem, 2006. 7(12): p. 2468-2470.
62. Zhou, W., et al., *Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)*, in *Scanning microscopy for nanotechnology*. 2006, Springer. p. 1-40.

63. ศิริพันธ์โนน, ป., เอกสารประกอบการสอน บทที่ 6-กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน 2557, กรุงเทพมหานคร: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
64. Panahi-Kalamuei, M., et al., *Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanoparticles via hydrothermal route*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. 21: p. 1301-1305.
65. วิศิษฎ์พงษ์, ย., การทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิSSION. MTEC, 2557: p. 67-72.
66. เทคโนโลยีการสร้างระดับนาโน. *Electron microscope* กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน. [cited 19 มกราคม 2566]; Available from: <https://il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>.
67. Sutthatang, T. การศึกษา *Surface area and porosity analyzer* ด้วยเทคนิค *Gas adsorption (BET)*. [cited 20 มิถุนายน 2564]; Available from: [https://www.sci.nu.ac.th/slcs/tools.php?tool\\_ID=29](https://www.sci.nu.ac.th/slcs/tools.php?tool_ID=29).
68. จินดาวุฒิกุล, ส., การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ. วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2555. 189: p. 22-24.
69. แม้น อมรสิทธิ์ and อ. เพชรสม, หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. รามานสเปกโทรสโกปี, ed. 2. 2539, กรุงเทพมหานคร: ชวนพิมพ์.
70. ศิริพันธ์โนน, ป., เอกสารประกอบการสอน บทที่ 4 เครื่องวิเคราะห์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปีของรังสีเอกซ์. 2557, กรุงเทพมหานคร: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
71. อัครวิเศษ, อ., การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการโปรแกรมออลูมิเนียม. วารสารวิทยาศาสตร์ มข, 2557. 1: p. 38-52.
72. Kim, H.N. and K.S. Suslick, *The effects of ultrasound on crystals: Sonocrystallization and sonofragmentation*. Crystals, 2018. 8(7): p. 280.
73. Ruirun, C., et al., *Effects of ultrasonic vibration on the microstructure and mechanical properties of high alloying TiAl*. Scientific reports, 2017. 7(1): p. 1-15.
74. Zhang, Z., et al., *Enhancement of crystallization processes by power ultrasound: current state-of-the-art and research advances*. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2015. 14(4): p. 303-316.
75. Liyanage, A.D., et al., *Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Y-doped CeO<sub>2</sub> nanorods*. Acs Catalysis, 2014. 4(2): p. 577-584.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

76. Kim-Lohsoontorn, P., et al., *Preparation of CeO<sub>2</sub> Nano Rods Through a Sonication-Assisted Precipitation*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2014. 11(4): p. 645-653.
77. Culica, M.E., et al., *Cellulose acetate incorporating organically functionalized CeO<sub>2</sub> NPs: efficient materials for UV filtering applications*. Materials, 2020. 13(13): p. 2955.
78. Jayakumar, G., A.A. Irudayaraj, and A.D. Raj, *Investigation on the synthesis and photocatalytic activity of activated carbon–cerium oxide (AC–CeO<sub>2</sub>) nanocomposite*. Applied Physics A, 2019. 125(11): p. 1-9.
79. Jobbagy, M., et al., *Synthesis of copper-promoted CeO<sub>2</sub> catalysts*. Chemistry of Materials, 2006. 18(7): p. 1945-1950.
80. RAMJEYANTHI, N., M. Alagar, and D. Muthuraman, *Effect of calcination temperature on the structural and optical properties of synthesized CeO<sub>2</sub> nanoparticles via chemical method*. Journal of Applied Science and Computations, 2019.
81. Phoka, S., et al., *Synthesis, structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route*. Materials Chemistry and Physics, 2009. 115(1): p. 423-428.
82. Kumar, E., P. Selvarajan, and D. Muthuraj, *Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanocrystals by solvothermal route*. Materials Research, 2013. 16: p. 269-276.
83. Le, T.T., et al., *Efficient synthesis of alkali borohydrides from mechanochemical reduction of borates using magnesium–aluminum-based waste*. Metals, 2019. 9(10): p. 1061.
84. Andrieux, J., et al., *Synthesis, characterization, and crystal structure of a new trisodium tetraborate, Na<sub>3</sub>[B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]*. Inorganic chemistry, 2010. 49(11): p. 4830-4835.
85. Kibar, M.E. and A.N. Akin, *A novel process for CO<sub>2</sub> capture by using sodium metaborate. Part I: effects of calcination*. Environmental Science and Pollution Research, 2018. 25(4): p. 3446-3457.
86. Shen, J., et al., *Ascorbate oxidation by iron, copper and reactive oxygen species: Review, model development, and derivation of key rate constants*. Scientific reports, 2021. 11(1): p. 7417.

87. Šljukić, B., et al., *Analytical monitoring of sodium borohydride*. Analytical Methods, 2013. 5(4): p. 829-839.
88. LeBlanc, J.G., *Vitamin C - an Update on Current Uses and Functions*. 2019.
89. İzgi, M.S., et al., *CeO<sub>2</sub> supported multimetallic nano materials as an efficient catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. 45(60): p. 34857-34866.
90. Zhang, H., et al., *Synthesis of hollow ellipsoidal silica nanostructures using a wet-chemical etching approach*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. 375(1): p. 106-111.
91. Su, Y., et al., *The Template-Free Synthesis of CuO@ CeO<sub>2</sub> Nanospheres: Facile Strategy, Structure Optimization, and Enhanced Catalytic Activity toward CO Oxidation*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2018. 2018(25): p. 2927-2934.
92. Pilli, A., et al., *Atomic layer deposition of BN as a novel capping barrier for B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2019. 37(4): p. 041505.
93. Wang, Y., et al., *Synthesis of porous Cu<sub>2</sub>O/CuO cages using Cu-based metal-organic frameworks as templates and their gas-sensing properties*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. 3(24): p. 12796-12803.
94. Hu, J., et al., *Revealing the Adsorption and Decomposition of EP-PTCDI on a Cerium Oxide Surface*. ACS omega, 2019. 4(19): p. 17939-17946.
95. Wang, Y. and R. Wang, *Effects of chemical etching and reduction activation of CeO<sub>2</sub> nanorods supported ruthenium catalysts on CO oxidation*. Journal of Colloid and Interface Science, 2022. 613: p. 836-846.
96. Liu, B., et al., *Oxygen vacancy promoting dimethyl carbonate synthesis from CO<sub>2</sub> and methanol over Zr-doped CeO<sub>2</sub> nanorods*. ACS Catalysis, 2018. 8(11): p. 10446-10456.
97. Fu, Z., et al., *TiO<sub>2</sub>-doped CeO<sub>2</sub> nanorod catalyst for direct conversion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH to dimethyl carbonate: catalytic performance and kinetic study*. ACS omega, 2018. 3(1): p. 198-207.
98. Liu, B., et al., *Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO<sub>2</sub> and methanol over CaO-CeO<sub>2</sub> catalysts: The role of acid-base properties and surface oxygen vacancies*. New Journal of Chemistry, 2017. 41(20): p. 12231-12240.

