



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาวัสดุคอมโพสิต $\text{CeO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ชนิดใหม่เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง
ในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์

ดร. นัตตา เวชชากุล

มิถุนายน 2556

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาวัสดุคอมโพสิต $\text{CeO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ชนิดใหม่เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง
ในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์

ดร. นัตตา เวชชากุล

ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และมหาวิทยาลัยเชียงใหม่
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5480255

ชื่อโครงการ การพัฒนาวัสดุคอมโพสิต $\text{CeO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ชนิดใหม่เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์

ชื่อนักวิจัย : ดร. นัตตา เวชชากุล

อีเมลล์ : natda_we@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

บทคัดย่อ: วัสดุนาโนคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์/ซีเรียมไดออกไซด์ชนิดใหม่เตรียมได้สำเร็จโดยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลและการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกัน เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสง อัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์เท่ากับ 0.2:0.8, 0.4:0.6, 0.5:0.5, 0.6:0.4 และ 0.8:0.2 การหาลักษณะเฉพาะส่วนประกอบของเฟส ความเป็นผลึก ขนาดผลึกจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า วัสดุนาโนคอมโพสิตชนิดโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ประกอบด้วยโครงสร้างคิวบิก ขนาดอนุภาค ลักษณะฐานฐานวิทยา และองค์ประกอบของธาตุ วัสดุคอมโพสิตบิสมัทนาเดต/ซีเรียมไดออกไซด์ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เทคนิคของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ พบว่าวัสดุนาโนคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 5-10 นาโนเมตรและมีลักษณะฐานฐานวิทยาล้ำทรงกลม นอกจากนี้พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่างต่างๆ ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคของBrunauer-Emmett-Teller โดยดูดซับและคายก๊าซไนโตรเจน พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 98-180 m^2/g ซึ่งจะสัมพันธ์กับขนาดอนุภาคในช่วง 6.3-10.9 นาโนเมตร และหาค่าการดูดกลืนแสงและแถบช่องว่างพลังงาน ซึ่งมีผลต่อการตอบสนองในการเร่งปฏิกิริยาดำแสงโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิล ดิฟฟิรีเฟรคแทนต์ สเปกโทรสโกปี พบว่าคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงในช่วง 500-550 นาโนเมตร ค่าแม่เหล็กอิ่มตัวของคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ที่ค่า 25.375 emu g^{-1} ส่วนการทดสอบและเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำแสงโดยใช้วัสดุคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์/ซีเรียมไดออกไซด์ในการย่อยสลายกรดออกซาลิกภายใต้แสงวิสิเบิล พบว่าวัสดุนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์สามารถย่อยสลายกรดออกซาลิกได้ดีที่สุดที่อัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์เฟอร์ไรท์ต่อซีเรียมไดออกไซด์ที่ 0.4:0.6 และความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำแสงวัสดุคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ในการย่อยสลายกรดออกซาลิกดีกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ภายใต้แสงวิสิเบิล

คำหลัก: การหาลักษณะเฉพาะ, วัสดุแม่เหล็ก, นาโนคอมโพสิต, การเร่งปฏิกิริยาดำแสง

Abstract

Project Code : MRG5480255

Project Title : Development of novel $\text{CeO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composites for use as photocatalyst for organic compounds degradation

Investigator : Dr. Natda Wetchakun

E-mail Address : natda_we@yahoo.com

Project Period : 2 years

Abstract: A magnetically separable cobalt ferrite and cerium dioxide ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) nanocomposite was successfully obtained by coupling a homogeneous precipitation with hydrothermal techniques. The mole ratios of CoFe_2O_4 to CeO_2 in this study were 0.2:0.8, 0.4:0.6, 0.5:0.5, 0.6:0.4 and 0.8:0.2. The obtained $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD) for phase composition and crystallinity. Particle sizes and morphology of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ nanocomposites were examined by transmission electron microscopy (TEM). Brunauer, Emmett and Teller (BET) specific surface area measurement was also performed on all composite samples. The results indicated that $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ samples retained cubic structure. TEM images revealed that the shape of the as prepared samples was almost spherical and the average particle sizes were found to be in the range of 5–10 nm. Specific surface areas of all samples were found to be in the range of 98–180 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. The saturation magnetization (M_s) of 0.4 CoFe_2O_4 :0.6 CeO_2 nanocomposite was determined to be 25.375 emu g^{-1} which lower than that pure CoFe_2O_4 . Photocatalytic activities of all samples were examined by studying the mineralization of oxalic acid under visible light irradiation. Results clearly show that $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ nanocomposite in 0.4:0.6 mole ratio exhibited the highest photocatalytic activity.

Keywords : characterization, magnetic material, nanocomposites, photocatalytic activity

บทสรุปผู้บริหาร (Executive Summary)

ในโลกปัจจุบันมีปัญหारे่องสิ่งแวดล้อมต่างๆ มากมาย แต่ปัญหาหนึ่งที่นับวันจะทวีความรุนแรงขึ้นทุกทีก็คือปัญหามลพิษทางน้ำ (Water Pollution) เป็นสภาวะที่น้ำมีคุณภาพเปลี่ยนไปจากธรรมชาติเดิม จนมีสภาพที่เลวลง และส่งผลกระทบต่อดำรงชีวิตของมนุษย์และสิ่งมีชีวิตในน้ำ โดยลักษณะของมลพิษทางน้ำคือน้ำที่มีสารอินทรีย์ปนอยู่มาก จุลินทรีย์ที่มีอยู่ก็จะมีการเพิ่มปริมาณอย่างรวดเร็วโดยมีการใช้ออกซิเจน จึงมีผลทำให้ปริมาณออกซิเจนละลายอยู่ในน้ำเหลือน้อย โดยสาเหตุที่ทำให้เกิดมลพิษทางน้ำก็เนื่องมาจาก ชุมชน อุตสาหกรรม เกษตรกรรมและอื่นๆ โดยผลกระทบจากมลพิษทางน้ำได้แก่ เป็นแหล่งแพร่ระบาดของเชื้อโรค เช่น อหิวาตกโรค บิด และท้องเสีย ดังนั้นจึงต้องมีการป้องกันและแก้ไขปัญหาเหล่านี้ ซึ่งทางหนึ่งในการแก้ไขปัญหา คือ การใช้วัสดุเร่งปฏิกิริยาดำเนินการในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษทางน้ำให้ลดลงหรือหมดไป ทั้งนี้การจะได้วัสดุเร่งปฏิกิริยาดำเนินการที่มีประสิทธิภาพที่สามารถนำไปใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการจำเป็นต้องพัฒนาวัสดุเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ ทางหนึ่งคือต้องพัฒนากระบวนการเตรียมหรือสังเคราะห์วัสดุเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นส่วนที่สำคัญอีกประการหนึ่งที่ทำให้สามารถผลิตวัสดุเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อที่จะเพิ่มตำแหน่ง active site ของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนั้นกระบวนการสังเคราะห์ยังต้องคำนึงถึงการที่ไม่มีการปนเปื้อนหรือสิ่งเจือปนอื่นที่บริเวณพื้นผิวที่ทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการดีขึ้นและจำเป็นต้องผลิตวัสดุเร่งปฏิกิริยาให้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งทำให้นำไปสู่การเร่งปฏิกิริยาดำเนินการได้ดี ดังนั้นโครงการวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ การหาลักษณะเฉพาะและการทดสอบความสามารถเร่งปฏิกิริยาดำเนินการของคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียไมโดออกไซด์ ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) ชนิดใหม่เพื่อทราบลักษณะทางกายภาพและสมบัติต่างๆ โดยใช้เทคนิคการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกันและเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล เนื่องจากการเตรียมด้วยเทคนิคทั้งสองนี้มีข้อดีหลายประการคือ ใช้อุณหภูมิต่ำในการสังเคราะห์ สารที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และมีความเป็นเนื้อเดียวกันของสาร ง่ายต่อการสังเคราะห์วัสดุโลหะออกไซด์ การสังเคราะห์วัสดุเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการนำมาทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ จำเป็นต้องทำให้มีการแยกกันระหว่างอิเล็กตรอนและโฮลเพื่อให้อิเล็กตรอนและโฮลเกิดการรวมตัวใหม่ได้ช้าที่สุดซึ่งจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสารได้ดีที่สุด ทางหนึ่งคือการประดิษฐ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวัสดุคอมโพสิต ซึ่งในโครงการวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ชนิดใหม่นี้สำเร็จ ส่วนการศึกษาลักษณะเฉพาะของคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ชนิดใหม่ ได้ทราบลักษณะเฉพาะทางกายภาพของวัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ที่มีผลต่อความสามารถเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ เช่น ลักษณะของเฟสโครงสร้าง ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวจำเพาะ

ซึ่งยังไม่เคยมีนักวิจัยท่านใดรายงานการวิจัยเกี่ยวกับวัสดุคอมโพสิตชนิดนี้ ทั้งทางด้านการสังเคราะห์ การหา ลักษณะเฉพาะและการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ ซึ่งการประดิษฐ์วัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ชนิดนี้จะสามารถแยกคู่อิเล็กตรอนและโฮลและกระตุ้นอิเล็กตรอนและโฮลได้ ซึ่งจะทำให้การเร่งปฏิกิริยาดำเนินการเกิดได้ดีขึ้น โดยจะสามารถทำให้สามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษในน้ำได้ ในการนำเอาโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียไมโดออกไซด์มาประดิษฐ์เป็นวัสดุคอมโพสิตเนื่องจากโคบอลต์เฟอร์ไรท์มีคุณสมบัติการเป็นแม่เหล็ก โดยจากคุณสมบัติทางแม่เหล็กนี้สามารถทำให้ง่ายต่อการคัดแยกวัสดุเร่งปฏิกิริยาเมื่อเสร็จสิ้นใช้งานโดยใช้สารทางแม่เหล็กดึงดูดออกมาหรือใส่สนามแม่เหล็กเข้าไปเพื่อเก็บวัสดุเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิตนี้และนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย คุณสมบัติทางแม่เหล็กนี้ยังสามารถที่จะดักจับสารมลพิษจำพวกโลหะหนักต่างๆ ได้อีกด้วย อีกทางหนึ่งคือวัสดุคอมโพสิตโลหะออกไซด์ที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการจะสามารถกระตุ้นการเกิดอิเล็กตรอนและโฮลได้ง่ายและยังสามารถแยกอิเล็กตรอนและโฮลให้อยู่ได้นานโดยไม่เกิดการรวมตัวกันใหม่และคู่อิเล็กตรอนและโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันต่อไปให้เกิดการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลได้ช้าที่สุด ทำให้สามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษในน้ำได้ ซึ่งถ้าการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลเกิดได้ช้าจะทำให้มีประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงได้ดี

โดยทั่วไปแล้วหลักการและกลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการในการย่อยสลายสารที่เป็นมลพิษชนิดต่างๆ ในน้ำ มีปัจจัยที่สำคัญที่จะทำให้กระบวนการการย่อยสลายเกิดขึ้นได้ดังนี้ได้แก่ ความยาวคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นมากกว่าแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุเร่งปฏิกิริยา ออกซิเจน น้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหลักการพื้นฐานของเทคนิคการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการเริ่มจากการที่แสงที่มีพลังงานที่มากกว่าหรือเท่ากับค่าแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุเร่งปฏิกิริยานั้นๆ ไปกระตุ้นอิเล็กตรอนที่แถบ

เวเลนซ์ (valence band) ของอนุภาคที่เป็นวัสดุเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจเป็นสารประกอบกึ่งตัวนำซึ่งแขวนลอยอยู่ในน้ำหลุดออกจากตำแหน่ง ซึ่งจะส่งผลทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล (hole) ซึ่งเป็นช่องว่างที่ไม่มีอิเล็กตรอนนั้นหลุดออกไป และโฮลซึ่งเป็นช่องว่างที่ไม่มีอิเล็กตรอนหรือประจุบวกที่หลุดออกมาก็จะสร้างพลังงานความร้อนกลับมารวมตัวกันหรือทำปฏิกิริยากับสิ่งแวดล้อมภายนอก โดยที่โฮลจะปฏิกิริยากับน้ำและหมู่ไฮดรอกซิล ($\text{HO}^\cdot$) ทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{OH}^\cdot$, hydroxyl radical) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรง สามารถไปทำให้โมเลกุล ของสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่แตกตัวออกกลายเป็นน้ำคาร์บอนไดออกไซด์และผลิตภัณฑ์สารอินทรีย์และอนินทรีย์อื่นๆ ส่วนอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ละลายอยู่ในน้ำทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนเรดิคัล ($\text{O}_2^{\cdot-}$) ซึ่งสามารถทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลได้ หลังจากปฏิกิริยาผ่านไปหลายขั้นตอน และเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดหรือตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้รับพลังงานโฟตอนแล้วจะทำให้เกิดการรวมกันอีกครั้งหนึ่งของอิเล็กตรอนและโฮล ($e^- \cdot h^+$ recombination) ได้เป็นพลังงานความร้อน

ในโครงการวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ หาลักษณะเฉพาะ และศึกษาความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) โคบอลต์เฟอร์ไรท์ (CoFe_2O_4) คอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) โดยย่อยสลายกรดออกซาลิกภายใต้แสงวิสิเบิล จากการผลการทดลองพบว่าสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ โดยวิธีตกตะกอนและวิธีไฮโดรเทอร์มอลได้สำเร็จ จากผลการหาลักษณะเฉพาะพบว่าอนุภาคโดยส่วนใหญ่ของคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ ลักษณะคล้ายทรงกลม ขนาดของอนุภาค 5–10 nm นอกจากนี้อนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่มีพื้นที่ผิวมากกว่าอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ ซึ่งทำให้ทราบว่าอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่มีขนาดเล็กกว่าอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ สำหรับวัสดุนาโนคอมโพสิตเมื่ออัตราส่วนของอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์เพิ่มขึ้น ทำให้อัตราส่วนของคอมโพสิตมีแนวโน้มของพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นด้วย การเพิ่มพื้นที่ผิวของอนุภาคนาโนคอมโพสิตนั้นจะสามารถทำให้เพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงสำหรับการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ได้สูงขึ้น เนื่องจากมีบริเวณ active site ที่สูงกว่า สำหรับการทดสอบสมบัติความเป็นแม่เหล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยเทคนิค vibrating sample magnetometer (VSM) พบว่าอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์และคอมโพสิตมีสภาพความเป็นแม่เหล็กแบบ soft magnetic ซึ่งจากสมบัติแม่เหล็กดังกล่าวเป็นประโยชน์ในแง่ความง่ายของการคัดแยกตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผงได้โดยใช้สนามแม่เหล็ก ในส่วนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ พบว่าอัตราส่วน 0.4 CoFe_2O_4 :0.6 CeO_2 โดยมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายกรดออกซาลิกได้มากที่สุด นอกจากนี้แล้วยังศึกษา cycling stability ในการย่อยสลายกรดออกซาลิกภายใต้แสงวิสิเบิลโดยใช้วัสดุเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ซึ่งพบว่าวัสดุคอมโพสิตชนิดนี้มีความเสถียรทางแสงและทางเคมีเนื่องจากเมื่อทำการทดลองโดยนำวัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ กลับมาใช้ซ้ำใหม่ 5 ครั้ง ผลการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงในการย่อยสลายกรดออกซาลิกยังคงเดิม ดังนั้นหากมีการพัฒนาวัสดุคอมโพสิตชนิดนี้ต่อไปจะเป็นประโยชน์ต่อการนำไปใช้งานในเชิงปฏิบัติได้จริง ๆ นอกจากนี้แล้วงานวิจัยนี้เป็นประโยชน์ภาคอุตสาหกรรมเพื่อนำไปใช้สำหรับการบำบัดน้ำเสีย อีกทั้งเป็นประโยชน์ต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ที่ดีขึ้นและเพื่อสิ่งแวดล้อมสะอาด และยังสามารถได้อรรถประโยชน์และวัสดุเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่เพื่อนำไปพัฒนาวัสดุเร่งปฏิกิริยาต่อไปในอนาคต

วัตถุประสงค์งานวิจัย

เพื่อวิจัยสร้างองค์ความรู้ใหม่ในการสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะวัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ชนิดใหม่โดยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล เทคนิคการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกันเพื่อใช้เป็นวัสดุเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ โดย

1. เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ชนิดใหม่ในอัตราส่วนที่ต่างกันโดยอาจจะใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล เทคนิคการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกัน หรือเทคนิคซอล-เจลเพื่อให้ได้วัสดุคอมโพสิตชนิดนี้ที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันและมีความบริสุทธิ์สูง
2. เพื่อวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางกายภาพของวัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ชนิดใหม่ในอัตราส่วนที่ต่างกันโดยเทคนิคต่างๆ เช่น XRD, SEM, TEM, EDS, UV-Vis DRS และอื่นๆ เช่น คุณสมบัติทางแม่เหล็ก
3. เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการของวัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ชนิดใหม่ในอัตราส่วนที่ต่างกันในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์เช่น กลุ่มของ alcohols, carboxylic acids, aromatics, dyes
4. สามารถนำองค์ความรู้ที่ได้ไปพัฒนาวัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ชนิดใหม่ เพื่อเผยแพร่องค์ความรู้ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติและตีพิมพ์ผลงานทางวิชาการของโครงการวิจัยนี้ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติที่มี impact factor

ระเบียบวิธีวิจัย

ได้ทำการจัดระเบียบวิจัยเป็นขั้นตอนอย่างละเอียด ดังนี้

1. ทำการสืบค้นและรวบรวมข้อมูล ผลงานวิจัยที่มีมาก่อน จัดเตรียมและวางแผนการทดลองเพื่อทำการสังเคราะห์ เช่น การหาวิธีการสังเคราะห์ สารตั้งต้นที่ใช้ ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น สภาวะที่เหมาะสมต่อการเตรียมวัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ โดยวิธีการสังเคราะห์ทางเคมี เช่น ไฮโดรเทอร์มอล การตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกันหรือซอล-เจล
2. สังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ในอัตราส่วนโดยโมลต่างๆ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยวิธีทางเคมีซึ่งคาดว่าจะได้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล การตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกันหรือซอล-เจล
3. ทำการหาลักษณะเฉพาะทางกายภาพของวัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ โดยลักษณะเฉพาะส่วนประกอบของเฟส ความเป็นผลึก ขนาดอนุภาค ลักษณะสัณฐานวิทยา และองค์ประกอบของธาตุวัสดุคอมโพสิตซึ่งเริ่มไดออกไซด์/โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ซึ่งสามารถตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM) เทคนิคของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM) และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS) นอกจากนั้นพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่างต่างๆ ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคของ Brunauer-Emmett-Teller และเทลเลอร์ (Brunauer-Emmett-Teller; BET) หาค่าการดูดกลืนแสงและแถบช่องว่างพลังงาน ซึ่งมีผลต่อการตอบสนองในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิล ดิฟฟิวซีเฟรกแทนด์สเปกโตรโฟโตเมทรี (UV-vis diffuse reflectance spectrophotometry) และหาประจุบนพื้นผิวของโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์โดย zeta potential และการวัดคุณสมบัติการเป็นแม่เหล็กของวัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ โดย magnetometer
4. ทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยใช้วัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ชนิดใหม่ในอัตราส่วนร้อยละโดยโมลต่างๆ กันเพื่อย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ เช่น กลุ่มของ alcohols, carboxylic acids, aromatics, dyes เพื่อทราบ activity ว่าที่อัตราส่วนร้อยละโดยโมลใดจะสามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ได้ดีที่สุด ถ้าประสิทธิภาพสูงจะทำการทดสอบกับสารประกอบอินทรีย์ชนิดต่างๆต่อไปและศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการของวัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ชนิดใหม่
5. ทำการรายงานผลในรูปแบบรายงานฉบับสมบูรณ์และการเขียนบทความเชิงวิชาการเพื่อตีพิมพ์ในวารสารต่างประเทศ

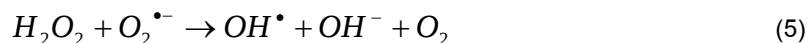
1. บทนำ

ในโลกปัจจุบันมีปัญหาต่างๆ มากมาย แต่ปัญหาหนึ่งที่นับวันจะทวีความรุนแรงขึ้นทุกทีก็คือปัญหามลภาวะเป็นพิษ ปัญหานี้เกิดจากการกระทำของมนุษย์เอง เช่น การทำให้เกิดปัญหาที่ดินเสื่อมคุณภาพ ปัญหาการใช้ยาฆ่าแมลง ปัญหาน้ำเสียจากโรงงานแล้วระบายลงในแม่น้ำลำคลอง ปัญหาการปนเปื้อนที่ลอยอยู่ในทะเลแล้วไปเกาะอยู่ตามชายหาด ซึ่งล้วนแล้วเนื่องมาจากการกระทำของมนุษย์ทั้งสิ้น งานวิจัยส่วนใหญ่จึงมุ่งเน้นศึกษาในการที่จะแก้ไขปัญหาเหล่านี้ ภาวะมลพิษทางน้ำ (Water Pollution) เป็นสภาวะที่น้ำมีคุณภาพเปลี่ยนไปจากธรรมชาติเดิม จนมีสภาพที่เลวลง และส่งผลกระทบต่อดำรงชีวิตของมนุษย์และสิ่งมีชีวิตในน้ำ โดยลักษณะของมลพิษทางน้ำคือน้ำที่มีสารอินทรีย์ปนอยู่มาก จุลินทรีย์ที่มีอยู่ก็จะมีการเพิ่มปริมาณอย่างรวดเร็วโดยมีการใช้ออกซิเจน จึงมีผลทำให้ปริมาณออกซิเจนละลายอยู่ในน้ำเหลือน้อย ในบางครั้งจะเห็นน้ำมีสีดำคล้ำและส่งกลิ่นเหม็น เนื่องจากการย่อยสลายของแบคทีเรียชนิดที่ไม่ใช้ออกซิเจนมีการปล่อยก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ หรือก๊าซไข่เน่าออกมา โดยสาเหตุที่ทำให้เกิดมลพิษทางน้ำก็เนื่องมาจาก ชุมชน อุตสาหกรรม เกษตรกรรมและอื่นๆ โดยผลกระทบจากมลพิษทางน้ำได้แก่ เป็นแหล่งแพร่ระบาดของเชื้อโรค เช่น อหิวาตกโรค บิด และท้องเสีย ทำให้เกิดปัญหามลพิษต่อน้ำและอากาศทำให้เกิดความรำคาญเช่นกลิ่นเหม็นทำให้สูญเสียทัศนียภาพและเกิดความไม่ปลอดภัยสำหรับน้ำหลายชนิดตาย ย้ายถิ่น หรืออาจสูญพันธุ์ในที่สุด ดังนั้นจึงต้องมีการป้องกันและแก้ไขปัญหาเหล่านี้ ซึ่งทางหนึ่งในการแก้ไขปัญหา คือ การใช้วัสดุเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษทางน้ำให้ลดลงหรือหมดไป ทั้งนี้การจะได้วัสดุเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีประสิทธิภาพที่สามารถนำไปใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้นจำเป็นต้องพัฒนาวัสดุเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงทางหนึ่งคือต้องพัฒนากระบวนการเตรียมหรือสังเคราะห์วัสดุเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นส่วนที่สำคัญอีกประการหนึ่งที่ทำให้สามารถผลิตวัสดุเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อที่จะเพิ่มตำแหน่ง active site ของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนั้นกระบวนการสังเคราะห์ยังต้องคำนึงถึงการที่ไม่มีการปนเปื้อนหรือสิ่งเจือปนอื่นที่บริเวณพื้นผิวที่ทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดีขึ้นและจำเป็นต้องผลิตวัสดุเร่งปฏิกิริยาให้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งทำให้นำไปสู่การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ดี ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของคอมโพสิต $\text{CeO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ชนิดใหม่เพื่อทราบลักษณะทางกายภาพและสมบัติต่างๆ โดยใช้เทคนิคการเตรียมทางเคมี เนื่องจากการเตรียมด้วยเทคนิคทางเคมีมีข้อดีหลายประการคือ ใช้อุณหภูมิต่ำในการสังเคราะห์ สารที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีความเป็นเนื้อเดียวกันของสาร ง่ายต่อการสังเคราะห์วัสดุโลหะออกไซด์