99. Tamboli, A.H., et al., *Direct dimethyl carbonates synthesis over CeO<sub>2</sub> and evaluation of catalyst morphology role in catalytic performance*. *Catalysts*, 2021. 11(2): p. 223.
100. Alammar, T., et al., *Ionic liquid-assisted sonochemical preparation of CeO<sub>2</sub> nanoparticles for CO oxidation*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015. 3(1): p. 42-54.
101. Bian, J., et al., *Direct synthesis of dimethyl carbonate over activated carbon supported Cu-based catalysts*. *Chemical Engineering Journal*, 2010. 165(2): p. 686-692.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

### การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์

#### 1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์

ใช้อัตราส่วนโดยโมลของซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ต่อยูเรียเป็น 12:400

1.1 ใช้ปริมาณ  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  12 mmol

$$\text{มวลโมเลกุล } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 434.22 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{ซึ่ง } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 12 \text{ mmol} \times 434.22 \text{ g mol}^{-1} = 5.2106 \text{ g}$$

1.2 ใช้ปริมาณยูเรีย 400 mmol

$$\text{มวลโมเลกุลยูเรีย} = 60.06 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{ซึ่งยูเรีย} = 400 \text{ mmol} \times 60.06 \text{ g mol}^{-1} = 24.0240 \text{ g}$$

∴ ปริมาณ  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และยูเรียที่ต้องชั่ง คือ 5.2106 g และ 24.0240 g ตามลำดับ

#### 2. การเตรียมสารเคมีที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวโดยการกัดเซาะด้วยสารเคมีผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์และการเติมโลหะด้วยวิธีการเปียกชุ่ม

2.1 กรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 โมลาร์ ปริมาตร 6 มิลลิเมตร (24 มิลลิโมล)

$$\text{มวลโมเลกุลกรดแอสคอร์บิก} = 176.12 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{ซึ่งกรดแอสคอร์บิก} = 24 \text{ mmol} \times 176.12 \text{ g mol}^{-1} = 4.2269 \text{ g}$$

2.2 โซเดียมโบโรไฮไดรด์ความเข้มข้น 4 โมลาร์ ปริมาตร 6 มิลลิเมตร (24 มิลลิโมล)

$$\text{มวลโมเลกุลโซเดียมโบโรไฮไดรด์} = 37.83 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{ซึ่งโซเดียมโบโรไฮไดรด์} = 24 \text{ mmol} \times 37.83 \text{ g mol}^{-1} = 0.9079 \text{ g}$$

2.3 คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรตความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยมวล ปริมาตร 6 มิลลิเมตร

ในตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หนัก 1.0000 g

$$\text{ร้อยละโดยมวล} = \frac{\text{มวลของตัวละลาย}}{\text{มวลของตัวละลาย} + \text{มวลของตัวทำละลาย}} \times 100$$

$$\text{ร้อยละโดยมวล} = \frac{\text{มวลของ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{มวลของ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{มวลของ } \text{CeO}_2} \times 100$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$5 = \frac{\text{มวลของ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{มวลของ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 1.0000} \times 100$$

$$5 \text{ มวลของ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 5.0000 = \text{มวลของ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \times 100$$

$$0.05 \text{ มวลของ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 0.05 = \text{มวลของ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$0.05 \text{ มวลของ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{มวลของ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = -0.05$$

$$0.95 \text{ มวลของ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.05$$

$$\text{มวลของ } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.0526 \text{ g}$$

∴ ปริมาณกรดแอสคอร์บิก โซเดียมโบโรไฮไดรด์ และคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรตที่ต้องชั่ง  
คือ 4.2269 0.9079 และ 0.0526 กรัม ตามลำดับ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

### การคำนวณหาขนาดของหน่วยเซลล์

การคำนวณขนาดของหน่วยเซลล์ (lattice parameter) ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทำได้โดยการใช้สูตรในการคำนวณจากสมการตามกฎของแบร์ริก (Bragg's law) ดังแสดงในสมการที่ 3.1

ตัวอย่างการคำนวณขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวจากรูปที่ 4.1 (a)  $\text{CeO}_2$  รูปแบบการเลี้ยวเบนรังเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ , JCPDS 00-034-0394) ของระนาบ (111)

$$\text{โดยที่ } 2\theta = 28.50949^\circ$$

$$\text{จะได้ } \theta = 14.25475^\circ$$

จากสูตรในสมการที่ 3.1

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$$1 \times 1.540 = 2d \sin(14.25475)$$

$$d = 3.1271 \text{ \AA}$$

$$\text{หาขนาดหน่วยเซลล์จากสมการ } a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$a = 3.1271 \sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}$$

$$a = 5.4181 \text{ \AA}$$

∴ ที่  $2\theta = 28.50949^\circ$  สามารถคำนวณขนาดของหน่วยเซลล์ได้เท่ากับ 5.4181 อังสตรอม

ตารางที่ ข-1 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว (CeO<sub>2</sub>)

peak	2 $\theta$ , °	$\theta$ , °	(hkl)	d-spacing	a (Å)
1	28.50949	14.25475	(111)	3.1281	5.4181
2	33.05272	16.52636	(200)	2.7078	5.4156
3	47.41577	23.70789	(220)	1.9157	5.4184
4	56.31150	28.15575	(311)	1.6323	5.4138
ขนาดหน่วยเฉลี่ย					5.4165
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน					0.0022

ตารางที่ ข-2 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยน้ำปราศจากไอออน (CeO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)

peak	2 $\theta$ , °	$\theta$ , °	(hkl)	d-spacing	a (Å)
1	28.53069	14.26535	(111)	3.1259	5.4141
2	33.09237	16.54619	(200)	2.7046	5.4093
3	47.44654	23.72327	(220)	1.9145	5.4151
4	56.35707	28.17854	(311)	1.6311	5.4098
ขนาดหน่วยเฉลี่ย					5.4121
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน					0.0030

ตารางที่ ข-3 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิก (CeO<sub>2</sub>-AA)

peak	2 $\theta$ , °	$\theta$ , °	(hkl)	d-spacing	a (Å)
1	28.53323	14.26662	(111)	3.1256	5.4137
2	33.08592	16.54296	(200)	2.7051	5.4103
3	47.41907	23.70954	(220)	1.9156	5.4180
4	56.25417	28.12709	(311)	1.6334	5.4189
ขนาดหน่วยเฉลี่ย					5.4152
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน					0.0040

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข-4 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย  
โซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{CeO}_2\text{-B}$ )

peak	$2\theta, ^\circ$	$\theta, ^\circ$	(hkl)	d-spacing	a (Å)
1	28.52804	14.26402	(111)	3.1261	5.4146
2	33.06735	16.53368	(200)	2.7066	5.4132
3	47.46291	23.73146	(220)	1.9139	5.4133
4	56.42125	28.21063	(311)	1.6294	5.4042
ขนาดหน่วยเฉลี่ย					5.4113
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน					0.0048

ตารางที่ ข-5 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย  
การเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ )

peak	$2\theta, ^\circ$	$\theta, ^\circ$	(hkl)	d-spacing	a (Å)
1	28.54757	14.27379	(111)	3.1240	5.4120
2	33.10477	16.55239	(200)	2.7037	5.4073
3	47.4695	23.73475	(220)	1.9136	5.4126
4	56.32699	28.16349	(311)	1.6319	5.4125
ขนาดหน่วยเฉลี่ย					5.4109
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน					0.0025

ตารางที่ ข-6 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย  
กรดแอสคอร์บิกตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$ )

peak	$2\theta, ^\circ$	$\theta, ^\circ$	(hkl)	d-spacing	a (Å)
1	28.54940	14.27470	(111)	3.1238	5.4106
2	33.10175	16.55088	(200)	2.7039	5.4078
3	47.46562	23.73281	(220)	1.9138	5.4130
4	56.28940	28.14470	(311)	1.6329	5.4157
ขนาดหน่วยเฉลี่ย					5.4118
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน					0.0034

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข-7 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>-B-CuO)

peak	2 $\theta$ , °	$\theta$ , °	(hkl)	d-spacing	a (Å)
1	28.53002	14.26501	(111)	3.1259	5.4143
2	33.10942	16.55471	(200)	2.7033	5.4066
3	47.47177	23.73589	(220)	1.9136	5.4124
4	56.31049	28.15525	(311)	1.6324	5.4139
ขนาดหน่วยเฉลี่ย					5.4118
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน					0.0036



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ค

### การคำนวณหาขนาดผลึก

การคำนวณหาขนาดผลึก (crystallize size) ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทำได้โดยใช้สูตรในการคำนวณหาขนาดผลึกโดยสมการของเดอว์บาย-เชอร์เรอร์ (Debye-Scherrer) ดังแสดงในสมการที่ 3.2

ตัวอย่างการคำนวณหาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์จากรูปที่ 4.1 (a)  $\text{CeO}_2$  รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ , JCPDS 00-034-0394) ของระนาบ (111)

$$\text{โดยที่ } 2\theta = 28.50949^\circ$$

$$\text{จะได้ } \theta = 14.25475^\circ$$

แปลงหน่วยของตำแหน่ง  $\theta$  และ FWHM จากมุมในระบบองศาเป็นมุมในระบบเรเดียน

จากสูตร

$$\text{radian} = \frac{\text{degree} \times \pi}{180}$$

แทนค่า  $\theta$

$$\text{radian} = \frac{14.25475 \times \pi}{180}$$

$$\text{radian} = 0.24879 \text{ rad}$$

∴ มุม  $\theta$  เท่ากับ 0.24879 เรเดียน

แทนค่า FWHM จากผลการวิเคราะห์เทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 00-034-0394 วิเคราะห์ได้ค่า FWHM ที่  $2\theta = 28.50949^\circ$  เท่ากับ  $0.4042^\circ$

$$\text{radian} = \frac{0.4042 \times \pi}{180}$$

$$\text{radian} = 0.0071 \text{ rad}$$

∴ FWHM เท่ากับ 0.0071 เรเดียน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นนำมาแทนค่าในสูตรหาขนาดผลึกของเดบาย-เซอร์เรอร์  
จากสูตรในสมการที่ 3.2

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$$

แทนค่า

$$D = \frac{0.94 \times 0.1540}{0.0071 \cos 0.24879}$$

$$D = 21.178625 \text{ nm}$$

∴ ที่  $2\theta = 28.50949^\circ$  สามารถคำนวณขนาดผลึกได้เท่ากับ 21.178625 นาโนเมตร

ตารางที่ ค-1 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว ( $\text{CeO}_2$ )

peak	$2\theta, ^\circ$	$\theta, ^\circ$	(hkl)	FWHM, $^\circ$	FWHM ( $\beta$ ), red	Size (D), nm
1	28.50949	14.25475	(111)	0.4042	0.0071	21.178625
2	33.05272	16.52636	(200)	0.3769	0.0066	22.961926
3	47.41577	23.70789	(220)	0.5201	0.0091	17.422726
4	56.31150	28.15575	(311)	0.5929	0.0103	15.871778
ขนาดผลึกเฉลี่ย						19.36
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน						3.28

ตารางที่ ค-2 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยน้ำปราศจากไอออน ( $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ )

peak	$2\theta, ^\circ$	$\theta, ^\circ$	(hkl)	FWHM, $^\circ$	FWHM ( $\beta$ ), red	Size (D), nm
1	28.53069	14.26535	(111)	0.4527	0.0079	18.910543
2	33.09237	16.54619	(200)	0.3721	0.0065	23.260519
3	47.44654	23.72327	(220)	0.6961	0.0121	13.019148
4	56.35707	28.17854	(311)	0.6552	0.0114	14.365661
ขนาดผลึกเฉลี่ย						17.39
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน						4.66

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค-3 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิก (CeO<sub>2</sub>-AA)

peak	2 $\theta$ , °	$\theta$ , °	(hkl)	FWHM, °	FWHM ( $\beta$ ), red	Size (D), nm
1	28.53323	14.26662	(111)	0.4436	0.0077	19.298682
2	33.08592	16.54296	(200)	0.4040	0.0071	21.423561
3	47.41907	23.70954	(220)	0.6045	0.0105	14.990403
4	56.25417	28.12709	(311)	0.6664	0.0116	14.117436
ขนาดผลึกเฉลี่ย						17.46
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน						3.48

ตารางที่ ค-4 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (CeO<sub>2</sub>-B)

peak	2 $\theta$ , °	$\theta$ , °	(hkl)	FWHM, °	FWHM ( $\beta$ ), red	Size (D), nm
1	28.52804	14.26402	(111)	0.4823	0.0084	17.749849
2	33.06735	16.53368	(200)	0.4022	0.0070	21.518344
3	47.46291	23.73146	(220)	0.6317	0.0110	14.347313
4	56.42125	28.21063	(311)	0.6920	0.0121	13.605792
ขนาดผลึกเฉลี่ย						16.81
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน						3.62

ตารางที่ ค-5 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>-CuO)

peak	2 $\theta$ , °	$\theta$ , °	(hkl)	FWHM, °	FWHM ( $\beta$ ), red	Size (D), nm
1	28.54757	14.27379	(111)	0.3870	0.0067	22.121766
2	33.10477	16.55239	(200)	0.3846	0.0067	22.505246
3	47.4695	23.73475	(220)	0.5442	0.0095	16.654588
4	56.32699	28.16349	(311)	0.6274	0.0109	15.000093
ขนาดผลึกเฉลี่ย						19.07
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน						3.81

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค-6 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิกตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$ )

peak	$2\theta, ^\circ$	$\theta, ^\circ$	(hkl)	FWHM, $^\circ$	FWHM ( $\beta$ ), red	Size (D), nm
1	28.54940	14.27470	(111)	0.3781	0.0066	22.642577
2	33.10175	16.55088	(200)	0.3489	0.0061	24.807824
3	47.46562	23.73281	(220)	0.5314	0.0093	17.055499
4	56.28940	28.14470	(311)	0.5223	0.0091	18.015329
ขนาดผลึกเฉลี่ย						20.63
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน						3.70

ตารางที่ ค-7 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CeO}_2\text{-B-CuO}$ )

peak	$2\theta, ^\circ$	$\theta, ^\circ$	(hkl)	FWHM, $^\circ$	FWHM ( $\beta$ ), red	Size (D), nm
1	28.53002	14.26501	(111)	0.3928	0.0069	21.794272
2	33.10942	16.55471	(200)	0.3394	0.0059	25.502716
3	47.47177	23.73589	(220)	0.5900	0.0103	15.361874
4	56.31049	28.15525	(311)	0.6036	0.0105	15.590346
ขนาดผลึกเฉลี่ย						19.56
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน						4.96