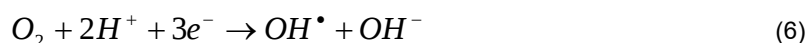
การสังเคราะห์วัสดุเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการนำมาทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ จำเป็นต้องทำให้มีการแยกกันระหว่างอิเล็กตรอนและโฮลเพื่อให้อิเล็กตรอนและโฮลเกิดการรวมตัวใหม่ได้ช้าที่สุดซึ่งจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสารได้ดีที่สุด ทางหนึ่งคือการประดิษฐ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวัสดุคอมโพสิต ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการศึกษาลักษณะเฉพาะของคอมโพสิต $\text{CeO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ชนิดใหม่ซึ่งยังไม่เคยมีนักวิจัยท่านใดรายงานการวิจัยเกี่ยวกับวัสดุคอมโพสิต $\text{CeO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ชนิดนี้ ทั้งทางด้านการสังเคราะห์ การหาลักษณะเฉพาะและการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งการประดิษฐ์วัสดุคอมโพสิต $\text{CeO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ชนิดนี้คาดว่าจะสามารถแยกคู่อิเล็กตรอนและโฮลและกระตุ้นอิเล็กตรอนและโฮลได้ ซึ่งจะทำให้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเกิดได้ดีขึ้น นอกจากนั้นแล้วยังสามารถทราบลักษณะทางกายภาพและสมบัติเบื้องต้นของวัสดุคอมโพสิต $\text{CeO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ซึ่งคอมโพสิตนั้นหมายถึงการนำวัสดุตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปมารวมกันเป็นวัสดุขึ้นเดี่ยวแต่คุณสมบัติของวัสดุแต่ละชนิดไม่เปลี่ยนไปและไม่เกิดเป็นวัสดุใหม่ที่มีคุณสมบัติที่เปลี่ยนไป โดยสามารถเกิดคุณสมบัติที่ดีขึ้น ในการออกแบบเลือกวัสดุสองชนิดนี้มาทำเป็นวัสดุคอมโพสิตเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากข้อดีของโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติเป็นวัสดุเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ ในการนำเอาโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์มาประดิษฐ์เป็นวัสดุคอมโพสิตเนื่องจากโคบอลต์เฟอร์ไรท์มีคุณสมบัติการเป็นแม่เหล็ก โดยจากคุณสมบัติทางแม่เหล็กนี้สามารถทำให้ง่ายต่อการคัดแยกวัสดุเร่งปฏิกิริยาเมื่อเสร็จสิ้นใช้งานโดยใช้สารทางแม่เหล็กดึงดูดออกมาหรือใส่สนามแม่เหล็กเข้าไปเพื่อเก็บวัสดุเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิตนี้และนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย คุณสมบัติทางแม่เหล็กนี้ยังสามารถที่จะดักจับสารมลพิษจำพวกโลหะหนักต่างๆ ได้อีกด้วย อีกทางหนึ่งคือวัสดุคอมโพสิตโลหะออกไซด์ที่

นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงจะสามารถกระตุ้นการเกิดอิเล็กตรอนและโฮลได้ง่ายและยังสามารถแยกอิเล็กตรอนและโฮลให้อยู่ได้นานโดยไม่เกิดการรวมตัวกันใหม่และคู่อิเล็กตรอนและโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันต่อไปให้เกิดการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลได้ช้าที่สุด ทำให้สามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษในน้ำได้ ซึ่งถ้าการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลเกิดได้ช้าจะทำให้มีประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงได้ดี

โดยทั่วไปแล้วหลักการและกลไกการย่อยสลายสารที่เป็นมลพิษชนิดต่างๆ ในน้ำ มีปัจจัยที่สำคัญที่จะทำให้กระบวนการการย่อยสลายเกิดขึ้นได้ดั่งนั้นได้แก่ ความยาวคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นมากกว่าแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุเร่งปฏิกิริยา ออกซิเจน น้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวัสดุเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีรูพรุนเป็นวัสดุที่สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีเนื่องจากสารที่เป็นมลพิษ เช่น สารประกอบอินทรีย์อันตรายชนิดต่างๆ จะดูดซับบนบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ในปริมาณมาก โดยหลักการของการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำคือ ถ้ามีแถบช่องว่างพลังงานที่เหมาะสมกับช่วงความยาวคลื่นที่ให้เข้าไปจะสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดี ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันขึ้นโดยสามารถอธิบายได้ดังนี้ ในปฏิกิริยารีดักชัน O_2 ที่ถูกดูดซับจะเป็นตัวรับอิเล็กตรอน (รูปที่ 1) ซึ่งทำให้เกิดเป็นไอออนซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ($O_2^{\bullet -}$) ดังสมการที่ 1 และเมื่อซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลทำปฏิกิริยากับโฮลได้เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล $HO_2^{\bullet}$ ดังสมการที่ 2 และรูปที่ 1 ในน้ำถ้า $2HO_2^{\bullet}$ สามารถรวมกันได้เป็น เพราะความเข้มข้นของ $HO_2^{\bullet}$ ย่อมให้ทำปฏิกิริยาซึ่งกันและกันได้ ผลที่ได้คือ H_2O_2 และ O_2 (ปฏิกิริยาดิสพรอพอร์ชันเนชัน (disproportionation reaction) ดังสมการที่ 3 และ H_2O_2 สามารถรับอิเล็กตรอนจากแถบการนำ หรือจากซูเปอร์ออกไซด์ ซึ่งถูกลดสภาพไปเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล $OH^{\bullet}$ และไอออนไฮดรอกไซด์ OH^- ดังสมการที่ 4 ปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเฟสที่มีน้ำแบบเอกพันธ์ (homogeneous aqueous) จึงเชื่อว่าปฏิกิริยาขึ้นที่ผิววัสดุเร่งปฏิกิริยา อีกทางหนึ่งไฮดรอกซิลเรดิคัลอาจถูกสร้างขึ้นโดยรีดักชันสามอิเล็กตรอนของ O_2 ดังสมการที่ 6



ชุดของสมการเคมีนี้มีค่าเท่ากับ

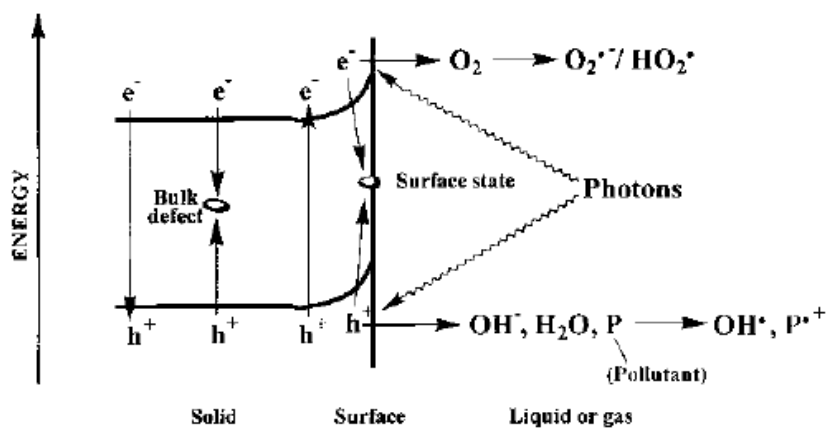


การเกิด H_2O_2 ดังสมการ



ขณะที่ R-H คือ ชนิดของสารอินทรีย์กับอะตอมไฮโดรเจน แต่ปฏิกิริยานี้สมบูรณ์เมื่อไฮโดรเจนแยกออกจาก R-H โดย $OH^{\bullet}$

การสร้าง $OH^{\bullet}$ โดยทางตรงนั้นสร้างผ่านออกซิเดชันของโมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับ หรือไอออน OH^- โดยโฮล (h^+) ที่แถบเวเลนซ์ ตัวอย่าง คือ การถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากตัวให้อิเล็กตรอนไปยังสารกึ่งตัวนำที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง ดังรูปที่ 1.1 ซึ่งเป็นที่รู้ว่า $OH^{\bullet}$ มีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์ที่สูงมาก



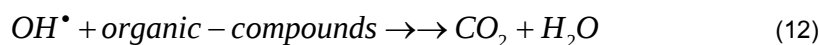
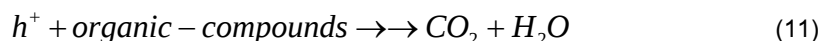
รูป 1.1 แผนภาพอย่างง่ายที่แสดงโคออร์ดิเนตของพลังงานและพื้นที่, การกระตุ้นด้วยแสง, การรวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลที่พื้นผิวและในเนื้อสาร, การทำปฏิกิริยากับออกซิเจน, ไอออนไฮดรอกไซด์, น้ำ และมลพิษที่เป็นตัวให้ของตัวพาประจุในสารกึ่งตัวนำ

สารประกอบอินทรีย์จำนวนมากมีศักย์รีด็อกซ์ (redox potential) ที่สูงกว่าขอบแถบเวเลนซ์ในสารกึ่งตัวนำออกไซด์ปกติ ดังนั้นสารประกอบอินทรีย์จึงแสดงลักษณะที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของตัวให้อิเล็กตรอน (P) โดยโฮลที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง หรือ $OH^\bullet$ ซึ่งได้ผลผลิตที่ถูกออกซิไดซ์ ($P^\bullet$) ดังรูปที่ 1

ทางที่เป็นไปได้ในการย่อยสลายอินทรีย์มีอยู่ 3 ทาง โดย 2 ออกซิเดชัน และ 1 รีดักชัน ดังสมการที่ 8-10

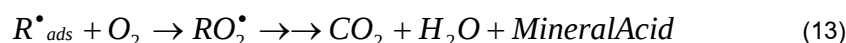


ขณะที่ R คือ สารอินทรีย์ 2 ทางแรกในการสลายสารอินทรีย์จะออกซิเดชันโดยตรงผ่านโฮล ในสมการที่ 8 หรือออกซิเดชันโดยอ้อมผ่านไฮดรอกซิลเรดิเคิล ในสมการที่ 9 ขณะที่การย่อยสลายสารอินทรีย์ด้วยการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีออกซิเดชันเป็นกระบวนการหลัก โดยพบว่าอิเล็กตรอนรีดิวซ์กับสารอินทรีย์ได้โดยตรงผ่านตัวกลางของอิเล็กตรอน ดังสมการที่ 10 โดยถ้าสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้หมดได้คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ตัวอย่างของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่โฮลและไฮดรอกซิลเรดิเคิลสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ได้หมด แสดงได้ดังสมการที่ 11-12



ออกซิเจนที่มีในระบบเป็นตัวดักจับอิเล็กตรอน เพราะฉะนั้นถ้ามีออกซิเจนความเข้มข้นสูง จะไปลดประสิทธิภาพของปฏิกิริยารีดักชัน เนื่องจากการรวมตัวกันของโมเลกุลออกซิเจนและสารอินทรีย์แทนอิเล็กตรอน แม้กระนั้นปริมาณออกซิเจนที่พอเหมาะยังต้องการเพื่อให้ออกซิเดชันสารประกอบอินทรีย์

ตัวกลางสารอินทรีย์ ($R^\bullet_{ads}$) ที่สร้างผ่านทางกระบวนการออกซิเดชันและรีดักชัน สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ถูกละลาย เพื่อสร้างออกแกนโนเพอโรกซีเรดิเคิล (organoperoxy radicals, $RO_2^\bullet$) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ได้ผลลัพธ์สุดท้ายเป็น คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และกรดแร่ (mineral acids) ดังสมการที่ 13



และเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดหรือตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้รับพลังงานโฟตอนแล้วจะทำให้เกิดการรวมกันอีกครั้งหนึ่งของอิเล็กตรอนและโฮล (e^-h^+ recombination) ได้เป็นพลังงานความร้อน

ปรากฏการณ์เหล่านี้มีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง นอกจากนั้นแล้วชนิดของวัสดุเร่งปฏิกิริยาก็มีส่วนสำคัญที่จะทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดี โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาหลักการเร่ง

ปฏิกิริยาดำเนินไปโดยทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ โดยงานวิจัยนี้จะศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปโดยทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ เช่น กลุ่มของ alcohols, carboxylic acids, aromatics, dyes โดยจะสามารถเป็นประโยชน์ต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ที่ดีขึ้นและเพื่อสิ่งแวดล้อมสะอาด ซึ่งงานวิจัยนี้ต้องการสังเคราะห์และหาประสิทธิภาพเฉพาะวัสดุคอมโพสิต $\text{CeO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ชนิดใหม่ให้สามารถง่ายต่อการตัดแยกวัสดุเร่งปฏิกิริยาในน้ำเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาหรือการใช้งาน และสามารถดักจับโลหะหนักที่เป็นอันตรายได้ นอกจากนี้ยังสามารถได้อรรถประโยชน์และวัสดุเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่เพื่อนำไปพัฒนาวัสดุเร่งปฏิกิริยาต่อไปในอนาคต

2. Literature Review

งานวิจัยในโครงการนี้ต้องการพัฒนาวัสดุคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์/ซีเรียมไดออกไซด์ ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) ชนิดใหม่นี้เพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ ซึ่งยังไม่เคยมีนักวิจัยท่านใดรายงานการวิจัยเกี่ยวกับวัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ชนิดนี้ ทั้งทางด้านการสังเคราะห์ การหาลักษณะเฉพาะและการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ ซึ่งการประดิษฐ์วัสดุคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ชนิดนี้คาดว่าจะสามารถแยกคู่อิเล็กตรอนและโฮลและกระตุ้นอิเล็กตรอนและโฮลได้ ซึ่งจะทำให้การเร่งปฏิกิริยาดำเนินการได้ดีขึ้น นอกจากนั้นแล้วจากคุณสมบัติทางแม่เหล็กที่มีในวัสดุโคบอลต์เฟอร์ไรท์สามารถทำให้ง่ายต่อการคัดแยกวัสดุเร่งปฏิกิริยาเมื่อเสร็จสิ้นใช้งานโดยใช้สารทางแม่เหล็กดึงดูดออกมาหรือใส่สนามแม่เหล็กเข้าไปเพื่อเก็บวัสดุเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิตนี้และนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย คุณสมบัติทางแม่เหล็กนี้ยังสามารถที่จะดักจับสารมลพิษจำพวกโลหะหนักต่างๆ ได้อีกด้วย ในการออกแบบเลือกวัสดุสองชนิดนี้มาทำเป็นวัสดุคอมโพสิตเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากข้อดีของโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติเป็นวัสดุเร่งปฏิกิริยาดำเนินการในกระบวนการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ ในการนำเอาโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์มาประดิษฐ์เป็นวัสดุคอมโพสิตเนื่องจากโคบอลต์เฟอร์ไรท์มีคุณสมบัติการเป็นแม่เหล็ก อีกทางหนึ่งคือวัสดุคอมโพสิตโลหะออกไซด์ที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการจะสามารถกระตุ้นการเกิดอิเล็กตรอนและโฮลได้ง่ายและยังสามารถแยกคู่อิเล็กตรอนและโฮลให้อยู่ได้นานโดยไม่เกิดการรวมตัวกันใหม่ และคู่อิเล็กตรอนและโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันต่อไปในปฏิกิริยาให้เกิดการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลได้ซ้ำที่ซ้ำๆ ทำให้สามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษในน้ำได้ ซึ่งถ้าการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลเกิดได้ซ้ำๆ จะทำให้มีประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการได้ดี

ในระยะเวลา 10 กว่าปีที่ผ่านมาได้มีการรายงานและการพัฒนาในด้านการสังเคราะห์ การหาลักษณะเฉพาะและการทดสอบการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการของซีเรียมไดออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรท์แต่ยังไม่มีการวิจัยขึ้นใหม่ที่ศึกษาคอมโพสิตซีเรียมไดออกไซด์/โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์ การหาลักษณะเฉพาะ และการทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ ดังนั้นจึงขอกล่าวถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับซีเรียมไดออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรท์ โดยสารทั้งสองสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น วิธีตกตะกอน วิธีไฮโดรเทอร์มอล และอื่นๆ โดยแต่ละวิธีนั้นจะมีความแตกต่างกันไปทั้งทางด้านสารเคมีที่ใช้เป็นสารตั้งต้นความซับซ้อนลำดับขั้นตอนในการสังเคราะห์และในความแตกต่างของวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์นี้ก็จะส่งผลให้ได้คุณสมบัติของซีเรียมไดออกไซด์ โคบอลต์เฟอร์ไรท์ และคอมโพสิตซีเรียมไดออกไซด์/โคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่แตกต่างกันไป เช่น ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่ต่างกัน ขนาดและพื้นที่ผิวสัมผัสจำเพาะก็จะมีค่ามากน้อยต่างกัน ซึ่งในการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ เพื่อทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการในกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ นั้น คุณสมบัติต่างๆ เหล่านี้ นับว่ามีผลอย่างมากต่อปัจจัยต่างๆ ทางด้านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ ซึ่งในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการนำซีเรียมไดออกไซด์ไปคอมโพสิตกับโลหะออกไซด์ชนิดอื่นหรือโลหะชนิดต่างๆ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แกลโดลิเนียมออกไซด์ (Gd_2O_3) โดยวัสดุเหล่านี้มีประสิทธิภาพเป็นวัสดุเร่งปฏิกิริยาดำเนินการในกระบวนการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดต่างๆ เช่น azodye orange 7 หรือ methyl orange ส่วนโคบอลต์เฟอร์ไรท์ในงานวิจัยที่ผ่านมาจะนำไปคอมโพสิตกับไทเทเนียมไดออกไซด์ ซิงก์ออกไซด์ หรือ activated carbon และนำไปทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการในกระบวนการย่อยสลาย methyl orange, atrazine, rhodamine B, malachite green เป็นต้น และจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้นำสารโคบอลต์เฟอร์ไรท์ไปทดสอบคุณสมบัติทางแม่เหล็กพบว่าคุณสมบัติทางแม่เหล็กที่ดีเมื่อให้สนามแม่เหล็กหรือใช้สารทางแม่เหล็กพบว่าสามารถคัดแยกวัสดุเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์เฟอร์ไรท์ออกได้ง่ายหลังจากสิ้นสุดการเกิดปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการและสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำใหม่ได้โดยประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการไม่ลดลงมาก ดังนั้นจึงขอสรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและมีมาก่อนของวัสดุแต่ละชนิดของซีเรียมไดออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรท์ ในเรื่องเกี่ยวกับการสังเคราะห์ หาลักษณะเฉพาะ การทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการของซีเรียมไดออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรท์ ซึ่งจากงานวิจัยที่มีมาก่อนทำให้สามารถทราบคุณสมบัติ ลักษณะเฉพาะเบื้องต้นของซีเรียมไดออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรท์ ทำให้สามารถนำมาปรับและประยุกต์ในการคิดค้นวิธีการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตของซีเรียมไดออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรท์ ลำดับตามปีที่วิจัยดังต่อไปนี้

ในปี ค.ศ. 2002 Yin และคณะ [1] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ของอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซโนเคมีคอล (Sonochemical) ใช้สารละลายซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และอะโซไดคาร์บอนามายด์ (AZO) เป็นสารตั้งต้นปฏิกิริยาและมีเอทิลีนไดเอมีน, เตตระเมทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TMAOH), เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) และเตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TBAOH) เป็นตัวเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยา ใช้น้ำกลั่นและเอทานอลบริสุทธิ์เป็นตัวทำละลาย จากนั้นทำการโซนิเคตที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เทคนิคที่ใช้ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงซีเรียมไดออกไซด์ คือ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยทำการศึกษาผลของตัวเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาที่มีผลต่อขนาดอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์ ในอัตราส่วนความเข้มข้นของสารละลายซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต : อะโซไดคาร์บอนามายด์ : ตัวเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาที่ 1 : 1 : 0.7 โมลาร์ ได้ขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 3.6 – 5.0 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จากสารละลายที่ไม่มีตัวเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยา ที่มีขนาดอนุภาค 5.8 นาโนเมตร ที่วัดได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จากนั้นเลือกทำการศึกษาเฉพาะตัวเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเมทิล แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆโดยเปลี่ยนจาก 0.7 โมลาร์ไปเป็น 0.5, 0.7 และ 1.0 โมลาร์ พบว่าที่ความเข้มข้นของตัวเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเป็น 1.0 โมลาร์ ได้ขนาดอนุภาคเป็น 3.3 นาโนเมตร พบว่าสเปกตรัมของ UV-Vis absorption เลื่อนไปในช่วงความยาวคลื่นของยูวี กล่าวโดยสรุปได้ว่าการเติมตัวเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยามีผลอย่างมากต่อขนาดของอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาค เปรียบเทียบผลของตัวเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาขนาดของอนุภาคลดลงจากเมทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ > เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ > เตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ตามลำดับและเมื่อความเข้มข้นของตัวเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ขนาดของอนุภาคจะลดลงเมื่อใช้เตตระเมทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ. 2004 Chen และ Chang [2] ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) ด้วยวิธีการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกันที่มีตัวทำละลายเป็นสารละลายผสมระหว่างน้ำกับแอลกอฮอล์ สำหรับแอลกอฮอล์ที่ใช้มีดังนี้เมทานอล (MeOH), เอทานอล (EtOH), นอร์มอล-โพรพานอล (n-PrOH), ไอโซ-โพรพานอล (i-PrOH), เทอร์เชียรี-บิวทานอล (t-BuOH) และเอทิลีนไกลคอล ชนิดของแอลกอฮอล์ส่งผลถึงขนาดของอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์โดยได้รับการยืนยันจากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และหลักการในการหาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) พบว่าอนุภาคนาโนที่เตรียมจะมีโครงสร้างเป็น cubic fluorite สำหรับตัวทำละลายที่เป็นเฉพาะน้ำอย่างเดียว ขนาดของอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์ประมาณ 15 นาโนเมตร ส่วนในตัวทำละลายที่ผสมระหว่างน้ำกับเมทานอล 67% ซีเรียมไดออกไซด์จะมีขนาดประมาณ 7 นาโนเมตร และโดยเฉพาะอย่างยิ่งในตัวทำละลายที่ผสมระหว่างน้ำกับเอทิลีนไกลคอล 67% จะมีขนาดอนุภาคของซีเรียมไดออกไซด์ประมาณ 3.7 นาโนเมตรซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าตัวทำละลายชนิดอื่นเมื่อเทียบกับเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรเดียวกันโดยแสดงการเปรียบเทียบขนาดของอนุภาคดังนี้ น้ำบริสุทธิ์ > เมทานอล/น้ำ > เอทานอล/น้ำ > นอร์มอล-โพรพานอล/น้ำ > ไอโซ-โพรพานอล/น้ำ > เทอร์เชียรี-บิวทานอล/น้ำ > เอทิลีนไกลคอล/น้ำ หากพิจารณาความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของแอลกอฮอล์ที่เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ขนาดของอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์ลดลงในทุกๆตัวทำละลาย นั่นแสดงถึงพื้นที่ผิวของอนุภาคจะเพิ่มขึ้น

ในปี ค.ศ. 2004 Sun และคณะ [3] ได้รายงานการศึกษาการหาลักษณะเฉพาะและตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งได้มาจาก La เจือ Pd/ CeO_2 สำหรับการสลายตัวของเมทานอล คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วย CeO_2 ที่เจือด้วย Pd และเพิ่มคุณสมบัติด้วย La_2O_3 ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวของเมทานอล จากผลของ temperature programmed reduction (TPR) แสดงให้เห็นว่า La มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของ CeO_2 ให้ลดลงเพื่อให้อยู่ในระดับที่ต่ำ ในขณะที่ CeO_2 ทำปฏิกิริยารีดักชันกับ PdO ทำให้เกิดความเร่งอย่างรวดเร็วจากไอออนของออกซิเจน ใน CeO_2 – La และ Pd มีลักษณะที่สามารถประกอบบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งดูผลของ Surface mount shielded power inductors (SMSI) การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนเป็นแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงที่ก่อปัญหาทางมลพิษทางอากาศมากที่สุดในโลก สำหรับ เมทานอลถือเป็นพลังงานสะอาดที่มีการสลายตัวของเมทานอลจะให้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งวิธีนี้กำลังได้รับความสนใจในการเพิ่มพลังงานเชื้อเพลิงจากพลังงานของเมทานอลและค่อนข้างสะดวกสำหรับระยะเวลาในการถ่ายเท

ความร้อน การพัฒนาพลังงานความร้อนที่ค้นพบนั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตัวใหม่จากการสลายตัวของเมทานอล ซึ่งค่อนข้างว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ เช่น Cu, Pt, Ni, และ Pd ที่มีการใช้อย่างกว้างขวางนั้น Pd ดูเหมือนว่าจะมีประสิทธิภาพมากที่สุดสำหรับในกระบวนการสลายตัวของเมทานอลและได้มีการศึกษาการสังเคราะห์ออกไซด์ของโลหะที่เจือสำหรับ Pd พบว่ามี Pd/ZrO_2 , Pd/CeO_2 , $\text{Pd/Pr}_2\text{O}_3$ ซึ่งเตรียมโดยกระบวนการตกตะกอนที่ว่องไวต่อการสลายตัวของเมทานอลเพื่อให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ นักวิจัยให้ความกระจ่างว่าปฏิกิริยาที่แสดงระหว่าง Pd และ ZrO_2 มีผลต่อ Pd/ZrO_2 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้อนุภาคโลหะมีขนาดเล็กและมีพื้นที่แข็งแรงในการเพิ่มคุณสมบัติที่มีประโยชน์สำหรับการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการวิเคราะห์ด้วย Time of flight, TOF เสนอว่า CeO_2 และ Pr_2O_3 มีค่าพลังงานไฟฟ้าที่สูงมากเมื่อเจือบน Pd มากกว่า ZrO_2 อนุภาค La มีความสามารถในการเกาะบนพื้นผิวเพราะมันสามารถรวมตัวโดยมีอำนาจในการเลือกหรือมีความว่องไวที่เฉพาะเจาะจงสำหรับการสังเคราะห์เมทานอล La-Pd ได้รับการรายงานว่ามีความว่องไวในการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนมากๆ ปฏิกิริยาย้อนกลับของการสังเคราะห์เมทานอลจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอลตรวจสอบพบว่ามีคุณสมบัติมากกว่าตัวเร่ง ปฏิกิริยา Pd/SiO_2 ที่เจือ La การตรวจสอบการเจือ La บริเวณพื้นผิวและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาของ Pd/CeO_2 สำหรับปฏิกิริยาการสลายตัวของเมทานอลใช้ X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) ซึ่งเป็นกระบวนการพื้นฐานของการหาลักษณะเฉพาะ

ในปี ค.ศ. 2004 Tok และคณะ [4] ได้รายงานการศึกษาการสังเคราะห์ผลึกนาโนซีเรียมไดออกไซด์เจือกาโดลิเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและตรวจหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่างๆ คือ TGA, XRD, BET, FESEM และ TEM จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ซึ่งแสดงให้เห็นว่า Gd^{3+} จะไปแทนที่ Ce^{4+} ตำแหน่งที่ว่างในโครงสร้างฟลูออไรต์ของซีเรียมไดออกไซด์ซึ่งดูจากพีคที่เกิดการเลื่อนตำแหน่งของพีคหลัก ปริมาณที่ใช้ในการเจือคือ 20 mol $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (20GDC) ซึ่งใช้อุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส ในการสังเคราะห์ขั้นเริ่มต้น ในส่วนของ 20GDC นั้นเป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์นำไปใช้ประโยชน์กับเซลล์เชื้อเพลิงชนิด solid-oxide fuel cells (SOFC) และนำไฟฟ้าได้สูงเมื่อเทียบกับวัสดุตัวอื่นๆ

ในปี ค.ศ. 2005 Tsai และคณะ [5] ได้รายงานการศึกษาการเกิดอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ถูกเตรียมด้วย 2 วิธี วิธีแรกใช้ยูเรียในการร่วมสังเคราะห์ ส่วนวิธีที่ 2 จะใช้แอมโมเนียมซีเรียมไนเตรด ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) ในการสังเคราะห์ เมื่อใช้ยูเรียพบว่ายูเรียจะทำให้เกิดตะกอนสีเหลืองโปร่งแสง โดยจะใช้อุณหภูมิขณะเกิดอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์น้อยกว่า 90 องศาเซลเซียส และขนาดอนุภาคของผลึกวัดได้ประมาณ 20-30 นาโนเมตร เมื่อใช้แอมโมเนียมซีเรียมไนเตรดเป็นตะกอน ขนาดของอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์โดยรวมจะเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิขณะเกิดอนุภาคที่มากกว่า 95 องศาเซลเซียส หรือเมื่อความเข้มข้นของผลผลิตเพิ่มขึ้น จะทำให้ขนาดของอนุภาคของวิธีที่ 2 รวมตัวกันเป็นก้อน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าซีเรียมไดออกไซด์มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก

ในปี ค.ศ. 2005 Chen และคณะ [6] ได้รายงานการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) ด้วยวิธี two - stage non - isothermal precipitation ใช้สารละลายซีเรียมไนเตรดเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ซึ่งช่วงอุณหภูมิมีผลต่อรูปร่างและขนาดของอนุภาค CeO_2 ถ้าอุณหภูมิเพิ่มจะทำให้ขนาดอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นและโครงสร้างเปลี่ยนแปลงผ่านทางกระบวนการตกตะกอนและตกผลึกซ้ำ (dissolution-recrystallization) โดยมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 0 - 90 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส จะมีขนาดอนุภาค 7.2 นาโนเมตร ให้โครงสร้างผลึกคล้ายเข็ม ที่ 50 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาค 12.5 นาโนเมตร มีโครงสร้างผลึกคล้ายรูปหกเหลี่ยม ที่ 90 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาค 16.4 นาโนเมตร มีโครงสร้างผลึกเป็นรูปหกเหลี่ยม (hexagonal) ผลึกของอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ที่ได้จะมีโครงสร้างแบบฟลูออไรต์

ในปี ค.ศ. 2005 Wang และคณะ [7] ได้รายงานการศึกษาการสังเคราะห์ การหาลักษณะเฉพาะ และอนุภาคที่เกี่ยวข้องกับการใช้ไฟฟ้าซึ่งสามารถนำไฟฟ้าโดยเจือ 10 mol % Dy_2O_3 ลงใน CeO_2 โดยทำการสังเคราะห์ที่ความดันต่ำและการเผาผลึกที่อุณหภูมิ 950 - 1550 องศาเซลเซียส ใช้กระบวนการตกตะกอนร่วมของไนเตรดซึ่งเป็นสารตั้งต้น เกลือ

แอมโมเนียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งการตกตะกอน พบว่ามีขนาดเฉลี่ย $0.12 - 1.5$ ไมโครเมตร ขนาดของอนุภาคที่เล็กที่สุด 0.12 ไมโครเมตร มีค่าการนำไฟฟ้าสูงประมาณ $10^{-1.74}$ s/cm ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส สำหรับการเจือ CeO_2 นั้นสามารถเจือด้วยธาตุโลหะหมู่ 2 หรือธาตุหายาก หลังจากการเจือตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนจะมีการเหนี่ยวนำ จากการเรียงตัวของ CeO_2 เพื่อให้เกิดการทดแทนของประจุและก็จะได้วัสดุที่เป็นไอออนิกที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เพื่อนำ ไปใช้เกี่ยวกับไฟฟ้าที่หลากหลาย CeO_2 ที่เจือด้วยธาตุหายากจะเป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสต์สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิด solid oxide fuel cells (SOFC) ได้

ในปี ค.ศ. 2005 Chen และคณะ [8] ได้รายงานการศึกษาการสังเคราะห์ผลึกนาโนซีเรียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้ สารละลายซีเรียมไนเตรดเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ที่มีความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ 50 มิลลิลิตร และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ที่มีความเข้มข้น 3 โมลาร์ 25 มิลลิลิตร เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิ $30 - 90$ องศาเซลเซียส และทำการทดลองในบรรยากาศผสมระหว่างแก๊สไนโตรเจน (N_2) กับแก๊สออกซิเจน (O_2) โดยใช้ช่วงร้อยละ 5 ถึงร้อยละ 100 ของปริมาตรแก๊สออกซิเจน ที่ 70 องศาเซลเซียส ซึ่งบรรยากาศผสมระหว่างแก๊สไนโตรเจนกับแก๊สออกซิเจนจะเป็นตัวออกซิไดซ์เปลี่ยน $\text{Ce}(\text{III})$ ให้กลายเป็น $\text{Ce}(\text{IV})$ ได้ และอุณหภูมิของปฏิกิริยาและบรรยากาศที่ส่งผลถึงขนาดรูปร่าง และโครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ แถบช่องว่างพลังงานจะสามารถคำนวณได้จากการดูดกลืนของช่วงยูวี สำหรับผลที่ได้จากการทดลองพบว่าอนุภาคที่เตรียมได้มีรูปร่างเป็นคิวบิกฟลูออไรท์ไม่มีรูพรุน ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยอยู่ที่ $7.4 - 18.8$ นาโนเมตร ขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงขึ้นและปริมาตรแก๊สออกซิเจนลดลงนอกเหนือจากนี้รูปร่างของผลึกจะเปลี่ยนแปลงจากทรงคล้ายสี่เหลี่ยมไปเป็นเฮกซะโกนอล เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจาก 30 องศาเซลเซียส ไปเป็น 90 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สออกซิเจนรูปร่างของอนุภาคทั้งหมดจะเป็นเฮกซะโกนอล แต่ถ้าปริมาตรแก๊สออกซิเจนสูงเกินกว่าร้อยละ 50 ขึ้นไปจะมีรูปร่างเป็นเข็มผสมอยู่

ในปี ค.ศ. 2005 Pavasupree และคณะ [9] ศึกษาโครงสร้าง $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ ในอัตราส่วนร้อยละโดยโมลต่างๆ กัน ซึ่งสังเคราะห์โดยเทคนิคซอลเจลโดยใช้ สารตั้งต้นแบบ metal alkoxide โดยสารตั้งต้นของไทเทเนียมคือ tetraisopropylorthotitanate และสารตั้งต้นสำหรับซีเรียม คือ cerium butoxide และใช้สารตัวช่วยกระจายคือ acetylacetone (ACA) และ laurylamine hydrochloride (LAHC) จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของซีเรียมไดออกไซด์ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น และจากการวัดการดูดกลืนแสงพบว่าสเปกตรัม $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ เลื่อนไปในช่วงของความยาวคลื่นแสงวิสิเบิลซึ่งทำให้มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงภายใต้แสงวิสิเบิล

ในปี ค.ศ. 2006 Choi และคณะ [10] ได้รายงานการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) ด้วยวิธีการตกตะกอน โดยใช้สารละลายซีเรียมไนเตรดเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ผสมกับไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์ แล้วเติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เพื่อให้เกิดตะกอนที่ $\text{pH} < 9$ นำตะกอนที่ได้ไปเผาที่ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ $400\text{-}700$ องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำผงผลึกมาทดสอบกระบวนการมีเทนออกซิเดชัน(methane oxidation) โดยใช้ก๊าซผสมระหว่าง มีเทน 2 ส่วน กับ ออกซิเจน 1 ส่วน ในช่วงอุณหภูมิ $100 - 800$ องศาเซลเซียส จากการสังเคราะห์ผลึกนาโนซีเรียมไดออกไซด์ ขนาดของผลึกจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการเผา ที่ 400 องศาเซลเซียส ผลึกจะมีขนาด 5 นาโนเมตร และที่ $600 - 700$ องศาเซลเซียส ขนาดของผลึกอยู่ในช่วง $10 - 15$ นาโนเมตร ผลึกที่ได้จะทั้งขนาดนาโนและไมครอน โดยที่ผลึกขนาดนาโนมีอัตราการเปลี่ยนแปลงมีเทนจะเริ่มที่ 400 องศาเซลเซียส และที่ผลึกขนาดไมครอนมีอัตราการเปลี่ยนแปลงมีเทนจะเริ่มที่ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลที่เกี่ยวข้องของโมเลกุลของออกซิเจนที่ปล่อยออกมาเมื่อเผาให้อุณหภูมิที่เกิดผลึกนาโนต่ำกว่าอุณหภูมิที่เกิดผลึกไมโครอยู่ 100 องศาเซลเซียส จากการทดลองของขนาดอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์ทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนจำนวนมากบนผิวของผลึกนาโนซีเรียมไดออกไซด์ ซึ่งมีผลทำให้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารที่ทำให้การเตรียมผลึกนาโนซีเรียมไดออกไซด์เกิดที่อุณหภูมิต่ำ และยังเป็นตัวยับยั้งการขยายตัวและการรวมกลุ่มของผลึก และผลึกนาโนซีเรียมไดออกไซด์สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของมีเทนออกซิเดชัน ได้มากกว่าผลึกไมโครซีเรียมไดออกไซด์

ในปี ค.ศ. 2006 Bumajdad และคณะ [11] ได้ทำการศึกษาการหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไมโครอิมัลชัน ในกระบวนการไมโครอิมัลชันจะใช้สารลดแรงตึงผิว 3 ชนิดที่แตกต่างกัน

คือ นอนไอออนิก, แอนไอออนิก, แคทไอออนิกเพื่อเตรียมอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ซึ่งมีขนาดน้อยกว่า 10 นาโนเมตร พื้นที่ผิวสูงอยู่ในช่วง 142-201 m²/g ซึ่งจะได้พหุผลึกซีเรียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสารจะอาศัยหลักการการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊สในขณะที่มีการเคลื่อนที่ (dynamic analysis) โดยแก๊สที่เป็นตัวดูดซับ (แก๊สไนโตรเจน) จะถูกผสมกับแก๊สเฉื่อยได้แก่ แก๊สฮีเลียม ในอัตราส่วนที่เหมาะสม และในการวัดปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารจะอาศัยความแตกต่างของสมบัติด้านการนำความร้อนของแก๊สแต่ละชนิด ทั้งนี้เพราะปริมาณการนำความร้อนของแก๊สแปรผันโดยตรงกับปริมาตรของแก๊สที่ไหลผ่านเซลล์นำความร้อนซึ่งสามารถตรวจวัดได้และแสดงโครงสร้างของรูพรุนระดับไมครอน จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านทำให้เห็นขนาดที่แท้จริงของอนุภาค มีการศึกษาเกี่ยวกับชนิดของสารลดแรงตึงผิวที่มีต่อคุณสมบัติพื้นผิวของซีเรียมไดออกไซด์ โดยพบว่าอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์มีขนาดน้อยกว่าหรือเท่ากับ 6 นาโนเมตร เมื่อสังเคราะห์โดยใช้การผสมสารลดแรงตึงผิวนิดนอนไอออนิกกับแคทไอออนิกเมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส แต่ถ้านำมาสังเคราะห์โดยใช้แคทไอออนิกเพียงอย่างเดียวได้ขนาด 10-15 นาโนเมตร พื้นที่ผิวสัมผัส 142-45 m²/g ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งโดยสรุปแล้วการใช้สารลดแรงตึงผิวมีผลต่อขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวโดยปัจจัยเหล่านี้มีผลต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านต่างๆ

ในปี ค.ศ. 2007 Zhai และคณะ [12] ศึกษาการศึกษาการสังเคราะห์, การหาลักษณะเฉพาะ, และความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ที่มีแอมโมเนียมโบรไมด์เป็นสารเร่งการตกตะกอนสำหรับกระบวนการในการเกิดอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ พบว่าความเป็นผลึกเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ และอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ยังมีความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในปฏิกิริยาการย่อยสลายเมื่อได้รับแสงเป็นตัวกระตุ้นและการฟอกขาวสีของสีย้อม Acidic Black 10B อัตราเร็วในการฟอกขาวสีอาจสูงถึง 97% ดังนั้นอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์จึงมีคุณสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้บำบัดน้ำเสียจากสีย้อมได้

ในปี ค.ศ. 2007 Li และคณะ [13] ได้ศึกษาผลกระทบของวิธีการในการสังเคราะห์ต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของผงซีเรียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยหลายวิธีที่แตกต่างกัน ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การวิเคราะห์หาขนาดของอนุภาคโดยการเลี้ยวเบนของลำแสงเลเซอร์ การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านในการพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะ ผลปรากฏว่าไม่ว่าทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีใด ทำให้ได้ซีเรียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกล้วนเป็นแบบฟลูออไรต์ แต่สำหรับสมบัติทางกายภาพและทางเคมีอื่นๆ เช่น ขนาดของอนุภาค ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ สภาพของการไหลและค่าความหนาแน่นล้วนขึ้นกับกระบวนการในการสังเคราะห์ทั้งสิ้น ซึ่งข้อมูลเหล่านี้ล้วนจะเป็นประโยชน์ในการนำไปประยุกต์ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมได้ นอกจากนี้ยังมีปัจจัยของอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ที่เป็นตัวแปรหรือพารามิเตอร์ที่น่าสนใจอีกตัวหนึ่งที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ผงที่มีความละเอียดสูงและมีการกระจายตัวเชิงเดี่ยว

ในปี ค.ศ. 2007 Hadi และคณะ [14] ได้รายงานการศึกษาการสังเคราะห์ผลึกนาโนซีเรียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการที่แตกต่างกัน คือ แม็คคาโนเคมีคอล (Mechano-chemical) และน้ำในน้ำมันไมโครอิมัลชัน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า ซีเรียมไดออกไซด์มีโครงสร้างเป็นคิวบิก มีความเป็นผลึก และความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยสำหรับกระบวนการไมโครอิมัลชันและแม็คคาโนเคมีคอล เท่ากับ 5.2 นาโนเมตร และ 6.9 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งในปีที่ผ่านมาทั้ง 2 กระบวนการต่างได้รับความนิยม เมื่อเปรียบเทียบแล้วกระบวนการไมโครอิมัลชันจะให้ผลที่ดีกว่าซึ่งได้ซีเรียมไดออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า สามารถควบคุมรูปร่างและขนาดของอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ได้โดยขึ้นอยู่กับสารลดแรงตึงผิว ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ขนาดของอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นจาก 4.7 ถึง 5.6 nm เมื่อเพิ่มความเข้มข้น 0.05 ถึง 0.3 โมลาร์ โดยความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จะทำให้ได้ขนาดที่เล็กและจำนวนมากกว่า ผลึกนาโนซีเรียมไดออกไซด์มีขนาดอยู่ในช่วง 10 ถึง 20 นาโนเมตร และจากความเข้มข้น 1-4 โมลาร์ ของสารตั้งต้นสำหรับกระบวนการแม็คคาโนเคมีคอล จะต้องใช้พลังงานในการสังเคราะห์ที่สูง

ในปี ค.ศ. 2007 Zhai และคณะ [15] ศึกษาการสังเคราะห์ซีเรียมไดออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอนจากสารตั้งต้นซีเรียมคาร์บอเนต ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และใช้ polyethylene glycol 1000 เป็นตัวช่วยกระจายอนุภาคอนุภาคนาโนที่ใช้ในการเคลือบที่ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ขนาดของผลึกพบว่าอยู่ในช่วง 8-34 นาโนเมตร เมื่ออุณหภูมิการเคลือบอยู่ในช่วง 400-1000 องศาเซลเซียส เมื่อศึกษาการดูดกลืนแสงพบว่าอยู่ในช่วง 285-365 นาโนเมตรซึ่งอยู่ในช่วงของ UVA และ UVB โดยงานวิจัยนี้ได้ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการย่อยสลาย dye acidic black 10B พบว่าสามารถกำจัดได้ถึง 97%

ในปี ค.ศ. 2009 Ji และคณะ [16] ศึกษาการดูดซับและการย่อยสลาย azodye orange 7 (AO7) โดยใช้ซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้แสงวิสิเบิล จากการวิเคราะห์ผลพื้ของซีเรียมไดออกไซด์ต่อการดูดซับของ AO7 โดยศึกษาที่พีเอชเท่ากับ 2.96, 4.15, 6.8, 10.5 โดยใช้ กรดไนตริก และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นสารปรับพีเอช พบว่าพีเอช 6.8 มีการดูดซับบนผิวของซีเรียมไดออกไซด์ได้ดีที่สุด แต่เมื่อพีเอชเท่ากับ 10.5 จะทำให้ AO7 ไม่มีการดูดซับบนผิวของซีเรียมไดออกไซด์ ซึ่งพีเอชเป็นปัจจัยสำคัญในการทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงได้ดีเนื่องจากการดูดซับของ AO7 บนผิวซีเรียมไดออกไซด์จะทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อไปคือ ออกซิเจนในน้ำจะทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์ เรดิคัล จากนั้นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของ AO7 จากพันธะ $-\text{N}=\text{N}-$ ให้เป็นสีที่จางลงโดยสาร intermediate ระหว่างการย่อยสลายตรวจสอบโดยใช้เทคนิค GC-MS พบว่าสาร intermediate ที่ตกค้างอยู่คือ สารอินทรีย์ที่ประกอบด้วย benzene ring, naphthalene ring ซึ่งสารอินทรีย์พวกนี้สามารถทำการย่อยสลายต่อไปได้โดยกระบวนการออกซิเดชันโดยจะทำให้ได้สารอินทรีย์ซึ่งเป็นกรดโมเลกุลเล็ก

ในปี ค.ศ. 2010 Shih และคณะ [17] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ซีเรียมไดออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรดเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) และแคลเซียมที่อุณหภูมิ 473-1273 เคลวิน จากการวิเคราะห์โครงสร้างและเฟสของซีเรียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าซีเรียมไดออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฟสเซนเตอร์คิวบิกและจากการคำนวณหาขนาดของผลึกโดยสมการเชอร์เรอร์พบว่าขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเคลือบโดยขนาดผลึกอยู่ในช่วง 10-43 นาโนเมตร นอกจากนี้จากการวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่าขนาดอนุภาคของซีเรียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิการเคลือบต่างๆ มีขนาดอนุภาคประมาณ 10 นาโนเมตร

ในปี ค.ศ. 2003 Cote และคณะ [18] ได้ศึกษาการสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์ (CoFe_2O_4) ที่มีโครงสร้างแบบสปินเนลโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้สารตั้งต้น เฟอร์ริกไนเตรด โคบอลต์ไนเตรด โซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 475-675 เคลวิน จากการทดลองพบว่า pH และอุณหภูมิมีผลต่อการเป็นปัจจัยสำคัญเนื่องจากมีผลต่อการเกาะกันของตะกอนเหล็ก ส่วนกลไกการฟอร์มตัวกันขึ้นของอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์เนื่องมาจากตะกอนของ metal hydroxide ที่สภาวะแวดล้อมการเตรียมสารปฏิกิริยาและการสลายตัวของไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นซึ่งจะได้โลหะออกไซด์โคบอลต์เฟอร์ไรท์ขึ้นนั่นเอง

ในปี ค.ศ. 2004 Ji และคณะ [19] ศึกษาการสังเคราะห์พหุผลึกโคบอลต์เฟอร์ไรท์แบบแท่งนาโนโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้สารช่วยกระจาย คือ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) พบว่าเมื่อหาลักษณะเฉพาะโดยเทคนิคต่างๆ เช่น การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังสูง (HRTEM) แท่งนาโนของโคบอลต์เฟอร์ไรท์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคประมาณ 25 นาโนเมตร และมีความยาว 120 นาโนเมตร และจากผลของ HRTEM พบว่าพหุผลึกของแท่งนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์มีการเติบโตไปในแนวแกน [100] ผลของการเติมสารช่วยกระจาย CTAB ลงในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์มีผลต่ออัตราการเติบโตและทิศทางการโตของผลึก

ในปี ค.ศ. 2005 Fu และคณะ [20] ได้ศึกษาการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอะนาเทสบนอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite) โดยวิธีการตกตะกอน (co-precipitation) และซอล-เจล (sol-gel) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีคุณสมบัติทางแม่เหล็ก การเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์บนอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์ได้ศึกษาโดยใช้เทคนิคของเครื่อง Zeta potential พบว่าเมื่อ pH มากกว่า 4 และไม่เกิน 10.5 ประจุบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรท์จะมีประจุต่างกัน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสามารถเคลือบของไทเทเนียมไดออกไซด์บนโคบอลต์เฟอร์ไรท์ เมื่อ

นำไปวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านขนาดอนุภาคของโคบอลต์เฟอร์ไรท์มีขนาดอยู่ในช่วง 26-74 นาโนเมตร และความหนาของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอยู่ในช่วง 5-38 นาโนเมตร เมื่อได้วัสดุ $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite แล้วจึงนำไปทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการย่อยสลาย Procion Red MX-5B ภายใต้แสง UVA มีความยาวคลื่นประมาณ 365 นาโนเมตร พบว่าเมื่อเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ 95% โดยน้ำหนัก จะทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงสูงสุด

ในปี ค.ศ. 2006 Wang และคณะ [21] รายงานการสังเคราะห์ผลึกเดี่ยวโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่เตรียมโดยวิธี borax flux จากผลการทดลองพบว่าขนาดของผลึกเดี่ยวโคบอลต์เฟอร์ไรท์มีขนาด $5 \times 4 \times 4$ มิลลิเมตร และเมื่อวิเคราะห์โดยเทคนิค Raman spectroscopy และ EPMA พบว่าผลึกโคบอลต์เฟอร์ไรท์เป็นผลึกเดี่ยว มีความเป็นผลึกสูง และมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง

ในปี ค.ศ. 2007 Zhao และคณะ [22] ได้รายงานถึงกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 5 นาโนเมตร โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล สารตั้งต้นที่ใช้ได้แก่ โคบอลต์ไนเตรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และ เหล็กไนเตรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) จากการศึกษากระบวนการสังเคราะห์พบว่า การเติม cations เช่น Na^+ และ K^+ มีผลต่อขนาดอนุภาค และลักษณะทางสัณฐานวิทยา นอกจากนี้แล้วยังมีปัจจัยอื่นๆ อีก เช่น ค่าพีเอช อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของ Co^{2+} และ Fe^{3+} ที่มีผลต่อขนาดอนุภาคและลักษณะทางสัณฐานวิทยา จากการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรท์ คือที่อุณหภูมิ 390 องศาเซลเซียส ที่พีเอช 12

ในปี ค.ศ. 2007 Liu และคณะ [23] ได้ศึกษากระบวนการเตรียมโคบอลต์เฟอร์ไรท์เพื่อให้ได้ yield ในปริมาณสูงโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของผลึกโคบอลต์เฟอร์ไรท์พบว่าขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.10-0.14 ไมโครเมตร และขนาดอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องมาจากค่าพีเอชและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ จากการศึกษาพฤติกรรมทางแม่เหล็กโดยการวัดค่าทางแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่เตรียมที่สภาวะ 120 องศาเซลเซียส โดยใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2.5 โมลาร์ โดยใช้ quantum interference device (SQUID) พบว่าค่าแม่เหล็กอิ่มตัวมีค่า 85.5 ค่าการคงเหลือทางแม่เหล็ก 29.2 emu/g และสนามแม่เหล็กที่ใช้ลบล้างมีค่า 892 Oe ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2007 Chen และคณะ [24] ศึกษากระบวนการเตรียมอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์โดยใช้สารช่วยกระจาย Poly Ethylene Glycol (PEG) โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล การเลือก PEG มาเป็นตัวช่วยกระจายเนื่องจากว่ามีราคาถูก ไม่มีพิษ และไม่ติดไฟ เมื่อใช้ PEG ในกระบวนการสังเคราะห์พบว่าพื้นผิวของคอลลอยด์จะดูดซับบน PEG ดังนั้นจะทำให้ความไวของคอลลอยด์ในการเติบโตเป็นอนุภาคจะลดลง ดังนั้นจากปรากฏการณ์นี้จึงมีผลต่ออัตราการเติบโตของอนุภาค การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่าขนาดลักษณะทางสัณฐานวิทยาเปลี่ยนจากทรงกลมเป็นรูปร่างเชือกชกโกนอลเมื่อเติม PEG ลงไป เมื่อศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กจากวงวนฮิสเทอรีซิสพบว่าอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่มีขนาดใหญ่จะมีค่าความหนาแน่นทางแม่เหล็กสูง