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ง

### การคำนวณหาขนาดอนุภาค

การคำนวณหาขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทำได้โดยการวัดขนาดอนุภาคในภาพถ่าย SEM โดยใช้โปรแกรม ImageJ จำนวน 50 ตำแหน่ง ซึ่งลากเส้นผ่านจุดศูนย์กลางไปในแนวตามความกว้าง และยาว ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ ง-1 ถึง ง-7 และ ง-8 ถึง ง-14 ตามลำดับ

#### 1. ความกว้าง

ตารางที่ ง-1 ความกว้างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว ( $\text{CeO}_2$ )

ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )
1	1.816	14	1.682	27	1.643	39	1.565
2	1.878	15	1.360	28	1.774	40	0.738
3	1.106	16	1.614	29	1.851	41	1.079
4	1.804	17	0.774	30	1.182	42	0.688
5	1.784	18	1.426	31	1.395	43	0.947
6	1.892	19	1.697	32	1.685	44	1.467
7	1.043	20	1.682	33	1.399	45	0.865
8	1.789	21	1.589	34	1.765	46	0.684
9	1.067	22	0.679	35	1.770	47	0.587
10	1.638	23	0.930	36	1.560	48	1.381
11	1.526	24	1.317	37	1.718	49	1.696
12	0.688	25	0.532	38	1.847	50	1.091
13	1.747	26	1.742				
ขนาดความกว้างเฉลี่ย							1.38
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน							0.42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-2 ความกว้างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยน้ำ  
ปราศจากไอออน ( $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ )

ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )
1	2.016	14	0.675	27	1.043	39	0.617
2	0.843	15	1.145	28	1.182	40	0.648
3	0.715	16	0.884	29	2.154	41	0.912
4	1.744	17	2.064	30	1.610	42	0.638
5	0.773	18	0.737	31	0.581	43	1.132
6	0.902	19	1.076	32	0.600	44	0.618
7	1.296	20	1.234	33	2.066	45	0.645
8	0.804	21	1.042	34	2.228	46	0.451
9	0.833	22	1.701	35	1.646	47	2.190
10	0.700	23	2.127	36	0.905	48	1.468
11	0.823	24	1.594	37	2.015	49	0.564
12	0.612	25	1.361	38	1.856	50	0.752
13	1.010	26	0.755				
ขนาดความกว้างเฉลี่ย							1.16
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน							0.54

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-3 ความกว้างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย  
กรดแอสคอร์บิก (CeO<sub>2</sub>-AA)

ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )
1	1.441	14	1.297	27	1.068	39	1.188
2	1.325	15	1.297	28	1.480	40	0.540
3	1.324	16	0.705	29	1.299	41	0.524
4	1.254	17	0.600	30	1.101	42	0.592
5	1.307	18	0.459	31	0.946	43	0.813
6	0.977	19	1.209	32	0.543	44	0.543
7	0.450	20	0.654	33	1.487	45	0.998
8	0.669	21	0.804	34	0.483	46	0.698
9	1.161	22	1.069	35	0.519	47	1.342
10	1.135	23	1.305	36	0.650	48	0.477
11	0.557	24	1.155	37	1.241	49	0.659
12	1.135	25	0.503	38	1.193	50	1.117
13	0.720	26	1.622				
ขนาดความกว้างเฉลี่ย							0.95
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน							0.35

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-4 ความกว้างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย  
โซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{CeO}_2\text{-B}$ )

ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )
1	0.996	14	0.626	27	1.058	39	0.702
2	0.894	15	0.682	28	0.752	40	0.785
3	0.734	16	1.020	29	0.783	41	0.606
4	0.847	17	0.674	30	1.150	42	0.740
5	1.036	18	0.722	31	1.021	43	0.626
6	0.829	19	0.695	32	0.928	44	0.829
7	0.900	20	0.846	33	0.785	45	0.889
8	1.009	21	0.576	34	1.028	46	0.551
9	1.010	22	0.803	35	1.006	47	0.734
10	0.749	23	0.610	36	0.930	48	0.646
11	0.889	24	0.966	37	0.742	49	0.610
12	0.915	25	0.837	38	0.820	50	0.610
13	0.669	26	0.613				
ขนาดความกว้างเฉลี่ย							0.81
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน							0.15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-5 ความกว้างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>-CuO)

ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )
1	1.988	14	1.128	27	1.163	39	1.320
2	1.429	15	1.501	28	1.261	40	0.578
3	1.256	16	1.310	29	1.399	41	1.083
4	1.484	17	1.292	30	0.945	42	1.271
5	0.649	18	1.282	31	1.106	43	0.480
6	0.864	19	1.221	32	1.237	44	0.395
7	1.488	20	1.095	33	1.435	45	0.666
8	1.243	21	0.574	34	0.834	46	0.502
9	1.519	22	0.529	35	0.655	47	0.897
10	1.027	23	0.521	36	0.484	48	1.302
11	1.090	24	1.477	37	1.161	49	0.933
12	1.111	25	0.574	38	1.057	50	1.014
13	1.990	26	1.303				
ขนาดความกว้างเฉลี่ย							1.08
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน							0.38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-6 ความกว้างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรด  
แอสคอร์บิกตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>-AA-CuO)

ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )
1	0.874	14	0.626	27	0.541	39	0.538
2	0.506	15	0.569	28	0.448	40	0.665
3	0.679	16	0.513	29	0.435	41	0.609
4	0.650	17	1.653	30	0.751	42	1.292
5	0.564	18	0.636	31	0.679	43	0.560
6	0.504	19	0.688	32	0.653	44	0.644
7	0.697	20	0.553	33	0.510	45	0.640
8	0.600	21	0.688	34	0.726	46	0.547
9	0.636	22	0.645	35	1.740	47	0.683
10	0.564	23	0.560	36	1.184	48	0.645
11	0.702	24	0.547	37	0.617	49	0.694
12	0.596	25	0.537	38	0.724	50	0.645
13	0.698	26	0.481				
ขนาดความกว้างเฉลี่ย							0.68
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน							0.26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-7 ความกว้างของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>-B-CuO)

ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	กว้าง ( $\mu\text{m}$ )
1	1.475	14	0.672	27	1.828	39	0.931
2	1.111	15	1.395	28	1.665	40	1.164
3	2.259	16	1.326	29	1.121	41	0.998
4	0.737	17	0.966	30	1.189	42	1.043
5	1.460	18	1.914	31	0.911	43	0.738
6	1.131	19	0.963	32	0.611	44	1.120
7	1.274	20	1.091	33	0.834	45	0.963
8	1.052	21	1.731	34	1.010	46	1.745
9	1.491	22	1.053	35	1.216	47	1.010
10	0.990	23	1.504	36	0.755	48	1.105
11	1.328	24	1.156	37	1.102	49	1.801
12	1.415	25	1.432	38	0.547	50	1.142
13	1.516	26	1.495				
ขนาดความกว้างเฉลี่ย							1.21
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน							0.36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2. ความยาว