ในปี ค.ศ. 2008 Liu และคณะ [25] ได้ศึกษาการสังเคราะห์โคบอลต์เฟอร์ไรท์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล สารตั้งต้นที่ใช้ได้แก่ cobalt dodecyl sulfate ($\text{Co}(\text{DS}_2)$) FeCl_3 และ NaOH และให้อุณหภูมิที่ 120 องศาเซลเซียส เมื่อวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบคิวบิกซึ่งตรงกับข้อมูลมาตรฐานเลขที่ 22-1086 จากการวิเคราะห์รูปร่างและขนาดของโคบอลต์เฟอร์ไรท์โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่ารูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มี 2 แบบ คือ แบบ nanoplatelets ซึ่งมีขนาดอยู่ในช่วง 7-30 นาโนเมตร และแบบ nanopaticles ซึ่งมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 2-8 นาโนเมตร ในงานวิจัยได้อธิบายเกี่ยวกับการฟอร์มตัวของอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์ว่า hydrophilic ของไอออนโคบอลต์จาก spherical micelles ทำปฏิกิริยากับ Fe^{3+} และ OH^- ในน้ำทำให้เกิด CoFe_2O_4 nanoparticles โดยและจากผลการศึกษาคุณสมบัติทางแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรท์พบว่าวงวนฮิสเทอรีซิสค่อนข้างแคบ

ในปี ค.ศ. 2009 Zhang และคณะ [26] ได้ศึกษาวิจัยสมบัติต่างๆ ทางด้านแม่เหล็ก การเปล่งแสง ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการของอนุภาคนาโนคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ ที่สังเคราะห์โดยวิธี collosol เมื่อวิเคราะห์ขนาดอนุภาคนาโนคอมโพสิตด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่าขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 30 ± 5 นาโนเมตร และเมื่อ

วิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กพบว่าคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ แสดงสมบัติการเป็น superparamagnetic การเปล่งแสง (photoluminescence) พบที่ความยาวคลื่น 443 นาโนเมตร นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินของคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ ในการย่อยสลาย methyl orange ภายใต้แสงยูวีมีค่ามากถึง 93.9%

ในปี ค.ศ. 2009 Ayyappan และคณะ [27] ศึกษาการควบคุมขนาดอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่เตรียมโดย facile method โดยการ vary อัตราส่วนตัวทำละลายระหว่างเอทานอลและน้ำเป็น 0:100, 20:40, 40:60, 60:40 เมื่อทำการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรท์โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่าขนาดอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรท์อยู่ในช่วง 10 ± 1 ถึง 16 ± 1 นาโนเมตร ซึ่งขนาดอนุภาคจะสัมพันธ์กับคุณสมบัติทางแม่เหล็กที่เกี่ยวข้องกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกโดยมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 47-80 เมื่อขนาดอนุภาคมีขนาดเพิ่มขึ้น

ในปี ค.ศ. 2010 Wang และ Zhou [28] ได้ศึกษาความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบน MnZn soft ferrite และ activated carbon ในการย่อยสลาย methylene blue ภายใต้แสงยูวี โดยเริ่มต้นจากการเตรียมวัสดุเร่งปฏิกิริยาซึ่งแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกเตรียม soft magnetic ferrite activated carbon โดยวิธีการตกตะกอนร่วม ขั้นตอนที่สอง นำ ไทเทเนียมไดออกไซด์มาเคลือบบน soft magnetic ferrite activated carbon ที่เตรียมได้จากขั้นตอนแรกโดยวิธี dip-coating เมื่อนำไปวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกพบว่ามีเฟสของทั้ง MnZn ferrite และ TiO_2 เฟสอะนาเทสและรูไทล์ เมื่อศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบน MnZn soft ferrite และ activated carbon พบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมากอยู่ในช่วง $138\text{-}657\text{ m}^2/\text{g}$ ขึ้นกับอัตราส่วนต่างๆ ของวัสดุแต่ละชนิด พื้นที่ผิวจำเพาะสูงทำให้ความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสงดีขึ้น จากรายงานได้สรุปว่าวัสดุเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิตที่มีคุณสมบัติทางแม่เหล็กมีข้อดีคือสามารถแยกออกจากสารละลายได้โดยสนามแม่เหล็ก จากการทดลองเมื่อทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยา 5 ครั้งไปแล้ว พบว่า activity ของวัสดุเร่งปฏิกิริยาเริ่มค่อยๆ ลดลง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าวัสดุเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบน MnZn soft ferrite และ activated carbon นั้นมีประสิทธิภาพและมีความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ได้ดี

ในปี ค.ศ. 2010 Chia และคณะ [29] ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับขนาดและความเป็นผลึกที่มีผลต่อสมบัติทางแม่เหล็กของโคบอลต์เฟอร์ไรท์ ผลึกนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์สังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนร่วม ความเป็นผลึกและขนาดผลึกนาโนขึ้นกับอุณหภูมิการแคลไซต์ โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิการแคลไซต์สูงขึ้นจะทำให้ความเป็นผลึกสูงขึ้นซึ่งสัมพันธ์กับขนาดผลึกที่โตขึ้น โดยเมื่อนำไปทดสอบสมบัติทางแม่เหล็กพบว่าอุณหภูมิการแคลไซต์จะมีพื้นที่มากเมื่อผลึกมีขนาดใหญ่

ในปี ค.ศ. 2010 Ai และคณะ [30] วิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์และหาคุณสมบัติเฉพาะของคอมโพสิต activated carbon/ CoFe_2O_4 และนำวัสดุคอมโพสิตไปใช้ในการกำจัด malachite green ในน้ำ จากการทดลองพบว่าขนาดอนุภาคคอมโพสิตอยู่ในช่วงระหว่าง 14-20 นาโนเมตร เมื่อศึกษาพีเอชที่มีผลต่อการดูดซับ malachite green บนพื้นผิวของคอมโพสิต activated carbon/ CoFe_2O_4 พบว่า pH จะอยู่ในช่วง 2-9 จากลักษณะของวัสดุเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติแม่เหล็กทำให้สามารถแยกออกจากน้ำได้เมื่อให้ค่าสนามแม่เหล็กเข้าไป

ในปี ค.ศ. 2010 Mourão และคณะ [31] ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์และหาคุณสมบัติเฉพาะนาโนคอมโพสิต $\text{TiO}_2\text{-coated CoFe}_2\text{O}_4$ โดยวิธี polymeric precursor จากผลการทดลองพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าสูงขึ้นตามอัตราส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ วัสดุคอมโพสิตได้แสดงความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสงซึ่งสัมพันธ์กับความสามารถทางแม่เหล็กของ CoFe_2O_4 ซึ่งมีผลทำให้ง่ายต่อการแยกของวัสดุเร่งปฏิกิริยาออกจากสิ้นสุดกระบวนการออกซิเดชัน เมื่อนำวัสดุคอมโพสิตนี้ไปย่อยสลาย atrazine และ rhodamine B เมื่อใช้วัสดุเร่งปฏิกิริยา $\text{TiO}_2\text{-coated CoFe}_2\text{O}_4$ พบว่ามีความสามารถในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ทั้งสองชนิดได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์

3. สารเคมีและวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี

ชื่อสารเคมี	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
1. กรดไนตริก (HNO_3)	Merck	Germany
2. เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	Merck	Germany
3. แอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ (NH_4OH)	BHD	England
4. ซีเรียมไนเตรดเฮกซะไฮเดรต $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ACROS ORGANICS	Belgium
5. เอทิลีนไกลคอล ($\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2$)	MAT&BAKER DAGENHAM	England
6. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)	Merck	Germany
7. โคบอลต์ไนเตรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Aldrich	England
8. เหล็กไนเตรต $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	England

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

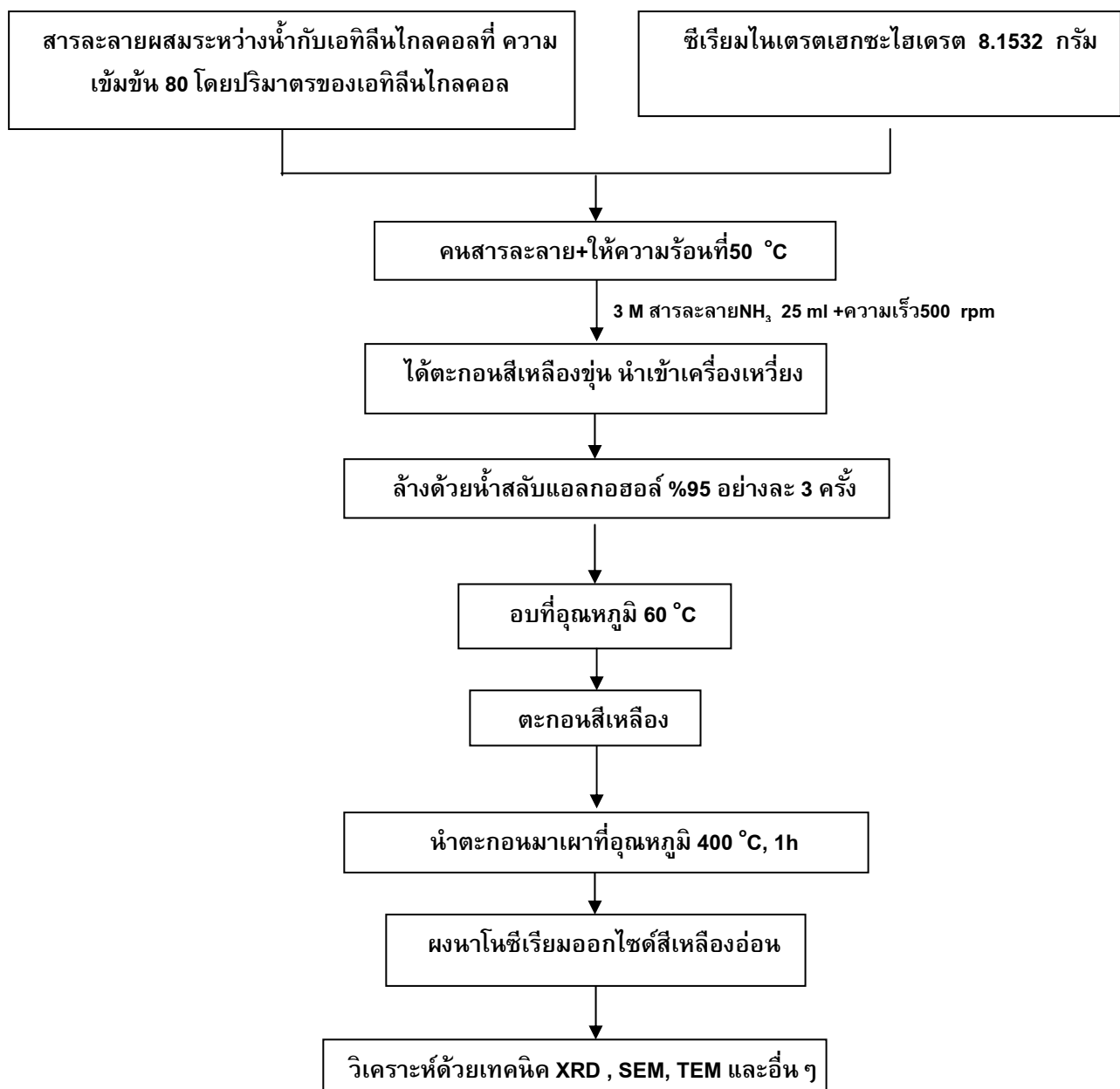
เครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิตและรุ่น	ประเทศ
1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)	JEOL รุ่น JSM-6335F	Japan
2. ครกบด (Mortar)	-	-
3. เครื่องเคลือบทองด้วยสุญญากาศ (Fine coater)	JEOL รุ่น JFC-1200	Japan
4. เครื่องชั่งชนิด 4 ตำแหน่ง (Analytical balance)	AND รุ่น HR-200	Japan
5. เครื่อง Transmission electron microscope (TEM)	JEOL JSM-2010	Japan
6. เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความพรุน (Surface area and pore size analyzer)	Autosorb 1 MP, Quantachrome	
7. เครื่องเหวี่ยง (Centrifuge)	LABQUIF รุ่น 1000 Series	England
8. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic)	Labquid รุ่น 136H	England
9. เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer)	SIEMENS รุ่น D500	Germany

10. ชุดไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal vessel)	Berghof รุ่น HR-500	Germany
11. ตู้อบอุณหภูมิ (Oven)	W840 Schwabach , Memmert	Germany
12. เครื่องแก้วต่างๆ และอุปกรณ์ทางวิทยาศาสตร์ เช่น บีกเกอร์ ปิเปต บิวเรต หลอด centrifuge กระดาดกรอง พาราฟิล์ม เป็นต้น		

3.3 วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์

1. การเตรียมสารละลายผสมระหว่างน้ำกับเอทิลีนไกลคอลที่ความเข้มข้นร้อยละ 80 โดยปริมาตร
ใช้ปิเปตดูดเอทิลีนไกลคอลมา 80 มิลลิลิตร ตามลำดับ ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น
2. การเตรียมสารละลายแอมโมเนีย ความเข้มข้น 3.0 โมลาร์
 - 2.1 เทสารละลายแอมโมเนีย (25%w/v) ปริมาตร 20.4 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร
 - 2.2 ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น
3. การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์
 - 3.1 ชั่งซีเรียมไนเตรดเฮกซะไฮเดรตหนัก 8.1532 กรัมในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร จำนวน 4 ชุด
 - 3.2 นำสารละลายผสมระหว่างน้ำกับเอทิลีนไกลคอลที่เตรียมไว้ ที่ความเข้มข้นร้อยละ 80 โดยปริมาตรของเอทิลีนไกลคอล ใส่ลงในบีกเกอร์ที่มีซีเรียมไนเตรดเฮกซะไฮเดรตอยู่แต่ละชุด
 - 3.3 นำสารละลายผสมที่ได้แต่ละบีกเกอร์ไปให้ความร้อนที่ 50 °C และคนจนซีเรียมไนเตรดเฮกซะไฮเดรตละลาย
 - 3.4 นำสารละลายแอมโมเนียที่เตรียมไว้ใส่ลงในแต่ละบีกเกอร์ บีกเกอร์ละ 25.0 มิลลิลิตร แล้วเพิ่มความเร็วเป็น 500 รอบ/นาที จะได้สารละลายเป็นสีเหลืองขุ่น อีกประมาณ 30 นาทีสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีม่วง และจะกลับมาเป็นสีเหลืองอีกครั้ง
 - 3.5 นำสารละลายที่ได้ไปตกตะกอนโดยเครื่องเหวี่ยง ในอัตรา 5000 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 นาที
 - 3.6 นำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำกลั่นสลับกับ เอทานอลความบริสุทธิ์ร้อยละ 95 อย่างละ 3 ครั้ง
 - 3.7 นำตะกอนไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. นำผงที่ได้ไปแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

วิธีการสังเคราะห์ผงอนุภาคนาโนซีเรียมออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกัน สรุปรายได้ดังแผนภาพ 3.1



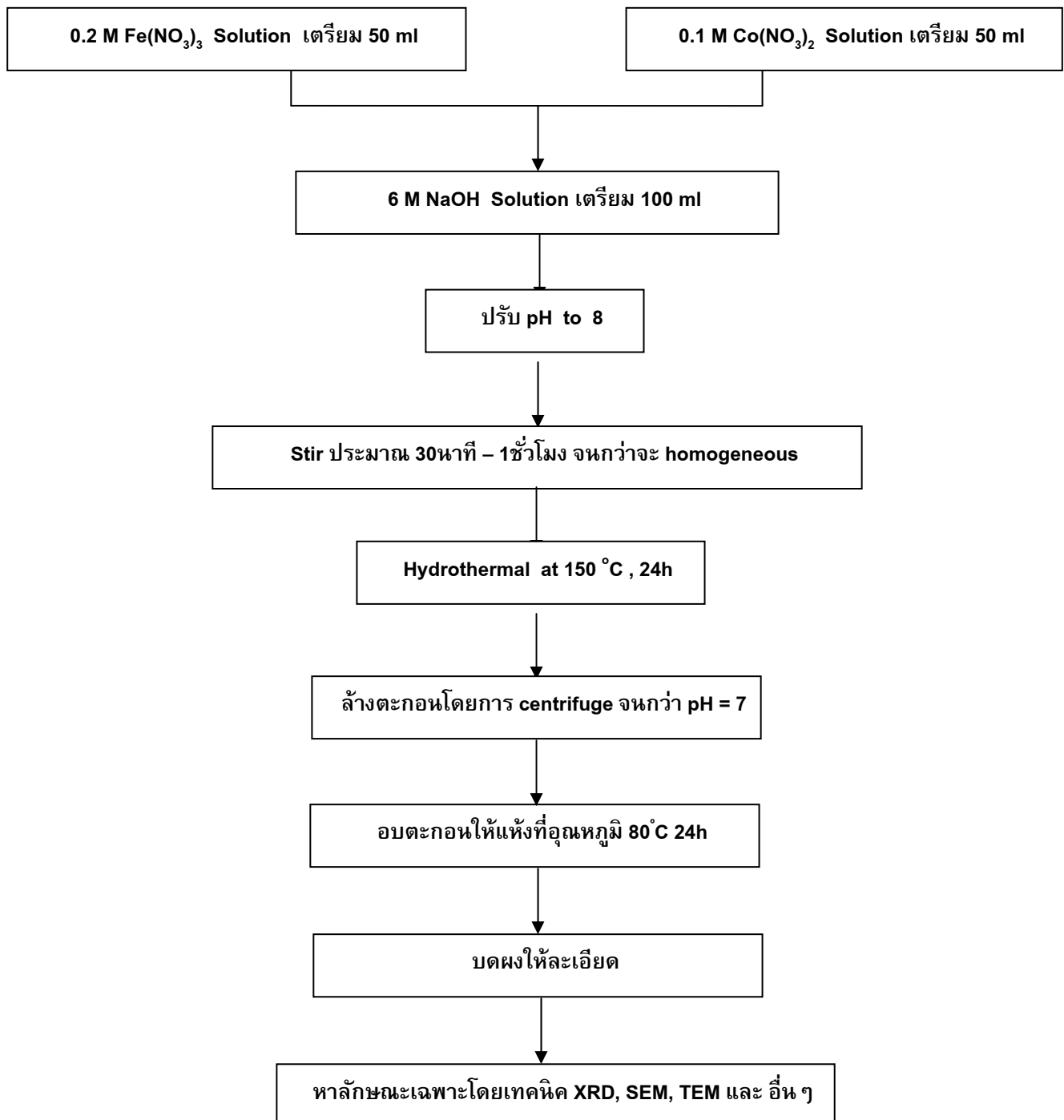
รูป 3.1 แผนภาพแสดงวิธีการสังเคราะห์ผงอนุภาคนาโนซีเรียมออกไซด์โดยกระบวนการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกัน

3.4 การเตรียมและสังเคราะห์ผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์

การสังเคราะห์ผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์

1. นำสารละลายเหล็กไนเตรตโนนะไฮเดรต ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ และสารละลายโคบอลต์ไนเตรต ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ละลายในน้ำกลั่นปราศจากไอออน อย่างละ 50 มิลลิลิตร
2. ผสมสารละลายทั้งสองในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ปรับค่าความเป็นกรดต่างให้เท่ากับ 8 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมลาร์ คนด้วยแท่งแม่เหล็กคนสารเป็นเวลา 15 นาที
3. รินสารละลายผสมดังกล่าว ลงในชุดไฮโดรเทอร์มอล
4. นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

5. ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกระทั่งได้ค่าความเป็นกรดต่างสุดท้ายเท่ากับ 7
6. เซนติฟิว 500 rpm เป็นเวลา 10 นาที และอบตะกอนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- วิธีการสังเคราะห์ผงอนุภาคนาโนซีเรียมออกไซด์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล สรุปได้ ดังแผนภาพ 2



รูป 3.2 แผนภาพแสดงวิธีการสังเคราะห์ผงอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

3.5 วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$

1. นำสารละลายเหล็กไนเตรดในอะซิเตรต ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ และสารละลายโคบอลต์ไนเตรด ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ละลายในน้ำกลั่นปราศจากไอออน อย่างละ 50 มิลลิลิตร
2. ผสมสารละลายทั้งสองในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ปรับค่าความเป็นกรดต่างให้เท่ากับ 8 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมลาร์ คนด้วยแท่งแม่เหล็กคนสารเป็นเวลา 15 นาที
3. ผสมสารละลายทั้งสองในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ปรับค่าความเป็นกรดต่างให้เท่ากับ 8 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมลาร์ คนด้วยแท่งแม่เหล็กคนสารเป็นเวลา 15 นาที
4. จากนั้นนำผงอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ที่คำนวณในอัตราส่วนโดยโมลดังนี้คือ $0.2\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.8\text{CeO}_2$, $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{CeO}_2$, $0.5\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.5\text{CeO}_2$, $0.6\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.4\text{CeO}_2$, $0.8\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.2\text{CeO}_2$ ใส่ลงในสารละลายในข้อ 2 ปรับค่าความเป็นกรดต่างให้เท่ากับ 8 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมลาร์ และคนด้วยแท่งแม่เหล็กคนสารอีกเป็นเวลา 15 นาที
5. นำสารละลายใส่ใน hydrothermal vessel แล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนเป็นกลาง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผงของอนุภาคนาโนคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ในอัตราส่วนโดยโมลต่างๆ

3.6 การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อหาลักษณะเฉพาะของผงนาโนซีเรียมไดออกไซด์ ผงนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ และผงนาโนคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรต์/ซีเรียมไดออกไซด์

3.6.1 การเตรียมสารตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค zeta potential

นำสารตัวอย่างไป disperse ในน้ำกลั่นปราศจากไอออน ปรับค่าพีเอชตั้งแต่ 5-12 โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ และวัดค่าประจุที่ค่าพีเอชต่างๆ

3.6.2 การเตรียมสารตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

นำผงสารตัวอย่างที่เตรียมได้บรรจุลงในแผ่นสารตัวอย่าง (sample holder) โดยที่พื้นผิวของผงสารตัวอย่างจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกันกับแผ่นบรรจุสารตัวอย่าง จากนั้นใส่แผ่นสารตัวอย่างในเครื่อง XRD ชื่อเครื่อง JEOL JDX-3530 theta-2theta X-Ray diffractometer แล้วจึงเริ่มเดินเครื่อง XRD โดยให้มุมเริ่มต้นที่ 2θ เป็น 15 องศา และมุมสุดท้ายเป็น 85 องศา เมื่อได้รูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ แล้วจึงนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS เพื่อตรวจสอบเฟสของสารตัวอย่างต่อไป

3.6.3 การเตรียมตัวอย่างสารเพื่อนำไปทดสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์พื้นที่ผิว (BET)

ก่อนที่จะทำการวัดพื้นที่ผิวของสาร ต้องทำให้สารตัวอย่างแห้งและปราศจากสิ่งปนเปื้อนที่อาจเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าพื้นที่ผิวของสารตัวอย่างที่ได้นั้นเปลี่ยนแปลงไปใส่แก๊สออกจากสารตัวอย่างก่อนทุกครั้งที่จะนำมาวัด โดยใช้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.6.4 การเตรียมตัวอย่างสารเพื่อนำไปทดสอบด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

นำสตัปทองเหลืองมาขัดทำความสะอาดด้วยเอทานอล นำแผ่นทองแดงมาติดลงไปบนสตัปทองเหลืองนำสารตัวอย่างมาบดด้วยครกบดสาร นำเอทานอลมาใส่ลงในขวดใส่สารและนำสารตัวอย่างใส่ลงในขวดใส่สาร นำไปเขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 20 นาที เพื่อให้สารตัวอย่างกระจายตัวกัน นำสารมาหยดลงในสตัปทองเหลือง 1-2 หยด และเปิดไฟเพื่อให้สารที่หยดลงไปแห้ง

3.7 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงโดยวิธีการวัดค่าการนำไฟฟ้า

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงในการย่อยสลายกรดออกซาลิก ได้ทดสอบโดยใช้เครื่อง spiral photo reactor ภายใต้แสงวิสิเบิล ซึ่งมีหลักการดังนี้

- 1) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสง 1 g/L ในน้ำปราศจากไอออน
- 2) นำสารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงใส่เข้าไปในระบบของ spiral photo reactor
- 3) ฉีดสารประกอบอินทรีย์ชนิดต่างๆ เข้าไปในระบบ โดยสารประกอบอินทรีย์ที่ใช้นั้นจะเตรียมที่ปริมาณคาร์บอนเท่ากับ 500 ไมโครกรัมคาร์บอน
- 4) เปิดหลอดไฟเพื่อฉายแสง
- 5) วัดค่าการนำไฟฟ้าโดยใช้ conductivity meter ที่ต่อเชื่อมกับคอมพิวเตอร์
- 6) เปลี่ยนค่าการนำไฟฟ้าให้เป็นปริมาณคาร์บอนโดยใช้สมการของ Langmuir isotherm
- 7) เขียนกราฟความสัมพันธ์ของ C/C_0 กับเวลาที่ใช้ในการฉายแสงเพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

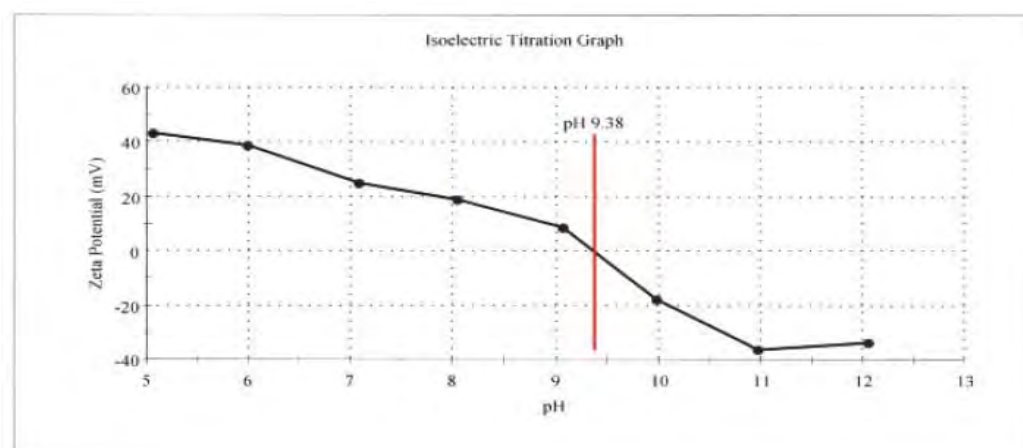
4. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ผลการวิเคราะห์ประจุบนพื้นผิวของซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และอนุภาคผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ โดยเทคนิค zeta potential analyzer

จากการวิเคราะห์ประจุบนพื้นผิวของซีเรียมไดออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรต์โดยการ vary ค่าพีเอช 5-12 โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าที่พีเอช 7.33 จะไม่มีประจุบนพื้นผิว (isoelectric point) ซีเรียมไดออกไซด์ ดังนั้นถ้าพีเอชมากกว่า/น้อยกว่า 7.33 ประจุบนพื้นผิวซีเรียมไดออกไซด์จะเป็นลบและบวก ตามลำดับ เมื่อวิเคราะห์ isoelectric point สำหรับโคบอลต์เฟอร์ไรต์พบว่าที่พีเอช เท่ากับ 9.38 จะไม่มีประจุบนพื้นผิว (isoelectric point) โคบอลต์เฟอร์ไรต์ดังรูป 4.1-4.2 และตาราง 4.1-4.2 ดังนั้นถ้าพีเอชมากกว่า/น้อยกว่า 9.38 ประจุบนพื้นผิวโคบอลต์เฟอร์ไรต์จะเป็นลบและบวก ตามลำดับ จากการทดลองข้างต้นสามารถวิเคราะห์และนำไปใช้ในขั้นตอนการสังเคราะห์เพื่อปรับค่าพีเอชระหว่างการทดลองเพื่อให้อนุภาคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และซีเรียมไดออกไซด์เกิดคอมโพสิตในลักษณะของการเกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุของสารทั้งสอง จากการวิเคราะห์ช่วงพีเอชของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และซีเรียมไดออกไซด์ที่จะสามารถเกิดคอมโพสิตในลักษณะของการเกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุอยู่ในช่วงพีเอช 8-9

ตาราง 4.1 แสดงค่าพีเอชและประจุบนพื้นผิวของผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์

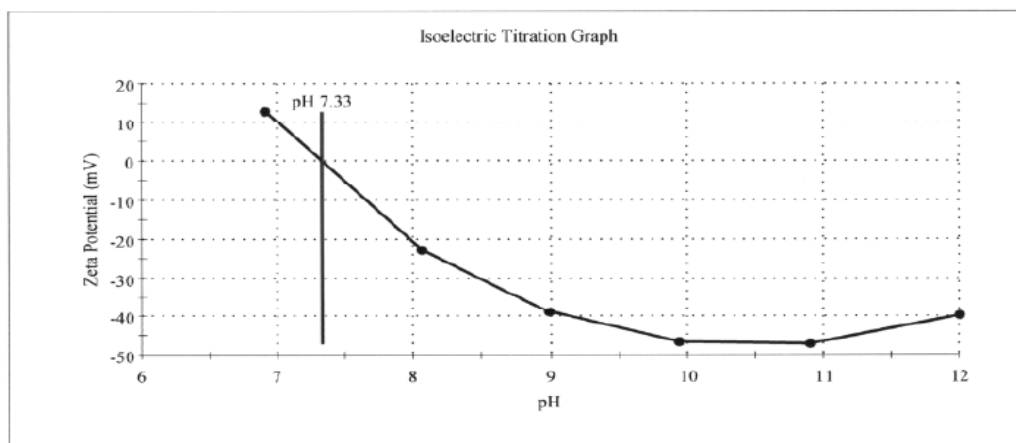
Target pH	Measured pH	Zeta Potential (mV)
5	5.06	43.31
6	5.99	38.8
7	7.08	25.08
8	8.04	19.02
9	9.07	8.945
10	9.98	-17.51
11	10.97	-35.99
12	12.05	-33.4



รูป 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง zeta potential และค่าพีเอชเพื่อหาค่า isoelectric point บนพื้นผิวของโคบอลต์เฟอร์ไรต์

ตาราง 4.2 แสดงค่าพีเอชและประจุบนพื้นผิวของผงซีเรียมไดออกไซด์

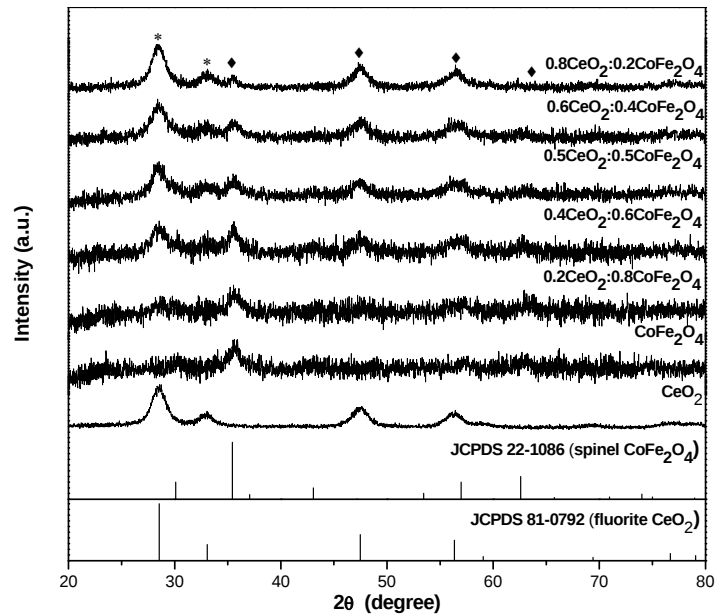
Target pH	Measured pH	Zeta Potential (mV)
7	6.91	12.96
8	8.06	-22.58
9	8.99	-38.59
10	9.94	-46.38
11	10.9	-46.87
12	12	-39.58



รูป 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง zeta potential และค่าพีเอชเพื่อหาค่า isoelectric point บนพื้นผิวของซีเรียมไดออกไซด์

4.2 ผลการวิเคราะห์อนุภาคผงซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ อนุภาคผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และอนุภาคผงคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เมื่อวิเคราะห์ผงอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกันในสารละลายผสมระหว่างน้ำกับเอทิลีนไกลคอลที่อัตราส่วนร้อยละ 80 โดยปริมาตรของเอทิลีนไกลคอล โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าอนุภาคผงซีเรียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์มีการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 2θ อยู่ที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันกับฐานข้อมูลมาตรฐานเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับ JCPDS ไฟล์เลขที่ 81-0792 ดังแสดงในรูป 4.3 ซึ่งตำแหน่งการเลี้ยวเบนหลักมีตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 28.805, 33.295, 47.575, 56.415 ซึ่งปรากฏเป็นเฟสของซีเรียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกฟลูออไรต์และอนุภาคผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์นำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานพบว่าพีคที่ตำแหน่ง 2θ ตรงกับ JCPDS ไฟล์เลขที่ 22-1086 ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ดังแสดงในรูป 4.3 พบว่าผงอนุภาคทุกตัวที่สังเคราะห์มีการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 2θ อยู่ที่ตำแหน่งใกล้เคียงกัน ซึ่งตำแหน่งการเลี้ยวเบนหลักมีตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 30.290, 35.630, 43.385, 46.640, 55.760 ซึ่งปรากฏเป็นเฟสสปินเนลของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และจากการทดลองพบว่าอนุภาคผงคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานพบว่าตรงกับ JCPDS ไฟล์เลขที่ 81-0792 และ 22-1086 ของซีเรียมไดออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรต์ดังแสดงในรูป 4.3



รูป 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ อนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ และคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรต์/ซีเรียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วน 0.2:0.8, 0.4:0.6, 0.5:0.5, 0.6:0.4, และ 0.8:0.2 โดยโมล

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะเห็นว่าพีคของอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์ อนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ อนุภาคคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรต์/ซีเรียมไดออกไซด์ ค่อนข้างมีฐานพีคที่กว้าง (broad) ซึ่งสามารถทำนายได้ว่าขนาดอนุภาคควรมีขนาดเล็ก ซึ่งต่างจากพีคที่มีความแหลม (sharp) มากแสดงว่าอนุภาคมีความเป็นผลึกสูง ขนาดอนุภาคที่วัดได้ควรมีขนาดใหญ่

4.3 ผลการวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง (BET-specific surface area)

การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวของอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์ อนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ อนุภาคคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรต์/ซีเรียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกันและวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้นได้นำสารตัวอย่างดังกล่าวมาวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะแบบวิธีวัด 5 จุด ปริมาณสารที่ใช้ต่อหนึ่งตัวอย่างประมาณ 0.05-0.10 กรัม วัดการดูดกลืนของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 80 °C เมื่อวัดได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของแต่ละสารตัวอย่างแล้ว ทำการคำนวณหาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์ อนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ อนุภาคคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรต์/ซีเรียมไดออกไซด์จาก

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho_{\text{CeO}_2} \times \text{SSA}}$$

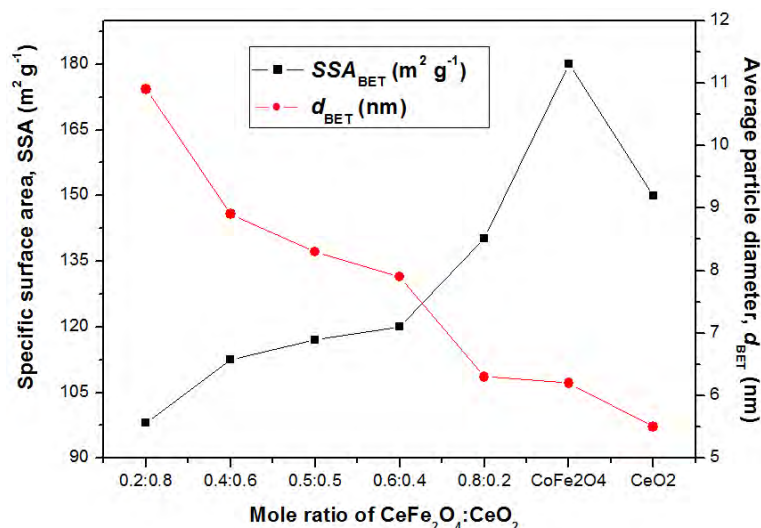
$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} \times \text{SSA}}$$

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{(\rho_{\text{CeO}_2} \times \text{SSA} \times \text{wt.\%CeO}_2) + (\rho_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} \times \text{SSA} \times \text{wt.\%CoFe}_2\text{O}_4)}$$

เมื่อ d_{BET} คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของซีเรียมไดออกไซด์, ρ_{CeO_2} คือค่าความหนาแน่นของซีเรียมไดออกไซด์ซึ่งมีค่า 7.215 g/cm³ $\rho_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$ คือ ค่าความหนาแน่นของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ซึ่งมีค่า 5.30 g/cm³ และ SSA คือค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ซึ่งได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตาราง 4.3 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์ อนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรท์ อนุภาคคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์/ซีเรียมไดออกไซด์อัตราส่วนต่างๆ

อนุภาคนาโน	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET Specific surface area (SSA))(m ² /g)	ขนาดอนุภาค (nm)
ซีเรียมไดออกไซด์	146.65	5.7
โคบอลต์เฟอร์ไรท์	180.03	6.2
0.8โคบอลต์เฟอร์ไรท์:0.2ซีเรียมไดออกไซด์	140.24	6.3
0.6โคบอลต์เฟอร์ไรท์:0.4ซีเรียมไดออกไซด์	120.06	7.9
0.5ซีเรียมไดออกไซด์:0.5โคบอลต์เฟอร์ไรท์	117.01	8.3
0.4โคบอลต์เฟอร์ไรท์:0.6ซีเรียมไดออกไซด์	112.45	8.9
0.2โคบอลต์เฟอร์ไรท์:0.8ซีเรียมไดออกไซด์	98.07	10.9

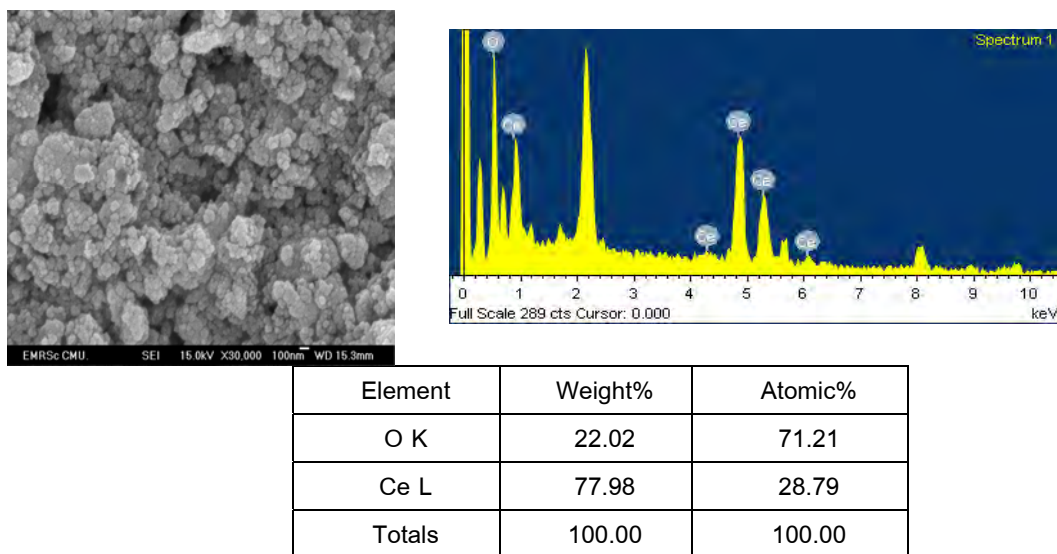


รูป 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดอนุภาคของซีเรียมไดออกไซด์ โคบอลต์เฟอร์ไรท์และคอมโพสิตซีเรียมไดออกไซด์/โคบอลต์เฟอร์ไรท์ในอัตราส่วนโมลต่างๆ

จากตาราง 4.4 พบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์มีค่า 5.7 นาโนเมตร อนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรท์บริสุทธิ์มีค่า 6.2 นาโนเมตร และอนุภาคคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์/ซีเรียมไดออกไซด์มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนโมลของโคบอลต์เฟอร์ไรท์เพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มสูงขึ้นทำให้ขนาดอนุภาคลดลง โดยขนาดอนุภาคคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์/ซีเรียมไดออกไซด์มีค่าอยู่ในช่วง 6-11 นาโนเมตร นอกจากนั้นการวิเคราะห์ขนาดรูพรุนของอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์มีค่า 23.97 อังสตรอม อนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรท์บริสุทธิ์มีค่า 16 อังสตรอม จากการวิเคราะห์ดังกล่าวถ้าสารตัวอย่างมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีรูพรุนจะสามารถสันนิษฐานได้ว่าจะทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์เกิดได้ดี เนื่องจากมีพื้นที่ในการสัมผัสกับสารอินทรีย์ที่ต้องการย่อยสลายได้มากและสารอินทรีย์ที่ต้องการย่อยสลายสามารถ trap อยู่ในรูพรุนได้นานจึงเกิดปฏิกิริยาได้นานขึ้นนั่นเองแต่ทั้งนี้จะต้องคำนึงถึงปัจจัยอื่นที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงอีก เช่น ปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออนบนพื้นผิว

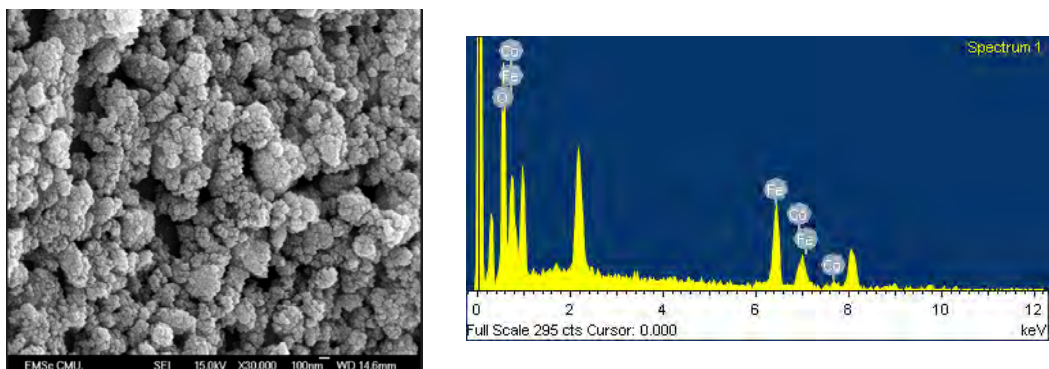
4.4 ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Scanning Electron Microscope; SEM และ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS)

ผลการวิเคราะห์อนุภาคซีเรียมไดออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกันนำไปเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 30,000 เท่า พบว่าลักษณะรูปร่างอนุภาคค่อนข้างเป็นทรงกลม มีขนาดเล็กมากและมีการเกาะตัวกัน ขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 100 นาโนเมตร ดังรูป 4.5 ซึ่งจะใช้เทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์เพื่อตรวจสอบชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบและตำแหน่งเฟสของสารอื่นนอกเหนือจากซีเรียมไดออกไซด์ที่อาจเกิดขึ้นได้ ในหัวข้อนี้จึงได้ทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์โดยเลือกพื้นที่กระจายเป็นวงกว้าง เพื่อระบุการมีอยู่ของธาตุที่จะเป็นองค์ประกอบในอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์ พบว่ามีธาตุ Ce และ O อยู่ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าผงอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ ซึ่งสามารถเปรียบเทียบผลการทดลองจากการหาลักษณะเฉพาะโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สามารถยืนยันได้ว่าเป็นผงอนุภาคนาโนเป็นซีเรียมไดออกไซด์ โดยไม่มีสารปนเปื้อนอื่นในสารตัวอย่าง



รูป 4.5 การวิเคราะห์อนุภาคซีเรียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคการกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์ (EDS) และภาพถ่าย SEM

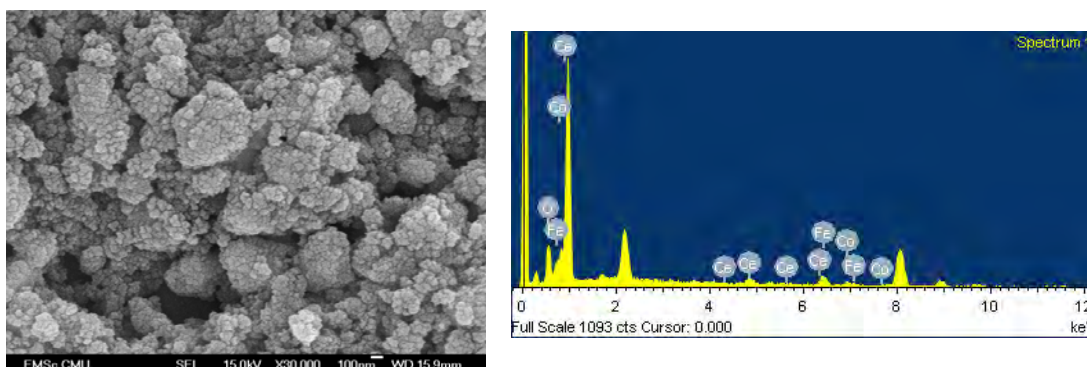
ผลการวิเคราะห์อนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 30,000 เท่า พบว่าลักษณะอนุภาคคล้ายทรงกลม ขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 100 นาโนเมตร ดังรูป 4.6 นอกจากนั้นยังใช้เทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์เพื่อตรวจสอบชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบและตำแหน่งเฟสของสารอื่นนอกเหนือจากโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่อาจเกิดขึ้นได้ ในหัวข้อนี้จึงได้ทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคอีดีเอสเลือกพื้นที่กระจายเป็นวงกว้าง เพื่อระบุการมีอยู่ของธาตุที่จะเป็นองค์ประกอบในการเกิดอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรท์ พบว่ามีธาตุ Co, Fe และ O อยู่ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าเป็นอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรท์



รูป 4.6 การวิเคราะห์ห่อนุภาคนาโนคอมโพสิตโพลีไธฟโคบอลต์เฟอร์ไรต์ด้วยเทคนิคการกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์ (EDS) และภาพถ่าย SEM

ผลการวิเคราะห์ห่อนุภาคนาโนคอมโพสิตโพลีไธฟโคบอลต์เฟอร์ไรต์/ซีเรียมไดออกไซด์ในอัตราส่วน 0.5:0.5 โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกัน และวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 30,000 เท่า พบว่าลักษณะอนุภาคล้ำยทรงกลม ซึ่งมีการเกาะตัวกัน ขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 100 นาโนเมตร ดังรูป 4.7

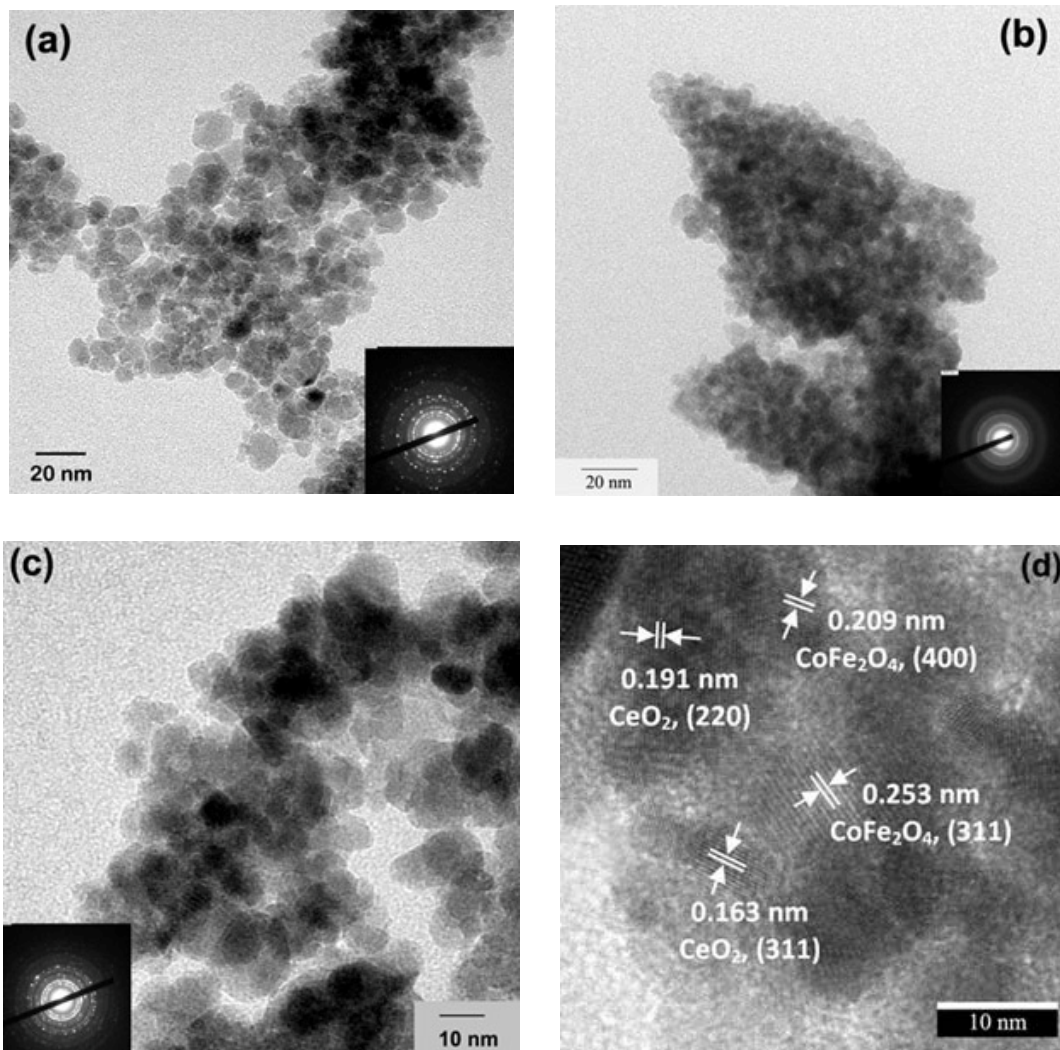
ในการวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์เพื่อตรวจสอบชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบและตำแหน่งเฟสของสารอื่นนอกเหนือจากซีเรียมไดออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่อาจเกิดขึ้นได้ ในหัวข้อนี้จึงได้ทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคอีดีเอสเลือกพื้นที่กระจายเป็นวงกว้าง เพื่อระบุการมีอยู่ของธาตุที่จะเป็นองค์ประกอบในการเกิดอนุภาคนาโนคอมโพสิตโพลีไธฟโคบอลต์เฟอร์ไรต์/ซีเรียมไดออกไซด์พบว่ามีธาตุ Ce, O, Fe, Co อยู่ ซึ่งสามารถเปรียบเทียบผลการทดลองจากการหาลักษณะเฉพาะโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สามารถยืนยันได้ว่าเป็นผงอนุภาคนาโนเป็นโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ซีเรียมไดออกไซด์ และอนุภาคนาโนคอมโพสิตโพลีไธฟโคบอลต์เฟอร์ไรต์/ซีเรียมไดออกไซด์