ตารางที่ ง-8 ความยาวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว (CeO<sub>2</sub>)

ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )
1	7.002	14	4.221	27	6.296	39	4.512
2	3.00	15	3.621	28	6.088	40	4.517
3	5.870	16	7.199	29	6.933	41	3.389
4	5.074	17	6.455	30	6.917	42	4.348
5	6.816	18	7.106	31	6.162	43	4.272
6	6.644	19	7.128	32	5.865	44	7.772
7	5.666	20	5.358	33	6.539	45	7.039
8	4.579	21	5.038	34	7.030	46	6.520
9	6.758	22	6.520	35	5.199	47	6.619
10	3.793	23	7.033	36	7.029	48	4.195
11	4.849	24	7.333	37	3.780	49	3.082
12	3.639	25	3.683	38	3.650	50	3.889
13	3.499	26	6.838				
ขนาดความกว้างเฉลี่ย							5.53
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน							1.42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-9 ความยาวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยน้ำ  
ปราศจากไอออน ( $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ )

ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )
1	7.899	14	3.300	27	4.990	39	2.744
2	5.222	15	3.049	28	6.042	40	3.510
3	4.365	16	5.466	29	5.008	41	3.607
4	4.178	17	4.414	30	6.776	42	8.127
5	3.873	18	3.324	31	4.360	43	6.806
6	4.084	19	3.593	32	4.397	44	7.765
7	5.711	20	4.736	33	6.620	45	8.187
8	4.027	21	3.019	34	5.910	46	8.193
9	5.326	22	5.050	35	8.166	47	7.525
10	5.313	23	5.491	36	3.124	48	3.377
11	3.404	24	3.009	37	2.802	49	4.707
12	5.131	25	4.210	38	3.730	50	3.337
13	4.198	26	7.826				
ขนาดความกว้างเฉลี่ย							4.98
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน							1.66

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-10 ความยาวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย  
กรดแอสคอร์บิก (CeO<sub>2</sub>-AA)

ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )
1	5.512	14	5.696	27	2.945	39	4.336
2	5.400	15	2.952	28	3.370	40	3.631
3	3.369	16	5.175	29	2.667	41	2.797
4	5.433	17	5.483	30	5.030	42	3.123
5	3.592	18	5.659	31	2.387	43	2.499
6	5.471	19	3.375	32	3.760	44	5.136
7	4.514	20	2.084	33	3.381	45	3.235
8	4.047	21	2.751	34	5.518	46	5.552
9	4.599	22	3.400	35	3.147	47	5.828
10	4.879	23	2.150	36	5.515	48	3.418
11	5.326	24	5.343	37	2.958	49	2.129
12	5.158	25	3.104	38	3.375	50	2.786
13	3.188	26	5.790				
ขนาดความกว้างเฉลี่ย							4.04
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน							1.21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-11 ความยาวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย  
โซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{CeO}_2\text{-B}$ )

ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )
1	5.339	14	3.697	27	3.864	39	3.994
2	4.114	15	4.141	28	4.629	40	3.542
3	3.897	16	2.711	29	5.260	41	4.073
4	4.020	17	4.212	30	4.080	42	3.986
5	4.444	18	3.876	31	5.359	43	3.931
6	6.049	19	3.892	32	3.763	44	4.281
7	3.671	20	3.800	33	4.078	45	4.777
8	5.409	21	5.028	34	3.760	46	4.768
9	3.843	22	4.172	35	3.666	47	3.501
10	4.139	23	4.066	36	4.305	48	4.330
11	4.044	24	3.936	37	4.100	49	4.331
12	5.272	25	3.908	38	3.969	50	4.794
13	3.858	26	5.098				
ขนาดความกว้างเฉลี่ย							4.24
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน							0.61

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-12 ความยาวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>-CuO)

ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )
1	6.653	14	3.877	27	6.523	39	2.720
2	5.104	15	2.028	28	8.204	40	2.143
3	7.119	16	3.400	29	7.844	41	2.733
4	6.589	17	3.488	30	4.624	42	3.472
5	6.827	18	4.795	31	6.082	43	3.172
6	4.361	19	6.365	32	7.271	44	4.863
7	5.806	20	2.297	33	4.517	45	6.686
8	5.863	21	6.433	34	5.220	46	1.889
9	4.200	22	5.822	35	5.627	47	3.388
10	4.634	23	2.936	36	5.655	48	6.186
11	6.294	24	5.812	37	4.328	49	4.808
12	2.533	25	4.480	38	7.469	50	2.799
13	5.452	26	5.880				
ขนาดความกว้างเฉลี่ย							4.94
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน							1.67

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-13 ความยาวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย  
กรดแอสคอร์บิกตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>-AA-CuO)

ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )
1	4.317	14	2.845	27	3.951	39	3.462
2	3.417	15	3.047	28	6.365	40	3.505
3	3.694	16	4.008	29	2.481	41	3.686
4	2.796	17	5.996	30	3.281	42	3.568
5	3.103	18	3.725	31	3.496	43	3.408
6	3.163	19	3.949	32	3.237	44	3.705
7	3.118	20	3.864	33	4.378	45	3.547
8	3.283	21	3.464	34	2.710	46	3.290
9	3.666	22	3.752	35	3.554	47	2.711
10	3.259	23	2.232	36	3.664	48	2.596
11	2.949	24	3.399	37	4.099	49	3.659
12	3.568	25	3.274	38	2.585	50	3.632
13	4.507	26	3.779				
ขนาดความกว้างเฉลี่ย							3.53
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน							0.73

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-14 ความยาวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย  
โซเดียมโบโรไฮไดรด์ตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>-B-CuO)

ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )	ตำแหน่ง ที่	ยาว ( $\mu\text{m}$ )
1	6.026	14	5.084	27	7.527	39	5.299
2	6.600	15	3.471	28	5.738	40	6.225
3	3.610	16	3.774	29	3.506	41	5.571
4	3.411	17	4.658	30	3.846	42	3.872
5	5.950	18	5.771	31	3.702	43	4.231
6	4.824	19	5.617	32	7.446	44	5.344
7	5.646	20	5.750	33	4.000	45	4.706
8	3.673	21	5.444	34	5.938	46	4.180
9	3.610	22	6.817	35	5.361	47	7.017
10	5.508	23	4.932	36	5.389	48	3.896
11	4.176	24	4.886	37	6.019	49	3.755
12	7.256	25	3.784	38	2.707	50	3.796
13	6.868	26	7.439				
ขนาดความกว้างเฉลี่ย							5.07
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน							1.26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก จ

### การคำนวณธาตุองค์ประกอบตามทฤษฎี

การคำนวณค่าร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์

จากสูตร

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนัก} = \frac{\text{มวลโมเลกุลของธาตุองค์ประกอบ}}{\text{มวลโมเลกุลของสารประกอบ}} \times 100$$

เลขมวลของธาตุองค์ประกอบ ดังต่อไปนี้

ซีเรียม เลขมวลเท่ากับ  $140.116 \text{ gmol}^{-1}$

ออกซิเจน เลขมวลเท่ากับ  $15.999 \text{ gmol}^{-1}$

เลขมวลโมเลกุลของสารประกอบซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) เท่ากับ  $172.115 \text{ gmol}^{-1}$

คำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุซีเรียม

แทนค่า

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนัก} = \frac{140.116}{172.115} \times 100$$

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนัก} = 81.41$$

คำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุออกซิเจน

แทนค่า

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนัก} = \frac{15.999 \times 2}{172.115} \times 100$$

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนัก} = 18.59$$

∴ ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์พบร้อยละโดยน้ำหนักของธาตุซีเรียมและออกซิเจนตามทฤษฎี คิดเป็น 81.41 และ 18.59 ตามลำดับ

การคำนวณค่าร้อยละโดยอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์

จากสูตร

$$\text{ร้อยละโดยอะตอม} = \frac{\text{จำนวนอะตอมของธาตุองค์ประกอบ}}{\text{จำนวนอะตอมทั้งหมดของสารประกอบ}} \times 100$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในงานวิจัยเท่านั้น ไม่สามารถนำเอกสารนี้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราส่วนของจำนวนอะตอมของธาตุองค์ประกอบ

ซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) มีอัตราส่วนโดยอะตอมของ Ce:O เท่ากับ 1:2

$\text{CeO}_2$  มีจำนวนอะตอมรวม เท่ากับ 3 อะตอม

คำนวณร้อยละโดยอะตอมของธาตุซีเรียม

แทนค่า

$$\text{ร้อยละโดยอะตอม} = \frac{1}{3} \times 100$$

$$\text{ร้อยละโดยอะตอม} = 33.33$$

คำนวณร้อยละโดยอะตอมของธาตุออกซิเจน

แทนค่า

$$\text{ร้อยละโดยอะตอม} = \frac{2}{3} \times 100$$

$$\text{ร้อยละโดยอะตอม} = 66.67$$

∴ ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์พบร้อยละโดยอะตอมของธาตุซีเรียมและออกซิเจนตามทฤษฎี คิดเป็น 33.33 และ 66.67 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ฉ

### การคำนวณหาปริมาณ $Ce^{3+}$ , $Ce^{4+}$ และตำแหน่งว่างของออกซิเจน

การคำนวณหาปริมาณ  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  และตำแหน่งว่างของออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทำได้โดยการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียน (Gaussian distribution) ด้วยโปรแกรม MagicPolt จากนั้นคำนวณด้วยสมการที่ 4.1 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณ  $Ce^{3+}$  บนตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวจากสมการที่ 4.1

$$[Ce^{3+}] (\%) = \frac{U^0 + U' + V^0 + V'}{(U + U'' + U''' + V + V'' + V''') + (U^0 + U' + V^0 + V')} \times 100\%$$

แทนค่า

$$U^0 + U' + V^0 + V' = 338.34 + 458.48 + 584.57 + 1530.18 = 2911.57$$

$$U + U'' + U''' + V + V'' + V''' = 3606.11 + 7482.70 + 4591.48 + 4398.48 + 4824.83 + 4309.40 = 29213.00$$

$$[Ce^{3+}] (\%) = \frac{2911.57}{29213.00 + 2911.57} \times 100\%$$

$$[Ce^{3+}] (\%) = 9.06$$

ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณ  $Ce^{4+}$  บนตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวจากสมการที่ 4.2

$$[Ce^{4+}] (\%) = \frac{U + U'' + U''' + V + V'' + V'''}{(U + U'' + U''' + V + V'' + V''') + (U^0 + U' + V^0 + V')} \times 100\%$$

แทนค่า

$$U + U'' + U''' + V + V'' + V''' = 3606.11 + 7482.70 + 4591.48 + 4398.48 + 4824.83 + 4309.40 = 29213.00$$

$$U^0 + U' + V^0 + V' = 338.34 + 458.48 + 584.57 + 1530.18 = 2911.57$$

$$[Ce^{4+}] (\%) = \frac{29213.00}{29213.00 + 2911.57} \times 100\%$$

$$[Ce^{4+}] (\%) = 90.94$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณตำแหน่งว่างของออกซิเจนบนตัวเร่ปฏิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิวจากสมการที่ 4.3

$$[O_v] (\%) = \frac{O_v}{(O_v + O_L + O_C)} \times 100\%$$

$$[O_v] (\%) = \frac{1424.46}{(1424.46 + 1760.10 + 3646.72)} \times 100\%$$

$$[O_v] (\%) = 20.85$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ฉ-1 พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว (CeO<sub>2</sub>)

ลำดับที่	ตำแหน่ง	พื้นที่ใต้กราฟ
1	V <sup>0</sup>	584.57
2	V	4398.48
3	V'	1530.18
4	V''	4824.83
5	V'''	4309.40
6	U <sup>0</sup>	338.34
7	U	3606.11
8	U'	458.48
9	U''	7482.70
10	U'''	4591.48
U <sup>0</sup> + U' + V <sup>0</sup> + V'		2911.57
U + U'' + U''' + V + V'' + V'''		29213.00
รวมทั้งหมด		32124.57
[Ce <sup>3+</sup> ]		9.06%
[Ce <sup>4+</sup> ]		90.94%

ตารางที่ ฉ-2 พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว (CeO<sub>2</sub>)

ลำดับที่	ตำแหน่ง	พื้นที่ใต้กราฟ
1	O <sub>L</sub>	1760.16
2	O <sub>V</sub>	1424.46
3	O <sub>C</sub>	3646.72
รวมทั้งหมด		6831.34
[O <sub>V</sub> ]		20.85%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ฉ-3 พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย น้ำปราศจากไอออน ( $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ )

ลำดับที่	ตำแหน่ง	พื้นที่ใต้กราฟ
1	$V^0$	772.40
2	V	4316.13
3	$V'$	2128.58
4	$V''$	6699.51
5	$V'''$	4678.21
6	$U^0$	405.72
7	U	4715.24
8	$U'$	608.26
9	$U''$	12086.26
10	$U'''$	4348.34
$U^0 + U' + V^0 + V'$		3914.96
$U + U'' + U''' + V + V'' + V'''$		36843.69
รวมทั้งหมด		40758.65
$[\text{Ce}^{3+}]$		9.60%
$[\text{Ce}^{4+}]$		90.39

ตารางที่ ฉ-4 พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย น้ำปราศจากไอออน ( $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ )

ลำดับที่	ตำแหน่ง	พื้นที่ใต้กราฟ
1	$O_L$	1916.18
2	$O_V$	1700.31
3	$O_C$	2831.21
รวมทั้งหมด		6447.70
$[O_V]$		26.37%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ฉ-5 พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิก ( $\text{CeO}_2\text{-AA}$ )

ลำดับที่	ตำแหน่ง	พื้นที่ใต้กราฟ
1	$V^0$	171.61
2	V	2261.60
3	$V'$	1741.27
4	$V''$	5418.24
5	$V'''$	4299.55
6	$U^0$	121.98
7	U	3540.41
8	$U'$	220.24
9	$U''$	6466.75
10	$U'''$	3817.53
$U^0 + U' + V^0 + V'$		2255.1
$U + U'' + U''' + V + V'' + V'''$		25804.08
รวมทั้งหมด		28059.18
$[\text{Ce}^{3+}]$		8.04%
$[\text{Ce}^{4+}]$		91.96%