รูป 4.7 การวิเคราะห์อนุภาคนาโนคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์/ซีเรียมไดออกไซด์ในอัตราส่วน 0.6:0.4โดยโมล ด้วยเทคนิคการกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์ (EDS) และภาพถ่าย SEM

4.5 ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM)

การวิเคราะห์ผงซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ โคบอลต์เฟอร์ไรท์บริสุทธิ์ และคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นการยืนยันขนาดของอนุภาคได้ดีกว่าการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เนื่องจากว่ากล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนั้นให้รายละเอียดเฉพาะลักษณะของพื้นผิว และรูปทรงภายนอกของอนุภาคเท่านั้น แต่กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านสามารถเห็นขนาดอนุภาคเล็กๆ ที่เกาะกลุ่มกันอยู่ ที่สามารถเห็นได้เนื่องจากชิ้นงานตัวอย่างบางมาก ซึ่งอิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านอนุภาคเหล่านี้ไปได้ ผลจากการถ่ายภาพซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ โคบอลต์เฟอร์ไรท์บริสุทธิ์ และคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงได้ดังรูปที่ 4.8



รูป 4.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของ (a) โคบอลต์เฟอร์ไรท์ (b) ซีเรียมไดออกไซด์ (c) คอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วน 0.4:0.6 โดยโมล (d) รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วน 0.4:0.6 โดยโมล

จากรูปที่ 4.8 เป็นภาพถ่ายโพรมิทฟิลด์ของซีเรียมไดออกไซด์ซึ่งจะเห็นได้ชัดว่าส่วนใหญ่รูปร่างลักษณะของเม็ดผลึกจะเป็นรูปทรงกลมซึ่งบ่งบอกถึงโครงสร้างที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิกฟลูออไรต์ (จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์) ขนาดอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 5-7 นาโนเมตร โคบอลต์เฟอร์ไรท์มีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบทรงกลม มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย เส้นผ่านศูนย์กลาง 2-5 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดของคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วน 0.4:0.6 โดยโมล ลักษณะของอนุภาคคล้ายทรงกลมมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 5-7 นาโนเมตรซึ่งลักษณะรูปร่างและขนาดจะเหมือนในกรณีของอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ โดยธรรมชาติของอนุภาคที่มีขนาดเล็กซึ่งจะมีความไม่เสถียร จึงทำให้อนุภาคเล็กๆ เหล่านี้เกาะกลุ่มกัน รวบรวมการแทรกสอดของระนาบ (lattice fringe) เป็นข้อมูลที่จะยืนยันเฟสของโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ เนื่องจากระยะห่างของการแทรกสอดจากภาพถ่าย TEM นั้นคือระยะห่างระหว่างระนาบซึ่งเปรียบเทียบได้จากฐานข้อมูล JCPDS file จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จากการรวบรวมการแทรกสอดของระนาบของโคบอลต์เฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ พบว่าที่ระยะห่างของการแทรกสอดของระนาบเท่ากับ 0.191 nm และ 0.163 nm ตรงกับ d_{hkl} จาก JCPDS file ของซีเรียมไดออกไซด์ระนาบ (220) และระนาบ (311) ตามลำดับ และพบว่าที่ระยะห่างของการแทรกสอดของระนาบเท่ากับ 0.253 nm

และ 0.209 nm ตรงกับ d_{hkl} จาก JCPDS file ของโคบอลต์เฟอร์ไรท์ระนาบ (311) และระนาบ (400) ตามลำดับอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสมาก ซึ่งหากนำไปใช้เป็นวัสดุเร่งปฏิกิริยาดำรงแสงจะทำให้ความสามารถในการย่อยสลายสารอินทรีย์เกิดได้ดีเนื่องจากพื้นที่ผิวสัมผัสมากจะทำให้สารอินทรีย์สัมผัสกับผิวของวัสดุเร่งปฏิกิริยาได้มากดังนั้นปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงจึงเกิดได้ดี

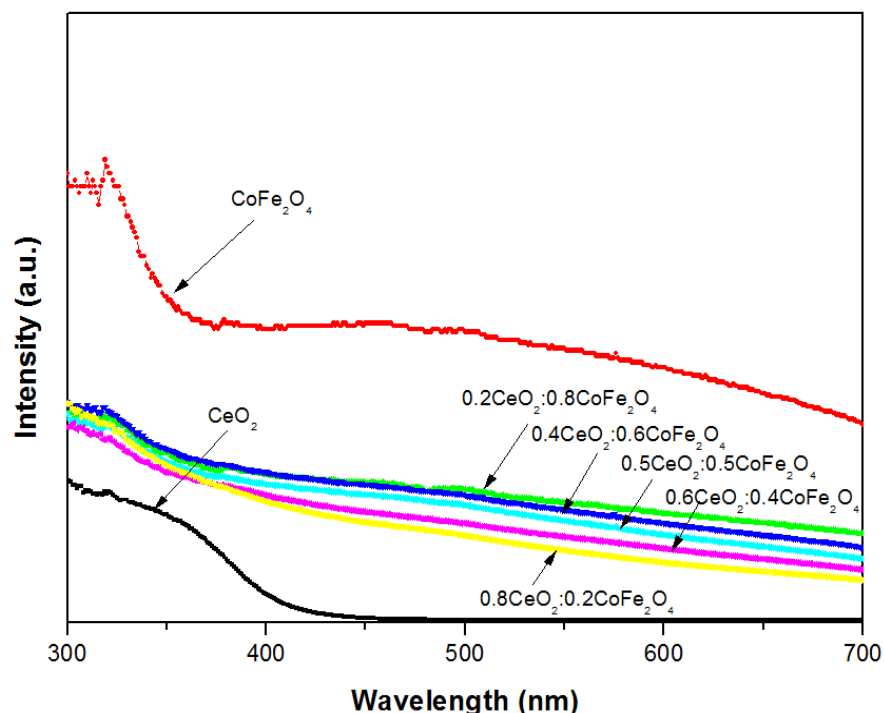
4.6 ผลการวิเคราะห์การดูดกลืนพลังงานของสารตัวอย่างด้วย UV-Vis Diffuse Reflectance Spectrophotometer

ผลการวิเคราะห์การดูดกลืนพลังงานของสารตัวอย่างจะใช้สมการของ Kubelka-Munk ซึ่งสามารถเขียนสมการได้เป็น

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - (R_\infty))^2}{2R_\infty}$$

$F(R_\infty)$ คือ ค่าการดูดกลืนพลังงานที่ความยาวคลื่นต่างๆของวัสดุ

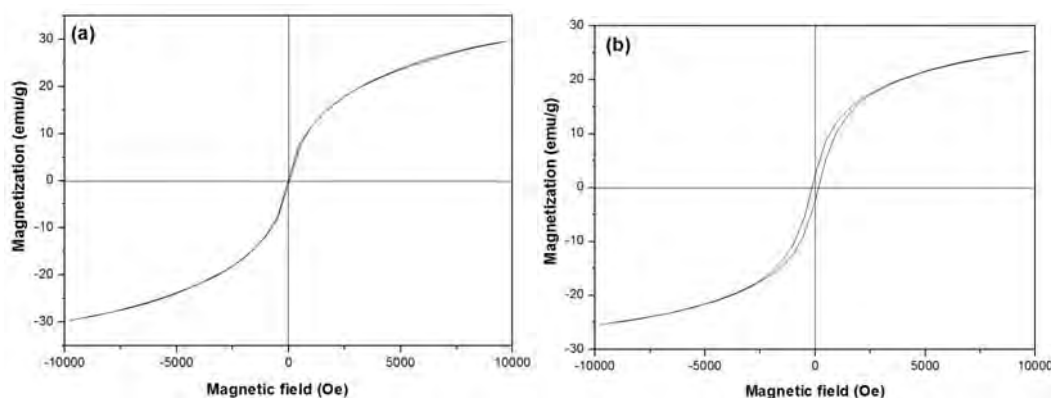
ผลของการวิเคราะห์การดูดกลืนพลังงานของอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) อนุภาคโคบอลเฟอร์ไรท์ (CoFe_2O_4) อนุภาคนาโนคอมโพสิตโคบอลเฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) ในอัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8 0.4:0.6 0.5:0.5 0.6:0.4 0.2:0.8 ที่ค่าความยาวคลื่นต่างๆ ดังรูป 4.9 จากผลของการดูดกลืนพลังงานของวัสดุนาโนคอมโพสิตโคบอลเฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของซีเรียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วน 0.2-0.8 โดยโมลพบว่าการดูดกลืนพลังงานเลื่อนไปยังช่วงความยาวคลื่นมากขึ้น ค่าของการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 500-550 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับแถบช่องว่างพลังงานที่ลดลง ซึ่งค่าแถบช่องว่างพลังงานที่ลดลงและการดูดกลืนแสงเลื่อนไปยังความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นนี้สามารถคาดเดาได้ว่าวัสดุนาโนคอมโพสิตโคบอลเฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ น่าจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำรงแสงภายใต้แสงวิสิเบิลได้ดี ซึ่งแถบช่องว่างพลังงานที่มีการลดลงนี้จะสามารถใช้แสงที่มีพลังงานต่ำเช่นแสงวิสิเบิล (400-700 นาโนเมตร) ได้โดยทำให้การกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ให้หลุดและเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำได้ง่ายขึ้น เกิดเป็นคู่อิเล็กตรอนโฮลและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันต่อไปในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์



รูป 4.9 แสดงค่าการดูดกลืนพลังงานที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) อนุภาคโคบอลเฟอร์ไรท์ (CoFe_2O_4) อนุภาคนาโนคอมโพสิตโคบอลเฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$)

4.7 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กโดยเทคนิค vibration sampling magnetometer (VSM)

จากการทดสอบสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโนโคบอลเฟอร์ไรท์ และอนุภาคนาโนคอมโพสิตของ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{CeO}_2$ พบว่าค่าความเป็นแม่เหล็กอิ่มตัว (saturation magnetization (M_s)) ของอนุภาคนาโนโคบอลเฟอร์ไรท์ และอนุภาคนาโนคอมโพสิตของ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{CeO}_2$ มีค่าเท่ากับ 29.64 emu/g และ 25.375 emu/g ตามลำดับ และค่า Coercivity (H_c) ของอนุภาคนาโนโคบอลเฟอร์ไรท์ และอนุภาคนาโนคอมโพสิตของ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{CeO}_2$ มีค่าเท่ากับ 0.15 kOe และ 0.5 kOe ตามลำดับ ดังรูป 4.10 จากลักษณะของ hysteresis loop แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนโคบอลเฟอร์ไรท์และคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์/ซีเรียมไดออกไซด์มีสภาพความเป็นแม่เหล็กแบบ soft magnetic จากลักษณะความเป็นแม่เหล็กดังกล่าวจึงทำให้สามารถคัดแยกและนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้โดยใช้สนามแม่เหล็กภายนอก

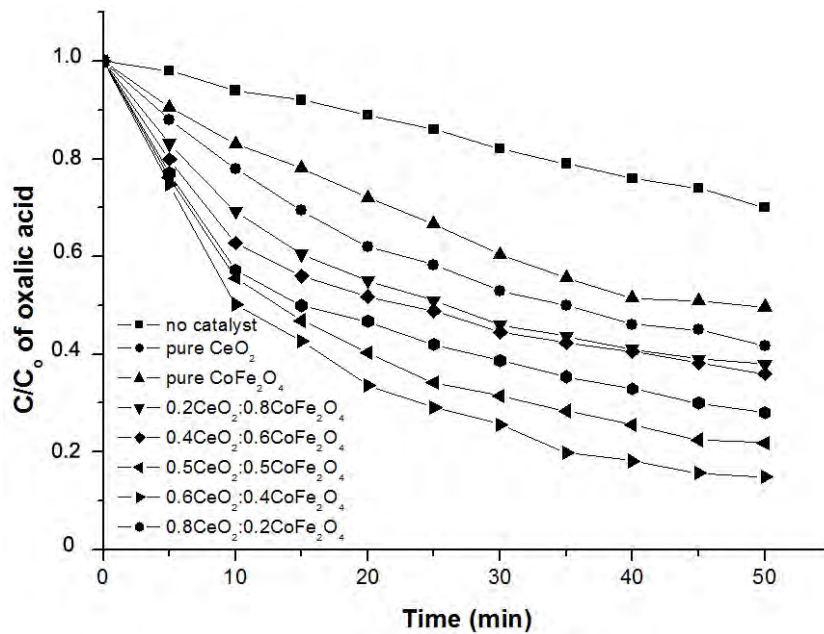


รูป 4.10 M_s - H_c curve hysteresis loop ของ (a) โคบอลเฟอร์ไรท์บริสุทธิ์และ (ข) อนุภาคนาโนคอมโพสิตของ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{CeO}_2$

4.8. ผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสง (Photocatalytic activity)

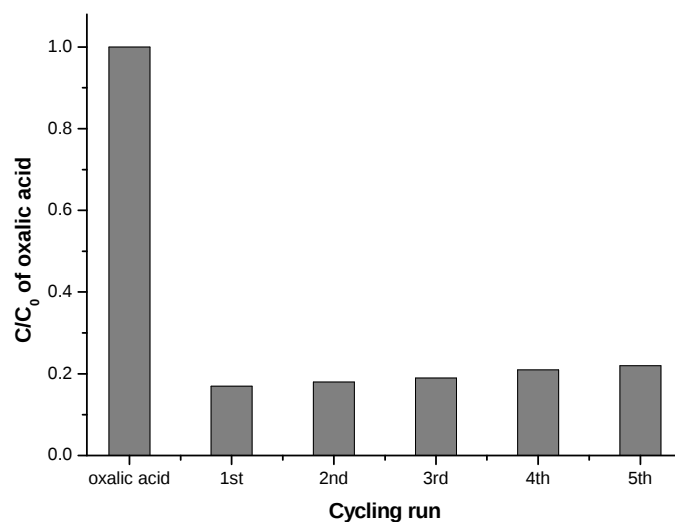
การทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ทดสอบโดยการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์คือ กรดออกซาลิก ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 50 นาที ได้ผลดังนี้คือ ในกรณีการทดสอบการย่อยสลายด้วยกรดออกซาลิก แสดงให้เห็นว่าโคบอลเฟอร์ไรท์ สามารถย่อยสลายกรดออกซาลิกได้ 48% ส่วนในกรณีของอนุภาคนาโนคอมโพสิตของโคบอลเฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ที่มีความสามารถในการย่อยสลายกรดออกซาลิกได้ดีที่สุดคือ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{CeO}_2$ ซึ่งย่อยสลายกรดออกซาลิกได้ 83% เมื่อนำความเข้มข้นของปริมาณคาร์บอนที่เวลาต่างๆ ต่อปริมาณคาร์บอนเริ่มต้นคือ $500 \mu\text{g C (C/C}_0\text{)}$ มาเขียนความสัมพันธ์กับเวลาในการฉายด้วยแสงวิสิเบิล สามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังรูป 4.11 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่เวลาในการฉายด้วยแสงวิสิเบิลเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นของ C/C_0 ของตัวอย่าง $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{CeO}_2$ มีการลดลงต่ำที่สุด

จากการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสงของอนุภาคนาโนโคบอลเฟอร์ไรท์ อนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์และอนุภาคนาโนคอมโพสิตของโคบอลเฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ มีปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพสำหรับการเร่งปฏิกิริยาเช่น โครงสร้างเฟส ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวจำเพาะ เป็นต้น



รูป 4.11 ความสามารถในการย่อยสลายกรดออกซาลิก อนุภาคนาโนโคบอลเฟอร์ไรท์ อนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์และ อนุภาคนาโนคอมโพสิตของโคบอลเฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ

เนื่องจากอนุภาคนาโนคอมโพสิตของ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{CeO}_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดสำหรับ วัสดุคอมโพสิตในการย่อยสลายกรดออกซาลิก ดังนั้นจึงถูกเลือกเพื่อทดสอบประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ 5 ครั้งโดยใช้สนามแม่เหล็กภายนอกในการคัดแยก ในการย่อยสลายกรดออกซาลิกภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 50 นาที พบว่าความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคนาโนคอมโพสิตของ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{CeO}_2$ ไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงมากนักแสดงดังรูป 4.12 ยืนยันได้ว่าคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรท์/ซีเรียมไดออกไซด์จะไม่เกิดการ photocorroded ในระหว่างปฏิกิริยาออกซิเดชันในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของโมเลกุลของเสีย ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้งาน



รูป 4.12 การทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่ 5 ครั้ง ในการย่อยสลายกรดออกซาลิกของคอมโพสิตของโคบอลเฟอร์ไรท์และซีเรียมไดออกไซด์ภายใต้แสงวิสิเบิลเป็นเวลา 50 นาที

5. สรุปผลการทดลอง

โครงการวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์คอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรต์และซีเรียมไดออกไซด์ ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) ชนิดใหม่เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยใช้เทคนิคการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกันและเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลได้สำเร็จ การเตรียมด้วยเทคนิคทั้งสองนี้มีข้อดีหลายประการคือ ให้อุณหภูมิต่ำในการสังเคราะห์ สารที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีความเป็นเนื้อเดียวกันของสาร ง่ายต่อการสังเคราะห์วัสดุโลหะออกไซด์ การศึกษาลักษณะเฉพาะโดยเทคนิคต่างๆ พบว่าจากการวิเคราะห์ประจุบนพื้นผิวของซีเรียมไดออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรต์โดยการ vary ค่าพีเอช 5-12 โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าที่พีเอช 7.33 จะไม่มีประจุบนพื้นผิว (isoelectric point) ซีเรียมไดออกไซด์ ดังนั้นถ้าพีเอชมากกว่า/น้อยกว่า 7.33 ประจุบนพื้นผิวซีเรียมไดออกไซด์จะเป็นลบและบวก ตามลำดับ เมื่อวิเคราะห์ isoelectric point สำหรับโคบอลต์เฟอร์ไรต์พบว่าที่พีเอช เท่ากับ 9.38 จะไม่มีประจุบนพื้นผิวโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ดังนั้นถ้าพีเอชมากกว่า/น้อยกว่า 9.38 ประจุบนพื้นผิวโคบอลต์เฟอร์ไรต์จะเป็นลบและบวก ตามลำดับ จากการทดลองข้างต้นสามารถวิเคราะห์และนำไปใช้ในขั้นตอนการสังเคราะห์เพื่อปรับค่าพีเอชระหว่างการทดลองเพื่อให้อนุภาคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และซีเรียมไดออกไซด์เกิดคอมโพสิตในลักษณะของการเกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุของสารทั้งสอง จากการวิเคราะห์ช่วงพีเอชของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และซีเรียมไดออกไซด์ที่จะสามารถเกิดคอมโพสิตในลักษณะของการเกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุอยู่ในช่วงพีเอช 8-9 ผลจากการหาลักษณะเฉพาะโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าอนุภาคเป็นซีเรียมไดออกไซด์มีโครงสร้างแบบคิวบิก อนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีโครงสร้างแบบสปิเนล ส่วนอนุภาคนาโนคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ มีเฟสผสมของวัสดุทั้งสองและมีความเป็นผลึกค่อนข้างดี เมื่อเพิ่มปริมาณของโคบอลต์เฟอร์ไรต์มากขึ้นพบว่า intensity ของพีคลดลง ซึ่งสามารถบอกได้ว่าขนาดผลึกมีขนาดเล็กลง จากการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาและขนาดอนุภาคโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าขนาดอนุภาคของซีเรียมไดออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีค่าประมาณ 100 นาโนเมตร และมีลักษณะรูปร่างแบบทรงกลมค่อนข้างเกาะกลุ่มกันแบบหลวมๆ และเมื่อศึกษาขนาดอนุภาคที่แท้จริงและรูปร่างลักษณะด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่ารูปร่างลักษณะของซีเรียมไดออกไซด์มีลักษณะกลม ขนาดอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5-7 นาโนเมตร โคบอลต์เฟอร์ไรต์มีลักษณะพื้นฐานวิทยาเป็นแบบทรงกลมและมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 2-5 นาโนเมตร ซึ่งอนุภาคนาโนคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ มีลักษณะพื้นฐานวิทยาและขนาดอนุภาคที่ประกอบด้วยซีเรียมไดออกไซด์และโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ดังอธิบายข้างต้น จากการวิเคราะห์ส่วนประกอบของธาตุพบปริมาณของธาตุ Co, Fe, Ce, O ในอนุภาคนาโนคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ในอัตราส่วนโดยโมลต่างๆ ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS) พื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคนาโนคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ เมื่อเพิ่มปริมาณของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ขึ้นพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 98-180 m^2/g ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ อนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ อนุภาคนาโนคอมโพสิตที่ได้กล่าวมาทั้งหมดมีลักษณะที่สอดคล้องกันทั้งขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวจำเพาะ รูปร่างของอนุภาค ความเป็นผลึก ซึ่งลักษณะต่างๆ เหล่านี้จะมีผลต่อความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ ส่วนการศึกษาการดูดกลืนพลังงานของอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2) อนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (CoFe_2O_4) อนุภาคนาโนคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรต์และซีเรียมไดออกไซด์ ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) ในอัตราส่วนโดยโมลต่างๆ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของซีเรียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วน 0.2-0.8 โดยโมลพบว่าการดูดกลืนพลังงานเลื่อนไปยังช่วงความยาวคลื่นมากขึ้นจาก 500-550 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับแถบช่องว่างพลังงานที่ลดลง ซึ่งคาดว่าอาจมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการตอบสนองในช่วงแสงวิสิเบิลได้ นอกจากนั้นยังได้ทดสอบสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์และอนุภาคนาโนคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรต์และซีเรียมไดออกไซด์ พบว่าค่าความเป็นแม่เหล็กอิ่มตัว (saturation magnetization (M_s)) ของอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และอนุภาคนาโนคอมโพสิตของ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{CeO}_2$ มีค่าเท่ากับ 29.64 emu/g และ 25.375 emu/g ตามลำดับ จากลักษณะของ hysteresis loop แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และคอมโพสิตโคบอลต์เฟอร์ไรต์/ซีเรียมไดออกไซด์ มีสภาพความเป็นแม่เหล็กแบบ soft magnetic จากลักษณะความเป็นแม่เหล็กดังกล่าวจึงทำให้สามารถคัดแยกและนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้โดยใช้สนามแม่เหล็กภายนอก ในส่วนการทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ในการย่อยสลายกรดออกซาลิกภายใต้แสงวิสิเบิลพบว่าอนุภาคนาโนคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ที่อัตราส่วน 0.4:0.6 มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายกรดออกซาลิกได้ดีที่สุด และเมื่อทำการทดลองการย่อยสลายกรดออกซาลิก

ซ้ำ 5 ครั้งโดยนำอนุภาคนาโนคอมโพสิต $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ในอัตราส่วน 0.4 $\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6 \text{ CeO}_2$ กลับมาใช้ซ้ำพบว่าอนุภาคนาโนคอมโพสิตชนิดนี้มีความเสถียรต่อแสงและเคมี ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอนุภาคนาโนคอมโพสิตชนิดนี้สามารถเป็นวัสดุเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดีได้นั่นเอง

เอกสารอ้างอิง

- [1] Yin L, Wang Y, Pang G, Koltypin Y, Gedanken A, Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles effect of additives and quantum size effect, *Journal of Colloid Interface Science* 2002; 246: 78-84.
- [2] Chen H.I and Chang H.Y, Homogeneous precipitation of cerium dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents, *Colloid Surface A* 2004; 242: 61–69.
- [3] Sun K, Lu W, Wang M, Xu X, Characterization and catalytic performances of La doped Pd/CeO₂ catalysts for methanol decomposition *Applied Catalysis A-General* 2004; 268: 107-113.
- [4] Tok A.I.Y, Luo L.H, Boey F.Y.C., Carbonate Co-precipitation of Gd₂O₃-doped CeO₂ solid solution nanoparticles, *Material Science Engineering A-Structure* 2004; 383: 229-234.
- [5] Tsai M.S, Formation of nanocrystalline cerium oxide and crystal growth, *Journal of Crystal Growth* 2005; 274: 632–637.
- [6] Chen H.I and Chang H.Y, Synthesis and characterization of nanocrystalline cerium oxide powders by two-stage non-isothermal precipitation, *Solid State Communication* 2005; 133: 593–598.
- [7] Wang Y, Mori T, Li J.G, Drennan J, Synthesis and characterization and electrical conduction of 10 mol%Dy₂O₃-doped CeO₂ ceramics, *Journal of European Ceramic Society* 2005; 25: 949-956.
- [8] Chen H.I, Chang H.Y, Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method, *Ceramic International* 2005; 31: 795–802.
- [9] Pavasupree S, Suzuki Y, Art S.P, Yoshikawa S, Preparation and characterization of mesoporous TiO₂-CeO₂ nanopowders respond to visible wavelength, *Journal of Solid State Chemistry* 2005; 178: 128-134.
- [10] Choi H. J, Moon J, Shim H.B, Preparation of Nanocrystalline CeO₂ by the precipitation method and its improved methane oxidation activity, *Journal of American Ceramic Society* 2006; 8 [1]: 343–345.
- [11] Bumajdad A, Zaki M. I, Eastoe J, Pasupulety L, Characterization of nano-ceria synthesized in microemulsions by N₂-sorptionmetry and electron microscopy, *Journal of Colloid Interface Science* 2006; 302: 501-508.
- [12] Zhai Y, Zhang S, Pang H, Preparation, characterization and photocatalytic activity of CeO₂ nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant, *Materials Letters* 2007; 61: 1863-1866.
- [13] Li M, Liu Z, Hu Y, Shi Z, Li H, Effects of the synthesis methods on the physicochemical properties of cerium dioxide powder, *Colloid Surface A* 2007.
- [14] Hadi A, Yaacob I. I, Novel synthesis of nanocrystalline CeO₂ by mechanochemical and water in oil microemulsion method, *Materials Letters* 2007; 61: 93-96.
- [15] Zhai Y, Zhang S, Pang H, Preparation, characterization and photocatalytic activity of CeO₂ nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant, *Materials. Letters* 2007; 61: 1863-1866.
- [16] Ji P, Zhang J, Chen F, Anpo M, Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light, *Applied Catalysis B: Environment* 2009; 85: 148-154.

- [17] Shih C.J, Chen Y.J, Hon M.H, Synthesis and crystal kinetics of cerium oxide nanocrystallites prepared by co-precipitation process, *Materials Chemistry and Physics* 2010; 121: 99-102.
- [18] Cote L.J, Teja A.S, Wikinson A.P, and Zhang Z.J, Continuous hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles, *Fluid Phase Equilibria* 2003; 210: 307-317.
- [19] Ji G.B, Tang S.L, Ren S.K, Zhang F.M, Gu B.X, Du Y.W, Simplified synthesis of single-crystalline magnetic CoFe_2O_4 nanorods by a surfactant-assisted hydrothermal process, *Journal of Crystal Growth* 2004; 270: 156-161.
- [20] Fu W, Yang H, Li M, Yang N, Zou G, Aantase TiO_2 nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst, *Materials Letters* 2005; 59, 3530-3534.
- [21] Wang W.H. and Ren X, Flux growth of high-quality CoFe_2O_4 single crystals and their characterization, *Journal of Crystal Growth* 2006; 289: 605-608.
- [22] Zhao D, Wu X, Han G.E, Study on supercritical hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles, *Journal of Supercritical Fluids* 2007; 42: 226-233.
- [23] Liu X-M, Fu S.-Y, Zhu L.-P, High-yield synthesis and charaterization of monodisperse sub-microsized CoFe_2O_4 octahedra, *Journal of Solid State Chemistry* 2007; 180: 461-466.
- [24] Chen Z. and Gao L, Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles by using PEG as surfactant additive, *Materials Science and Engineering B* 2007; 141: 82-86.
- [25] Liu Q, Sun J, Long H, Sun X, Zhong X, Xu Z, Hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoplatelets and nanoparticles, *Materials Chemistry Physics* 2008; 108: 269-273.
- [26] Zhang G, Xu W, Li Z, Hu W, Wang Y, Preparation and characterization of multi-functional CoFe_2O_4 -ZnO nanocomposites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2009; 321: 1424-1427.
- [27] Ayyappan S, Philip J, Raj B, A facile method to control the size and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles, *Materials Chemistry Physics* 2009; 115: 712-717.
- [28] Wang S. and Zhou S, Titania deposited on soft magnetic activated carbon as a magnetically separable photocatalyst with enhanced activity, *Applied Surface Science* 2010; 256: 6191-6198.
- [29] Chia C.H, Zakaria ., Yusoff M, Goh S.C, Haw C.Y, Ahmadi Sh, Huang N.M, Lim H.M, Size and crystallinity-dependent magnetic properties of CoFe_2O_4 nanocrystals, *Ceramics International* 2010; 36: 605-609.
- [30] Ai L., Huang H., Chen Z., Wei X., and Jiang J., Activated carbon/ CoFe_2O_4 composites: facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water, *Chemical Engineering Journal* 2010; 156: 243-249.
- [31] Mourão H.A.J.L, Malagutti A.R, Ribeiro C, Synthesis of TiO_2 -coated CoFe_2O_4 photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water, *Applied Catalysis A-General* 2010; 382: 284-292.

ภาคผนวก

Output ที่ได้จากโครงการ

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติที่ได้จากโครงการ 2 เรื่อง

1. Wetchakun N*, Chaiwichian S, Inceesungvorn B, Pingmuang K, Phanichphant S, Minett A, and Chen J, BiVO₄/CeO₂ nanocomposites with high visible light-induced photocatalytic activity, *Applied Materials and Interfaces* 4 (7), 2012, pp. 3718-3723. Impact factor ปี 2011 = 4.525
2. Pongwan P, Inceesungvorn B, Phanichphant S, Kangwansupamonkon W and Wetchakun N*, Synthesis and characterization of a magnetically separable CoFe₂O₄/TiO₂ nanocomposite for the photomineralization of formic acid, *Ferroelectrics*, *Manuscript Accepted*.

การนำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติ

1. Pongwan P, Inceesungvorn B, Phanichphant S, Kangwansupamonkon W and Wetchakun N*, Synthesis and characterization of a magnetically separable CoFe₂O₄/TiO₂ nanocomposite for the photomineralization of formic acid, the 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-8), 9-14 December 2012, Thailand.

BiVO₄/CeO₂ Nanocomposites with High Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity

Natda Wetchakun,^{*,†} Saranyoo Chaiwichain,[†] Burapat Inceesungvorn,[‡] Kanlaya Pingmuang,[§] Sukon Phanichphant,[§] Andrew I. Minett,[⊥] and Jun Chen^{*,#}

[†]Department of Physics and Materials Science, [‡]Materials Science Research Centre, and [§]Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

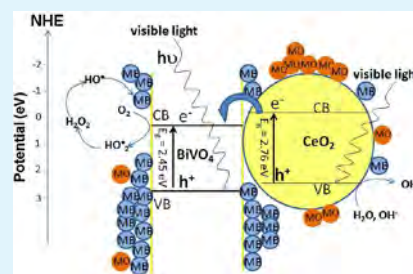
[⊥]Laboratory for Sustainable Technology, School of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Sydney, Sydney, Australia

[#]Intelligent Polymer Research Institute, ARC Centre of Excellence for Electromaterials Science, Australian Institute of Innovative Materials, University of Wollongong, Wollongong, NSW 2522 Australia

S Supporting Information

ABSTRACT: Preparation of bismuth vanadate and cerium dioxide (BiVO₄/CeO₂) nanocomposites as visible-light photocatalysts was successfully obtained by coupling a homogeneous precipitation method with hydrothermal techniques. The BiVO₄/CeO₂ nanocomposites with different mole ratios were synthesized and characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and transmission electron microscopy (TEM). Absorption range and band gap energy, which are responsible for the observed photocatalyst behavior, were investigated by UV–vis diffuse reflectance (UV–vis DR) spectroscopy. Photocatalytic activities of the prepared samples were examined by studying the degradation of model dyes Methylene Blue, Methyl Orange, and a mixture of Methylene Blue and Methyl Orange solutions under visible-light irradiation (>400 nm). Results clearly show that the BiVO₄/CeO₂ nanocomposite in a 0.6:0.4 mol ratio exhibited the highest photocatalytic activity in dye wastewater treatment.

KEYWORDS: BiVO₄, CeO₂, degradation, nanocomposites, photocatalytic activity, visible light



INTRODUCTION

The application of heterogeneous semiconductor photocatalysts in water cleaning and environmental remediation has recently attracted considerable attention because of their successful utilization of solar energy which is a natural abundant energy source.¹ Of all semiconductor photocatalysts employed in water purification, TiO₂ with a band gap energy of 3.2 eV was found to exhibit high photocatalytic activity under UV light irradiation. Apart from the most commonly used TiO₂ catalyst, cubic fluorite cerium dioxide (CeO₂), a semiconductor with a band gap energy similar to that of TiO₂,² also shows promising photocatalytic activity for the degradation of various organic dye pollutants such as Methylene Blue (MB), Methyl Orange (MO) and C.I. Reactive Black 5 (RB5).^{3,4} CeO₂ has also successfully been employed in water splitting for H₂ production and phenol and chlorinated phenol photodegradation under UV illumination.^{5,6} Although photocatalytic activity of CeO₂ has intensively been investigated, the broad band gap energy of this material limits its further application in the visible light region.⁷ Therefore, recent effort has been devoted to narrowing the band gap energy of CeO₂ photocatalysts either by doping with metal/nonmetal elements or by forming heterojunctions between CeO₂ and other narrow band gap semiconductors in order to generate visible light-driven catalysts.^{8,9}

By using coupled semiconductor photocatalysts, improved charge separation, increased charge carrier lifetime and thus

enhanced photocatalytic activity due to high efficiency of the interfacial charge transfer from catalyst to adsorbed substrate can be obtained.^{8–10} As a result, photocatalytic properties of CeO₂-based composite materials have been extensively explored. Hu and co-workers⁸ investigated the catalytic performance of Cu₂O/CeO₂ heterojunction photocatalyst and found that the coupled semiconductor photocatalyst showed stronger visible light absorption capacity compared to pure CeO₂. The composite catalyst also exhibited 20% higher photocatalytic degradation of Acid Orange 7 (AO7) than that of pure CeO₂ under visible light illumination. An increased photoactivity of this composite catalyst was ascribed to the formation of p-n junctions, which are favorable for charge carrier separation. Photocatalytic degradation of Rhodamine B over Bi₂O₃/CeO₂ catalyst under visible-light irradiation was also evaluated by Li and Yan.⁹ Therein, Bi₂O₃/CeO₂ in the 9:1 molar ratio gave maximum photodegradation activity and the Rhodamine B substrate was completely degraded within 8 h of irradiation. The enhancement of photocatalytic efficiency was believed to be due to an increased charge carrier lifetime obtained from the use of a composite photocatalyst. Li and co-workers¹¹ studied the photocatalytic degradation of Rhodamine B over ZnO/

Received: May 10, 2012

Accepted: June 29, 2012

Published: June 29, 2012

CeO₂ composite nanofibers prepared by an electrospinning technique and observed that the composite photocatalyst was able to completely degrade the dye substrate within 3 h whereas only 17.4% and 82.3% degradations were obtained in the case of pure CeO₂ and pure ZnO, respectively.

In our present study, we have investigated the photocatalytic efficiency of a BiVO₄/CeO₂ composite, in which CeO₂ was coupled with Bismuth Vanadate (BiVO₄) to form composites in different mole ratios. BiVO₄ was chosen as a sensitizer semiconductor due to its narrow band gap energy of 2.4 eV.^{12,13} Pure BiVO₄ has previously been investigated for its photocatalytic properties as well as its application in water splitting and wastewater treatment.^{14–16} However, to the best of our knowledge, the photocatalytic activity of BiVO₄/CeO₂ composite has not been reported. Therefore, the aim of this study is to elucidate the photocatalytic efficiency of this novel BiVO₄/CeO₂ composite material with an expectation to obtain a promising visible-light driven catalyst. The coupled semiconductor photocatalyst was successfully synthesized by the combination of the homogeneous precipitation and hydrothermal methods and its photocatalytic performance was evaluated via photodegradation of MB, MO, and a mixture of MB and MO solutions under visible-light irradiation.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Photocatalyst Synthesis. BiVO₄/CeO₂ nanocomposite catalysts with different mole ratios between BiVO₄ and CeO₂ have been prepared by the combination of homogeneous precipitation and hydrothermal method. First, pure CeO₂ was synthesized by the homogeneous precipitation method using Cerium(III) nitrate hexahydrate (Ce(NO₃)₃·6H₂O) as a cerium precursor. In a typical procedure, 10.91 g of Ce(NO₃)₃·6H₂O was dissolved in 100 mL of 80% v/v ethylene glycol solution. The solution was kept under constant stirring and heated at 50 °C until a homogeneous solution was obtained. After that, 25 mL of 3.0 M Ammonium hydroxide (NH₄OH) was slowly added into the above solution. The transparent solution immediately changed to a yellowish suspension. The suspension was kept under stirring at 50 °C for a further 24 h and the precipitate was finally collected by centrifugation, washed 3 times with deionized water and then dried at 80 °C for 24 h. The obtained powder was consequently calcined at 500 °C for 1 h. The as-synthesized CeO₂ powders were subsequently added to the preprepared mixture solution of Bismuth nitrate hexahydrate (Bi(NO₃)₃·6H₂O) in nitric acid and Ammonium vanadate (NH₄VO₃) in ammonia solution (1:1 mol ratio) to form suspensions with different BiVO₄:CeO₂ mole ratios, 0.2:0.8, 0.4:0.6, 0.6:0.4, and 0.8:0.2. The pH of the prepared suspension was adjusted to 7 by slowly adding 0.1 M of NH₄OH solution. The suspension was then transferred into a Teflon-lined stainless steel autoclave and the hydrothermal reaction was carried out at 120 °C for 6 h. Finally, BiVO₄/CeO₂ composite was obtained by filtration and drying at 80 °C for 24 h. The as-synthesized composites were characterized and confirmed for the ratio of BiVO₄:CeO₂ via elemental analysis of Bi (related to BiVO₄) and Ce (related CeO₂). For control experiments, pure BiVO₄ photocatalyst was also prepared by the procedure described above.

2.2. Characterization Studies. The crystalline phases of pure BiVO₄, pure CeO₂ and BiVO₄/CeO₂ were determined by powder X-ray diffraction analysis (XRD, JEOL JDX-3530). The diffraction patterns were recorded in the range of $2\theta = 20$ to 70° using Cu K α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) with a step scan of $0.5^\circ/\text{min}$. Raman spectra were measured at room temperature using a Jobin-Yvon T64000 triple-stage spectrograph with a spectral resolution of 2 cm^{-1} . A 632 nm He–Cd laser was used as the excitation source with an output power of 25 mW. Morphologies and microstructures of the as-prepared samples were examined by transmission electron microscopy (TEM, JEOL JEM-2010). UV–vis DR spectra of the photocatalyst particles were recorded at room temperature in the range of 300–700

nm using a Lambda 950 UV–vis spectrophotometer. The absorption spectra were obtained by analyzing the reflectance measurement with Kubelka–Munk (KM) emission function, $F(R_\infty)$. Optical band gap energy (E_g) can be determined from the plot between $E = 1240/\lambda_{\text{Absorp.Edge}}$ and $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$ where E is the photonic energy in eV and $h\nu$ is the energy of an incident photon. Isoelectric point (IEP) of BiVO₄ and CeO₂ particles was also examined by zetasizer nano instrument (ZS Malvern).

2.3. Photocatalytic Activity for the Degradation of Dyes.

Visible light photocatalytic activities of BiVO₄, CeO₂, and BiVO₄/CeO₂ composite powders were evaluated through the decoloration of MB, MO, and the mixture of MB and MO solution with an initial dye concentration of 2×10^{-5} M. Slurry batch reactor equipped with halogen lamp and a 400 nm cut off filter, providing a light intensity of 185 mW cm^{-2} , was used in this study. In a typical run, 0.05 g of photocatalyst was dispersed in 50 mL of Milli-Q water using ultrasonic probe for 30 min. The predetermined amount of organic dye was subsequently added into the catalyst suspension. After that, the suspension was stirred for 30 min in the dark to ensure adsorption/desorption equilibrium before light illumination. During the irradiation procedure, the reaction sample was collected at 20-min intervals and centrifuged to remove photocatalyst particles. The concentration of MB and/or MO substrates was then determined by measuring the absorbance at λ_{max} 664.5 nm and λ_{max} 463 nm, respectively, via UV–vis spectrophotometer (Shimadzu UV-1800).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. XRD Analysis of BiVO₄/CeO₂ Nanocomposites.

Figure 1 shows the XRD patterns of novel BiVO₄/CeO₂

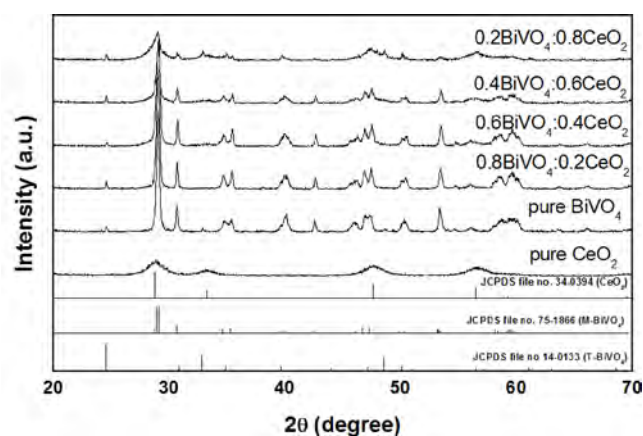


Figure 1. XRD patterns of pure BiVO₄, pure CeO₂, and BiVO₄/CeO₂ varying mole ratio; tetragonal BiVO₄ (T-BiVO₄) and monoclinic BiVO₄ (M-BiVO₄).

nanocomposites in comparison with those of pure BiVO₄ and pure CeO₂. The diffraction peaks of pure BiVO₄ at 2θ of 28.8° , 30.55° , 34.5° , 35.2° , 39.8° , and 42.5° were respectively indexed as (112), (004), (200), (020), (211), and (015) planes of monoclinic BiVO₄ according to the Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS) file no. 75–1866. Although the diffraction peaks at 2θ of 24.6° and 32.9° belong to the (200) and (112) planes of tetragonal BiVO₄ with JCPDS file no. 14–0133. Diffraction peaks of pure CeO₂ at 2θ of 28.8° , 33.3° , 47.6° , and 56.4° can be indexed as the (111), (200), (220), and (311) planes of fluorite CeO₂ with JCPDS file no. 34–0394. The XRD patterns of BiVO₄/CeO₂ nanocomposites exhibited characteristic diffraction peaks of both BiVO₄ and CeO₂ crystalline phases. It can be seen from Figure 1 that, at low concentration of BiVO₄ (0.2 mol ratio), the diffraction pattern of the nanocomposite materials was quite similar to that of pure

CeO₂. However, upon increasing the mole ratio of BiVO₄ in the nanocomposite sample, the diffraction pattern was more similar to that of pure BiVO₄. This is possibly due to the high crystallinity of the BiVO₄ phases, thus appearing as the dominant peaks in the XRD spectra of the nanocomposite samples. The XRD results also clearly indicated that BiVO₄ in the as-synthesized BiVO₄/CeO₂ composite presented in two crystalline phases, which are monoclinic and tetragonal structures. Calculation of the normalized ratios of relative intensities corresponding to these two different phases of BiVO₄, suggests that the monoclinic structure presents as a predominant phase (>90%) in the obtained BiVO₄/CeO₂ composite samples.

3.2. Raman Spectra Measurement. Raman spectroscopy provided further structural evidence as to the composition of the composites, as shown in Figure 2. The vibrational peaks at

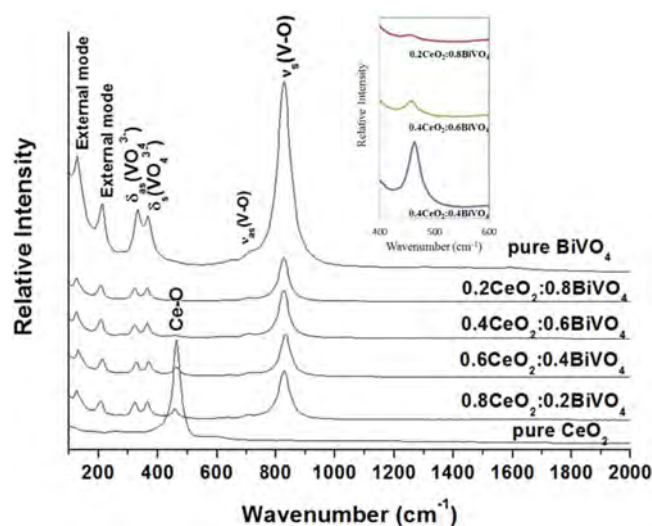


Figure 2. Raman spectra of all photocatalyst samples; and highlight of Ce–O responses for 0.2CeO₂:0.8BiVO₄, 0.4CeO₂:0.6BiVO₄, and 0.6CeO₂:0.4BiVO₄ (the insert).

121.96, 220.15, 322.32, 378.04, 720.96, and 831.14 cm⁻¹ observed from the pure BiVO₄ sample were in good agreement with those from the work of Gotić et al.¹⁷ and Zhang et al.¹⁸ The peaks at 720.96 and 831.14 cm⁻¹ were ascribed to asymmetric and symmetric V–O stretching modes, respectively. Although the peaks at 322.32 and 378.04 cm⁻¹ reflected the asymmetric and symmetric bending vibrations of VO₄³⁻. Another two vibrational peaks at lower wavenumber (121.96 and 220.15 cm⁻¹) were assigned to external vibration modes. For the pure CeO₂ sample, only one main vibrational band at 463.78 cm⁻¹ is observed, because of the Ce–O bond vibration.¹⁹ In the case of nanocomposite materials, characteristic Raman peaks for both BiVO₄ and CeO₂ were found. Interestingly, the composite spectra also clearly show a decreasing CeO₂ peak intensity when the mole ratio of BiVO₄ to CeO₂ is increased (the insert in Figure 2). This could be attributed to a lower coverage of CeO₂ on the BiVO₄ surface.

3.3. Morphology Characterization. The morphology of pure CeO₂ (Figure 3a) shows spherical-shaped nanoparticles with a diameter in the range of 5–10 nm, whereas pure BiVO₄ from TEM analysis (Figure 3b) was found to be rod-like particles with approximately 100 nm dimensions. The as-

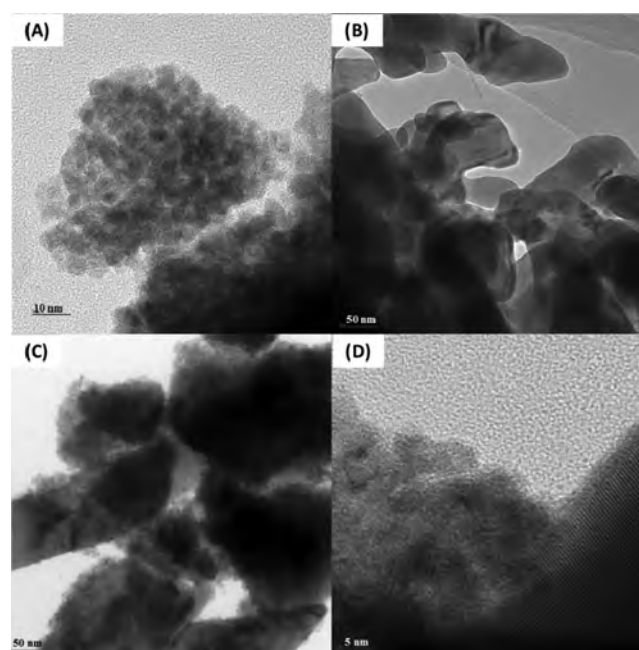


Figure 3. TEM images and electron diffraction patterns of (a) pure CeO₂, (b) pure BiVO₄, (c, d) 0.6BiVO₄:0.4CeO₂ nanocomposites.

synthesized BiVO₄/CeO₂ composite via the modified coupling synthesis method (Figure 3c, d) clearly shows the presence of CeO₂ nanoparticles deposited onto the BiVO₄ surface. As shown in Figure 3d, it clearly shows two different crystal structures on the composite surface, which can be assigned to CeO₂ (left) and BiVO₄ (right), suggesting a high degree of crystallinity. This confirms that BiVO₄/CeO₂ nanocomposites were successfully prepared with CeO₂ nanoparticles covering the BiVO₄ surface.

3.4. UV–Vis Diffuse Reflectance Spectra and Band Gap Energy. The UV–vis DR spectra of pure BiVO₄, pure CeO₂ and BiVO₄/CeO₂ composite are shown in Figure 4a. The optical band gap energy (E_g) can be determined from the plot between $E = 1240/\lambda_{\text{Absorp. Edge}}$ and $[F(R_{\infty})/hv]^{1/2}$ as shown in Figure 4b. Pure CeO₂ has an absorption onset at 420 nm, which corresponds to a band gap energy of 2.76 eV. The absorption edge of the BiVO₄/CeO₂ nanocomposites show a shift toward the visible region upon loading of BiVO₄ onto the CeO₂. According to Figure 4b, the nanocomposites in all BiVO₄:CeO₂ mole ratios possessed similar band gap energy of approximately 2.46 eV which is lower than the band gap energy of both pure BiVO₄ (2.51 eV) and pure CeO₂ (2.76 eV). This observation is important, as it indicates that the BiVO₄/CeO₂ nanocomposites can be photoexcited to generate more electron–hole pairs under visible-light irradiation, which could result in higher photocatalytic performance.