ตารางที่ ฉ-6 พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิก ( $\text{CeO}_2\text{-AA}$ )

ลำดับที่	ตำแหน่ง	พื้นที่ใต้กราฟ
1	$O_L$	794.00
2	$O_V$	1412.72
3	$O_C$	7222.72
รวมทั้งหมด		9429.44
$[O_V]$		14.98%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ๗-7 พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย โซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{CeO}_2\text{-B}$ )

ลำดับที่	ตำแหน่ง	พื้นที่ใต้กราฟ
1	$V^0$	800.15
2	V	4656.38
3	$V'$	1918.50
4	$V''$	7032.51
5	$V'''$	6371.59
6	$U^0$	1258.38
7	U	4437.06
8	$U'$	1957.17
9	$U''$	6517.14
10	$U'''$	7352.85
$U^0 + U' + V^0 + V'$		5934.20
$U + U'' + U''' + V + V'' + V'''$		36367.53
รวมทั้งหมด		42301.73
$[\text{Ce}^{3+}]$		14.03%
$[\text{Ce}^{4+}]$		85.97%

ตารางที่ ๗-8 พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วย โซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{CeO}_2\text{-B}$ )

ลำดับที่	ตำแหน่ง	พื้นที่ใต้กราฟ
1	$O_L$	1882.71
2	$O_V$	3851.48
3	$O_C$	2286.56
รวมทั้งหมด		8020.75
$[O_V]$		48.02%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ๑-9 พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิว ด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>-CuO)

ลำดับที่	ตำแหน่ง	พื้นที่ใต้กราฟ
1	V <sup>0</sup>	518.99
2	V	6122.92
3	V'	756.20
4	V''	10375.20
5	V'''	7394.64
6	U <sup>0</sup>	1310.00
7	U	6556.83
8	U'	2802.32
9	U''	9058.87
10	U'''	8129.74
U <sup>0</sup> + U' + V <sup>0</sup> + V'		5387.51
U + U'' + U''' + V + V'' + V'''		47638.20
รวมทั้งหมด		53025.71
[Ce <sup>3+</sup> ]		10.16%
[Ce <sup>4+</sup> ]		89.84%

ตารางที่ ๑-10 พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิว ด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>-CuO)

ลำดับที่	ตำแหน่ง	พื้นที่ใต้กราฟ
1	O <sub>L(Cu<sup>+</sup>)</sub>	1744.42
2	O <sub>L(Cu<sup>2+</sup>)</sub>	529.74
3	O <sub>V</sub>	1894.37
4	O <sub>C</sub>	2296.72
รวมทั้งหมด		6465.25
[O <sub>V</sub> ]		29.30%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ฉ-11 พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิกตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$ )

ลำดับที่	ตำแหน่ง	พื้นที่ใต้กราฟ
1	$V^0$	421.86
2	V	4545.93
3	$V'$	1467.91
4	$V''$	10005.97
5	$V'''$	3585.92
6	$U^0$	1214.69
7	U	6913.13
8	$U'$	1212.32
9	$U''$	10128.99
10	$U'''$	6532.11
$U^0 + U' + V^0 + V'$		4316.78
$U + U'' + U''' + V + V'' + V'''$		41712.05
รวมทั้งหมด		46028.83
$[\text{Ce}^{3+}]$		9.38%
$[\text{Ce}^{4+}]$		90.62%

ตารางที่ ฉ-12 พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดแอสคอร์บิกตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CeO}_2\text{-AA-CuO}$ )

ลำดับที่	ตำแหน่ง	พื้นที่ใต้กราฟ
1	$O_{L(\text{Cu}^+)}$	1335.91
2	$O_{L(\text{Cu}^{2+})}$	2037.18
3	$O_V$	1466.54
4	$O_C$	1954.95
รวมทั้งหมด		6794.58
$[O_V]$		21.58%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ฉ-13 พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม Ce3d ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>-B-CuO)

ลำดับที่	ตำแหน่ง	พื้นที่ใต้กราฟ
1	V <sup>0</sup>	398.69
2	V	4736.45
3	V'	460.57
4	V''	4010.72
5	V'''	4126.01
6	U <sup>0</sup>	812.49
7	U	3753.07
8	U'	1315.45
9	U''	3937.82
10	U'''	4343.67
U <sup>0</sup> + U' + V <sup>0</sup> + V'		2987.20
U + U'' + U''' + V + V'' + V'''		24907.74
รวมทั้งหมด		27894.94
[Ce <sup>3+</sup> ]		10.71%
[Ce <sup>4+</sup> ]		89.29%

ตารางที่ ฉ-14 พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการกระจายแบบเกาส์เซียนของ XPS สเปกตรัม O1s ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์หลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ตามด้วยการเติมโลหะคอปเปอร์ออกไซด์ (CeO<sub>2</sub>-B-CuO)

ลำดับที่	ตำแหน่ง	พื้นที่ใต้กราฟ
1	O <sub>L(Cu<sup>+</sup>)</sub>	1928.75
2	O <sub>L(Cu<sup>2+</sup>)</sub>	115.77
3	O <sub>v</sub>	3933.08
4	O <sub>c</sub>	3443.93
รวมทั้งหมด		9421.53
[O <sub>v</sub> ]		41.74%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

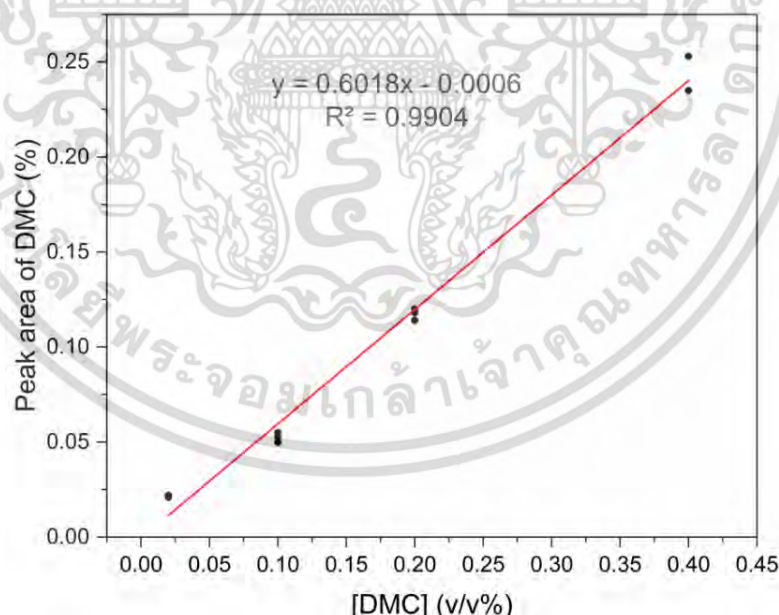
## ภาคผนวก ข

### การคำนวณหาปริมาณไดเมทิลคาร์บอนเนตจากเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

การคำนวณหาปริมาณไดเมทิลคาร์บอนเนตที่สังเคราะห์ได้โดยตรงจากปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ทำได้โดยการสร้างกราฟมาตรฐานจากสารละลายไดเมทิลคาร์บอนเนตมาตรฐานปฐมภูมิ 4 ความเข้มข้น จำนวน 10 ตัวอย่าง ดังแสดงในตารางที่ ข-1

ตารางที่ ข-1 สารละลายไดเมทิลคาร์บอนเนตมาตรฐานที่ใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน

[DMC], v/v%	พื้นที่ใต้กราฟ	[DMC], v/v%	พื้นที่ใต้กราฟ
0.02	0.022	0.2	0.114
0.02	0.021	0.2	0.118
0.1	0.05	0.2	0.12
0.1	0.055	0.4	0.235
0.1	0.053	0.4	0.253



รูปที่ ข-1 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับความเข้มข้นกับพื้นที่ใต้กราฟจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของสารละลายไดเมทิลคาร์บอนเนตมาตรฐานปฐมภูมิ

การหาปริมาณไดเมทิลคาร์บอนเนตที่สังเคราะห์ได้ทำได้โดยใช้สมการที่ได้จากกราฟมาตรฐานไดเมทิลคาร์บอนเนต คือ

$$Y = 0.838X - 0.0647 \quad (\text{ช-1})$$

โดย Y คือ พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

X คือ ความเข้มข้นของ DMC ที่มีหน่วยเป็นร้อยละโดยปริมาตร (v/v%)

$$\text{สมการหาปริมาณไดเมทิลคาร์บอนเนต } M = \frac{\text{CVD}}{100 \times \text{MW} \times W} \times 100 \quad (\text{ช-2})$$

โดย M คือ ปริมาณของ DMC มีหน่วยเป็นมิลลิโมลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่งกรัม  
(mmol/g<sub>catalyst</sub>)

C คือ ความเข้มข้นของ DMC มีหน่วยเป็นร้อยละโดยปริมาตร (v/v %)

V คือ ปริมาณของสารที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา มีหน่วยเป็นมิลลิลิตร (ml)

D คือ ความหนาแน่นของ DMC มีค่าเป็น 1.07 gml<sup>-1</sup>

MW คือ มวลโมเลกุลของ DMC มีค่าเป็น 90.08 gmol<sup>-1</sup>

W คือ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ในงานวิจัยนี้ใช้ 0.1 กรัม

ตัวอย่างการหาปริมาณไดเมทิลคาร์บอนเนตที่สังเคราะห์ได้โดยตรงจากปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว ปริมาณ 0.1 กรัม หาค่าความเข้มข้นของ DMC โดยนำพื้นที่ใต้กราฟที่วิเคราะห์ได้จาก GC แทนในสมการ (ช-1)

$$0.218 = 0.838X - 0.0647$$

$$X = 0.337 \text{ v/v \%}$$

จากนั้นนำค่า X แทนลงในสมการ (ช-2)

$$M = \frac{0.337 \times 36 \times 1.07}{100 \times 90.08 \times 0.1} \times 100$$

$$M = 1.44 \text{ mmolg}_{\text{catalyst}}^{-1}$$

ตารางที่ ข-2 พื้นที่ใต้กราฟ ความเข้มข้นของ DMC และปริมาตรสารที่เหลือหลังทำปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ใต้กราฟ	[DMC], v/v%	ปริมาตรสารที่เหลือ, mL
CeO <sub>2</sub>	0.218	0.337	36
CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	0.238	0.361	36
CeO <sub>2</sub> -AA	0.174	0.284	36
CeO <sub>2</sub> -B	0.282	0.418	36
CeO <sub>2</sub> -CuO	0.245	0.370	36
CeO <sub>2</sub> -AA-CuO	0.227	0.348	36
CeO <sub>2</sub> -B-CuO	0.258	0.385	36



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ซ

### การคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล

สมการร้อยละการแปลงผันของเมทานอล

$$\% \text{Methanol conversion} = \frac{2 \times \text{ปริมาณ DMC ที่สังเคราะห์ได้ (mmol)}}{\text{ปริมาณ CH}_3\text{OH เริ่มต้น (mmol)}} \times 100 \quad (\text{ซ-1})$$

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว

$$\text{หา Methanol mmol จากสูตร mol} = \frac{DV}{MW}$$

โดย D คือ ความหนาแน่นของเมทานอล มีค่าเป็น 0.792 gml<sup>-1</sup>

V คือ ปริมาณของเมทานอล (งานวิจัยนี้ใช้ 40 ml)

MW คือ เลขมวลโมเลกุลของเมทานอล มีค่าเป็น 32.04 gmol<sup>-1</sup>

แทนค่า

$$\text{mol} = \frac{0.792 \times 40}{32.04}$$

$$\text{mol} = 0.98876 \text{ mol} = 988.76 \text{ mmol}$$

แทนค่าเมทานอลที่คำนวณได้ในสมการ (ซ-1)

$$\% \text{Methanol conversion} = \frac{2 \times 1.44}{988.76} \times 100$$

$$\% \text{Methanol conversion} = 0.29 \%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ฅ

### การคำนวณหาค่าความถี่ผันเวียน

การคำนวณหาค่าความถี่ผันเวียน (turnover frequency; TOF) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ ฅ-1

$$\text{TOF (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{น้ำหนัก DMC ที่สังเคราะห์ได้ (g)}}{\text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (g)} \times \text{ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (h)}} \quad (\text{ฅ-1})$$

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าความถี่ผันเวียน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ก่อนปรับปรุงพื้นผิว

หา DMC ในหน่วยกรัม จากสูตร  $\text{mol} = \frac{\text{g}}{\text{MW}}$

$$0.00144 = \frac{\text{g}}{90.078}$$

$$\text{g} = 0.130 \text{ กรัม}$$

แทนค่าน้ำหนัก DMC ในหน่วยกรัมที่ได้ในสมการที่ ฅ-1

$$\text{TOF (h}^{-1}\text{)} = \frac{0.130}{0.1 \times 3}$$

$$\text{TOF} = 0.43 \text{ h}^{-1}$$

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายเตชะทัต กุลธนาณัฐ
วัน เดือน ปีเกิด	21 กรกฎาคม พ.ศ.2539
ที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 333/188 หมู่บ้านอนาวิลล์ ถนนฉลองกรุง แขวงลำปลาทิว เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520
ประวัติการศึกษา	(2562) วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี เกรดเฉลี่ย 3.40 (มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี) (2566) วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขา เคมีประยุกต์ เกรดเฉลี่ย 3.81 (สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง)
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนอุดหนุนการวิจัย ประเภทเงินอุดหนุนทั่วไป (เงินรายได้คณะ) ทุนผู้ช่วยวิจัยและผู้ช่วยสอน
ผลงานทางวิชาการ	1. [Publication] T. Kulthananat, P. Kim-Lohsoontorn, and P. Seeharaj (2022) “Ultrasonically Assisted Surface Modified CeO <sub>2</sub> Nanospindle Catalysts for Conversion of CO <sub>2</sub> and Methanol to DMC.” Ultrasonics Sonochemistry. 90: 106164. 2. [Poster] K. Thanakorphimol, T. Kulthananat, B. Sukhummek, D. Rattanaphra, and S. Nuchdang. “Development of Portable X-ray Fluoresce Spectrometry for Elements Analysis in Geological Samples.” Feb. 4th-6th, 2019. INST2019. Centara Grand at Central Plaza Ladprao. Bangkok, Thailand.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้