3.5. Photocatalytic Activity for Methylene Blue (MB) Degradation. The photocatalytic activities of all three BiVO₄, CeO₂, BiVO₄/CeO₂ photocatalysts were evaluated by measuring the decoloration of MB under visible light irradiation (>400 nm). The concentrations (C) of MB and MO were determined from UV–vis absorption studies by using the Beer–Lambert law relation at the maximum wavelength (λ_{max}) of 664.5 and 463 nm, respectively. Variations of MB concentration (C/C_0) with visible-light irradiation time over different catalysts are presented in Figure 5a, respectively. As a comparison, direct photolysis of MB as well as the photocatalytic degradation over

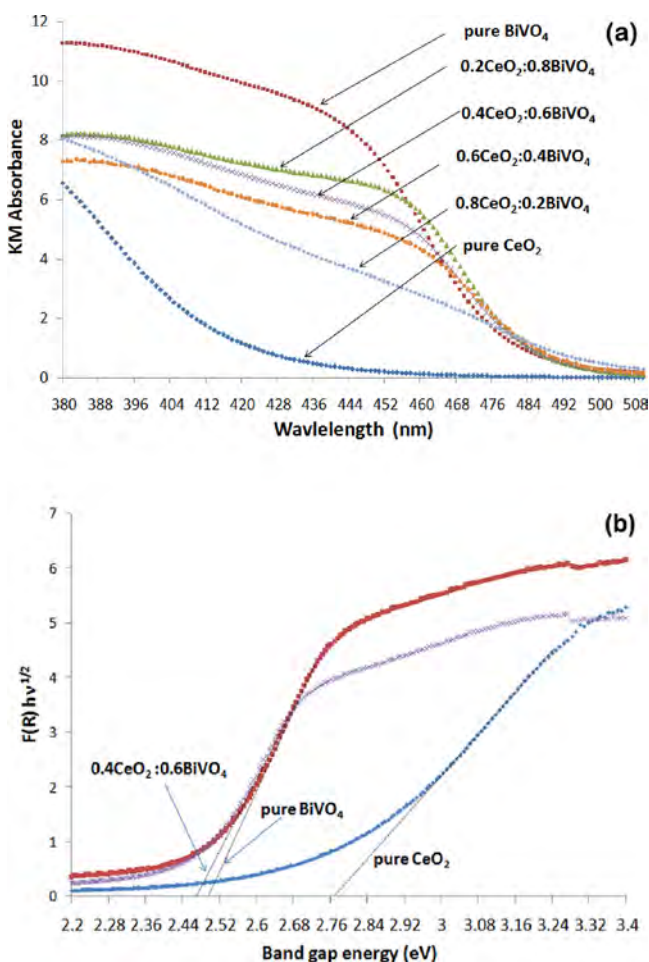


Figure 4. (a) KM absorbance plot and (b) band gap energy of pure BiVO_4 , pure CeO_2 , and different mole ratio of $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$.

pure BiVO_4 and CeO_2 were also performed under the identical conditions. All MB degradation curves of C/C_0 vs time displayed in Figure 5 are already normalized and calibrated from the photodegradation of MB in water in the absence of catalyst under identical conditions. As seen from Figure 5a, the mole ratio of $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$ at 0.6:0.4 provided the highest photocatalytic activity where the highest MB degradation of 80% was obtained within 30 min of irradiation. It was found that lower or higher ratios than that of $0.6\text{BiVO}_4/0.4\text{CeO}_2$ lead to decreased photocatalytic performance. Stability of photocatalytic MB degradation using the selected $0.6\text{BiVO}_4/0.4\text{CeO}_2$ nanocomposite was also investigated as shown in Figure 5b. It was found that the $0.6\text{BiVO}_4/0.4\text{CeO}_2$ catalyst exhibited a highly stable photocatalytic performance toward MB degradation because no significant loss in activity was observed. It only displayed less than 10% deactivation after 10 cycles.

3.6. Photocatalytic Activity for a Mixture of MB/MO Degradation. This preferential degradation activity (MB) as a consequence of different adsorption ability between BiVO_4 and CeO_2 (in Figure 5) could be partially explained by the different surface charges characterized by zeta potential. The isoelectric point (no net charge) of BiVO_4 and CeO_2 were found at the pH of 4.56 and 7.33, respectively. This suggested that, under the photocatalytic conditions used in this study at pH 7, BiVO_4 and CeO_2 possessed negative and slightly positive charges on the surface, respectively. Because BiVO_4 has a net surface negative charge, the cationic methylene blue molecules would

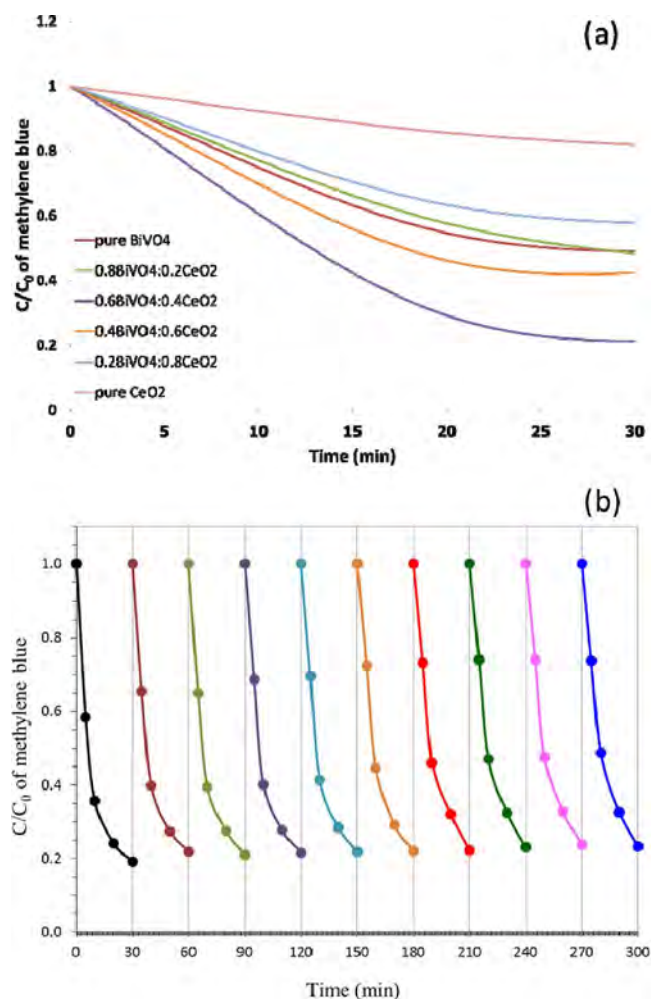


Figure 5. (a) Comparison of photodegradation efficiency of MB using all photocatalysts; (b) cycling runs of photodegradation of MB using $0.6\text{BiVO}_4/0.4\text{CeO}_2$ (initial concentration of MB 7.5 mg/L and catalyst loading 1 g/L).

preferentially adsorb on BiVO_4 particles. On the contrary, CeO_2 particles possessing a slightly positive surface charge would preferably adsorb the anionic dye molecules, such as methyl orange, rather than MB. Therefore, a further preliminary study on the degradation of a mixture of dyes via adding MO into the prepared MB solution was also investigated using selected $0.6\text{BiVO}_4/0.4\text{CeO}_2$ composite (as-synthesized) as well as physically mixed $0.6\text{BiVO}_4/0.4\text{CeO}_2$ as control. The reason for conducting a preliminary investigation utilizing dye mixtures is that real-world wastewater from industries would most likely contain more than one type of organic dyes.

Figure 6 illustrates the degradation efficiencies of the mixed solution of MO and MB over the $0.6\text{BiVO}_4/0.4\text{CeO}_2$ composite and mixed $0.6\text{BiVO}_4/0.4\text{CeO}_2$ catalysts. The results clearly confirm that both MB and MO dyes were preferentially degraded over as-synthesized $0.6\text{BiVO}_4/0.4\text{CeO}_2$ composite. This is possibly due to the strong interaction between CeO_2 and BiVO_4 as supported by the UV-vis DR spectra in Figure 4. In addition, the preliminary stability investigation of the $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$ composite was also carried out for 5 cycles as shown in Figure 7. It was found that the composite catalyst exhibited stability toward both MB and MO degradations,

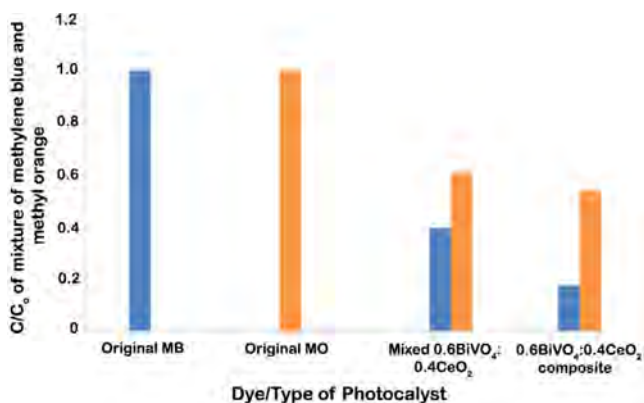


Figure 6. Comparison of photodegradation efficiency of a mixture of MB and MO solution using as-synthesized 0.6BiVO₄/0.4CeO₂ and mixed 0.6BiVO₄/0.4CeO₂ under identical conditions (initial concentration of both MB and MO 7.5 mg/L and catalyst loading 1 g/L).

because no significant loss in activity was observed after the second run.

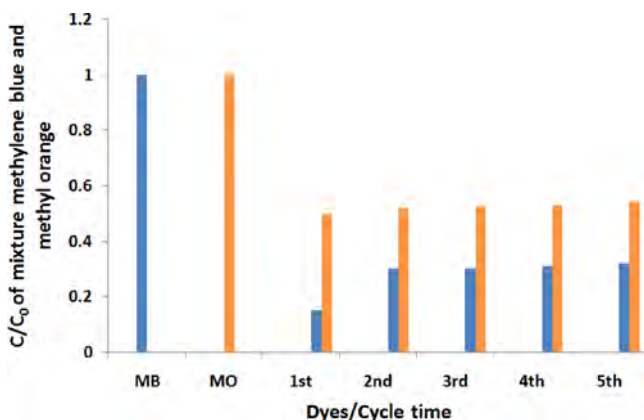


Figure 7. Cycling runs of photodegradation of the methylene blue and methyl orange mixture solution using 0.6BiVO₄/0.4CeO₂ (initial concentration of MO and MB 7.5 mg/L and catalyst loading 1 g/L).

An illustration of interparticle electron transfer behavior is proposed as shown in Figure 8. The band edge positions of the conduction band and valence band of a semiconductor can be

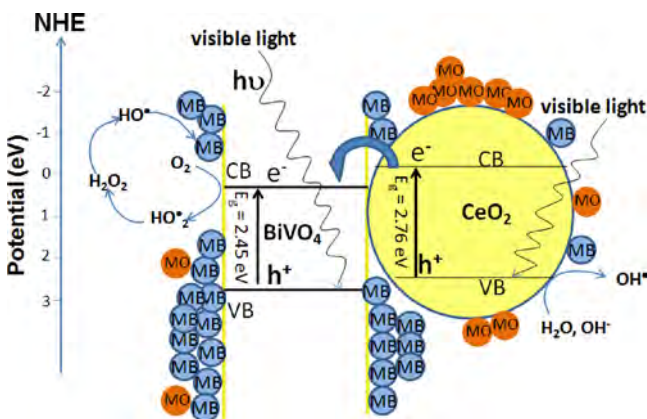


Figure 8. Possible photocatalytic mechanism for degradation of dyes over BiVO₄/CeO₂ nanocomposites under visible light irradiation (MB, methylene blue; MO, methyl orange).

determined using the equation:^{2,13} $E_{CB}^0 = \chi - E^C - 1/2E_g$, where χ is the absolute electronegativity of the semiconductor (χ is 5.56 eV² and 6.04 eV¹³ for CeO₂ and BiVO₄, respectively). E^C is the energy of free electrons on the hydrogen scale (4.5 eV) and E_g is the band gap of the semiconductor. The calculated CB and VB of BiVO₄ were 0.28 and 2.78 eV, and of CeO₂ were −0.32 and 2.44 eV, respectively. According to Figure 6, when the BiVO₄/CeO₂ system is irradiated under visible light (>400 nm), both CeO₂ and BiVO₄ can be activated since the band gap energies of CeO₂ and BiVO₄ observed in this study were 2.76 and 2.51 eV. The excited electrons at the conduction band of CeO₂ crystallites are transferred to the conduction band of BiVO₄ crystallites. The electrons will then react with oxygen molecules to finally form hydroxyl radicals. These hydroxyl radicals will further oxidize the MB molecules that are preferentially adsorbed onto the BiVO₄ particles. However, in the case of the CeO₂, it is not so clear-cut. Although oxidizing species like hydroxyl radicals can indeed be formed on the CeO₂ surface, the availability of the MB species on, or near, the CeO₂ surface would be expected to be significantly less than that on the BiVO₄ surface. This is due to the fact that the CeO₂ particles possess a slightly positive surface charge (at pH 7), which would preferably adsorb anionic dye molecules, such as MO, rather than MB. Therefore, any MB degradation on the CeO₂ surface is quite low. As a result, more efficient charge-carrier separation, and thus improved photocatalytic activity could be achieved.^{10,20}

4. CONCLUSIONS

Novel BiVO₄/CeO₂ nanocomposites with different mole ratios have been successfully prepared by homogeneous precipitation coupled with a hydrothermal method. These synthesis methods demonstrated good reproducibility and facilitated the production of high-purity products. The mole ratio of BiVO₄ to CeO₂ in the BiVO₄/CeO₂ composites was found to affect the degradation of dyes under visible light irradiation. The optimum mole ratio was found to be 0.6:0.4 (BiVO₄:CeO₂) showing the best photodegradation performance under visible light illumination. According to UV–vis DRS results, the absorption of BiVO₄/CeO₂ nanocomposites increased in the visible region (485–505 nm). Moreover, the low band gap energy of BiVO₄/CeO₂ nanocomposites also influenced the dyes degradation, and showed significant promise as a visible light photocatalyst for dye wastewater treatment. Further detailed studies to fully understand the mechanism are ongoing in our laboratories.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Variation of zeta potential with pH value of CeO₂ and BiVO₄, respectively. This material is available free of charge via Internet <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: natda_we@yahoo.com (N.W.); junc@uow.edu.au (J.C.). Phone: +66-84-045-9424; +61 2 4221 3781. Fax: +66-53-892277; +61 2 4221 3781.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The National Metal and Materials Technology Center (MTEC), the National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Ministry of Science and Technology Grant (MT-B-53-CER-10-270-G); the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Materials Science Research Center; the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education (CHE) Grant (MRG5480255); Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST), The National Science and Technology Development Agency (NSTDA) for Miss K.P.; Department of Chemistry and Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University; University of Wollongong International-Linkage Grant (UIC 2010/2011), for financial support; Mr. Victor Lo for HRTEM images of the particles at the University of Sydney's Centre for Microscopy & Microanalysis.

■ REFERENCES

- (1) Liotta, L. F.; Gruttadauria, M.; Carlo, G. D.; Perrini, G.; Librando, V. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 588–606.
- (2) Magesh, G.; Viswanathan, B.; Viswanath, R. P.; Varadarajan, T. K. *Indian J. Chem.* **2009**, *48A*, 480–488.
- (3) Zhang, A.; Zhang, J. *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 1939–1942.
- (4) Song, S.; Xu, L.; He, Z.; Chen, J. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 5846–5853.
- (5) Chung, K.-H.; Park, D.-C. *Catal. Today* **1996**, *30*, 157–162.
- (6) Valente, J. S.; Tzomoantzi, F.; Prince, J. *Appl. Catal., B* **2011**, *102*, 276–285.
- (7) Li, H.; Liua, G.; Duana, X. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *115*, 9–13.
- (8) Hu, S.; Zhou, F.; Wang, L.; Zhang, J. *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 794–797.
- (9) Li, L.; Yan, B. *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, *355*, 776–779.
- (10) Liu, R.; Ye, H.; Xiong, X.; Liu, H. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *121*, 432–439.
- (11) Li, C.; Chen, R.; Zhang, X.; Shu, S.; Xiong, J.; Zheng, Y.; Dong, W. *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 1327–1330.
- (12) Chatchai, P.; Murakami, Y.; Kishioka, S.-Y.; Nosaka, A. Y.; Nosaka, Y. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1147–1152.
- (13) Jiang, H.-Q.; Endo, H.; Natori, H.; Nagai, M.; Kobayashi, K. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 700–706.
- (14) Ge, L. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *107*, 465–470.
- (15) Zhou, Y.; Vuille, K.; Heel, A.; Probst, B.; Kontic, R.; Patzke, G. *Appl. Catal., A* **2010**, *375*, 140–184.
- (16) Ge, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *282*, 62–66.
- (17) Gotić, M.; Musić, S.; Ivanda, M.; Šoufekand, M.; Popović, S. *J. Mol. Struct.* **2005**, *744–747*, 535–540.
- (18) Zhang, A.; Zhang, J.; Cui, N.; Tie, X.; An, Y.; Li, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *304*, 28–32.
- (19) Kostić, R.; Aškrabić, S.; Dohčević, Z.; Popović, Z. *V. Appl. Phys. A: Mater.* **2008**, *90*, 679–683.
- (20) Jiang, H.; Nagai, M.; Kobayashi, K. *J. Alloys Compd.* **2009**, *479*, 821–827.

Synthesis and Characterization of a Magnetically Separable CoFe₂O₄/TiO₂ Nanocomposite for the Photomineralization of Formic Acid

Paruchai Pongwan,¹ Burapat Inceesungvorn,² Sukon Phanichphant,³

Wiyong Kangwansupamonkon⁴ and Natda Wetchakun^{1,*},

¹Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

³Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

⁴National Nanotechnology Center, Thailand Science Park, Phahonyothin Road, Klong 1, Klong Luang, Phatumthani, 12120, Thailand

Corresponding Author

*E-mail: natda_we@yahoo.com; Phone: +66-84-045-9424; Fax.: +66-53-892271

Abstract

A CoFe₂O₄/TiO₂ nanocomposite was successfully synthesized by coupling the modified sol-gel with hydrothermal techniques. The obtained CoFe₂O₄/TiO₂ nanocomposite was characterized by X-ray diffraction for phase composition and crystallinity. TEM images revealed that the shape of the as prepared samples was almost spherical and the average particle sizes were found to be in the range of 5–35 nm. The saturation magnetization (M_s) of CoFe₂O₄/TiO₂ nanocomposite was determined to be 29.64 emu g⁻¹. Photocatalytic activity and cycle stability were studied by the photomineralization of formic acid under solar light irradiation.

Keywords: Cobalt ferrite; Nanocomposite; Titanium dioxide; Photocatalytic Activity

1. Introduction

Nowadays, environmental pollution has increased especially water pollution from industries. Heterogeneous photocatalysis has been widely used to completely mineralize various organic and inorganic substances which are known as environmental pollutants [1]. Titanium dioxide (TiO_2) is one of the most widely used for photocatalyst due to its nontoxicity, chemical inertness, long-term stability against photochemical corrosion and strong oxidizing power [2–3]. However, removing the small particles from large volumes of water involves further expense. Therefore, the attracted considerable attention has been focused on the application of magnetic separation technology to recover the particle and solve environmental problems [4–5].

Ferrites materials (MFe_2O_4 ; M is a divalent metal cation such as Ba, Co, Mg, Mn, Fe, Ni, and Zn) are magnetic materials with the cubic spinel structure, which have been extensively used in many applications such as biological and clinical fields, optoelectronic, microwave adsorption, and drug-loading materials due to their excellent thermal and chemical stability, and magnetic properties [6-7]. Cobalt ferrite (CoFe_2O_4) has been widely studied due to its high electromagnetic performance, excellent chemical stability, mechanical hardness and high cubic magnetocrystalline anisotropy [8–9]. By using coupled magnetic semiconductor photocatalyst, improved charge separation, thus enhanced photocatalytic activity due to high efficiency of the interfacial charge transfer can be obtained, and also easily separating the particles by an external magnetic field from water pollutant. Therefore, the aim of this research is to elucidate the photocatalytic efficiency of this $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite material with an expectation to obtain a promising solar-light driven catalyst. The coupled semiconductor photocatalyst was successfully synthesized by coupling the modified sol-gel with hydrothermal techniques and its photocatalytic performance was evaluated via photodmineralization of formic acid under solar light irradiation.

2. Experimental

2.1. Sample Preparation

A $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite was synthesized by coupling the modified sol-gel with hydrothermal techniques. Firstly, TiO_2 nanoparticles were synthesized by the modified sol-gel method. 20 ml titanium tetraisopropoxide (TTIP) was dissolved in 250 ml of 6 M of nitric acid solution and stirred until homogeneous solution. The mixture of TTIP and nitric acid solution was added into a cellophane membrane and suspended for 1 h in a mixed solution of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) 0.001 M and 20 ml of ammonia solution. After the completion of the dialysis process, the suspension was washed with deionized water by centrifugation at 5000 rpm for 10 min, and then dried the particles in an oven at 80°C for 24 h. Finally, the powder was calcined in a furnace at a temperature of 400°C for 3 h. Then, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite was prepared 1 to 1 in the mole ratio of CoFe_2O_4 to TiO_2 by hydrothermal method. Next, 0.1 M of cobalt nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) solution was prepared and mixed with 0.2 M of iron nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), then an appropriate amount of 6 M of sodium hydroxide (NaOH) was dropped into the mixed solution until the pH was adjusted to 7. TiO_2 nanoparticles as prepared above were added into the mixture solution. The mixture solution was stirred for 30 min and transferred into 250 ml of teflon-lined stainless steel autoclave. The autoclave was maintained at 150°C for 24 h and cooled down to room temperature after it finished hydrothermal processing. The resulting precipitate was washed and dried by the same procedure for synthesis of TiO_2 nanoparticles. Cobalt ferrite nanoparticles were also prepared by hydrothermal method as the same procedure described above.

2.2. Sample Characterization

Phase structure of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite was determined by X-ray diffraction analysis (XRD, Philips X' Pert MPD) with $\text{CuK}\alpha$ radiation. Morphology and particle size

were investigated by transmission electron microscopy (TEM, JEOL JEM-2010). The Brunauer Emmett and Teller (BET) adsorption-desorption of nitrogen gas for specific surface area determination at the temperature of liquid nitrogen was performed on autosorb-1MP-Quantachrome. The magnetic properties were investigated by a vibrating sample magnetometer (VSM, Lakeshore VSM 7404) at room temperature.

2.3. Photocatalytic Activity Studies

The suspension of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite (1 g/L) was prepared in deionized water. An impurity carbon burn-off step was firstly carried out by illuminating the photocatalyst suspension with a UVA lamp (Sylvania blacklight blue, 18 W) at ambient condition until CO_2 generation was not obtained. Before the illumination, the catalyst suspension containing formic acid equivalent to 500 microgram carbon ($\mu\text{g C}$) was circulated through the spiral photoreactor under the dark for 30 min to establish adsorption/desorption equilibrium. Photocatalytic reaction was then initiated by illuminating the suspension with a solar lamp (Philips TL-D lamp, 18 W). The amount of CO_2 generated by the mineralization of formic acid was determined via conductivity measurement. The photocatalytic activity of photocatalyst was analyzed through the rate of formic acid photomineralization. The stability of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ was studied in five cycling runs.

3. Results and discussion

3.1 XRD and BET Analysis

X-ray diffraction patterns of pure CoFe_2O_4 , pure TiO_2 , and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ were shown in Figure 1. The pure CoFe_2O_4 presented in cubic spinel structure (JCPDS no.22-1086) and the main diffraction peaks at 2θ of 35.44° and 62.59° were respectively indexed as (311) and (440) planes. While the pure TiO_2 presented in the mixed phased of anatase (JCPDS no.21-1272) and rutile (JCPDS no.21-1276) in tetragonal structure. The main diffraction peaks of anatase phase at 2θ of 25.28° and 48.05° were respectively indexed as

(101) and (200) planes, the main diffraction peaks of rutile phase at 2θ of 27.45° , 48.05° and 54.32° were respectively indexed as (110), (101) and (211). The XRD pattern of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite exhibited characteristic diffraction peaks of both CoFe_2O_4 and TiO_2 crystalline phases. The BET specific surface area of pure CoFe_2O_4 , pure TiO_2 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ were found to be 188.41, 87.5 and $162.51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively. The high specific surface area might affect the physical properties of the material which is important for influencing its photocatalytic behavior.

3.2 Morphology Characterization

The TEM images of all samples revealed an almost spherical shape with average particle size in the range of 5-35 nm as shown in Figure 2(a)-(c). Electron diffraction patterns of CoFe_2O_4 , TiO_2 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ shown as the insets of Figure 2(a)-(c) exhibited the brightness of polymorphic discrete ring of the crystalline particles suggesting a quite high degree of crystallinity in polycrystals. Figure 2(d) shows lattice fringes of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite. The distance between each lattice fringes were measured and identified as the crystal structure of anatase, rutile and cubic spinel due to the d -spacing of lattice plane from JCPDS file matches very well with the width of lattice fringe from TEM images. Consequently, the fringe widths of 0.253 nm and 0.161 nm can be used to confirm the dominance of (311) and (511) planes of cubic spinel structure, the fringe width of 0.218 nm and 0.189 nm confirmed the dominance of (111) and (200) planes of rutile and anatase structures, respectively.

3.3 Magnetic Properties and Separable Ability

Typical magnetization hysteresis loops were shown in Figure 3(a). The values of saturation magnetization (M_s) and coercivity (H_c) of CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ were found to be 32.58, 29.64 emu g^{-1} and 0.15, 0.05 kOe, respectively. It is difficult to see an obvious hysteresis loop at the full scale which is in agreement with nearly superparamagnetic

behavior. It has been reported that CoFe_2O_4 particles exhibited superparamagnetic behavior when the particle size is less than a critical value, generally less than 10 nm and the remanence values of CoFe_2O_4 nanocrystalline are usually low due to the small size on the order of a nanometer [10]. The different hysteresis loop of the as prepared samples might be due to several points such as the size, crystallinity, and arrangement of the particles [9, 11]. The magnetic activity of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite was evaluated in suspension solution as shown in Figure 3(b). This magnetic behavior of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite could separate easily compared to the traditional photocatalysts in suspension systems under external magnetic field.

3.4 Photocatalytic Activity Studies

The photocatalytic activities of all samples were evaluated by measuring the photomineralization of formic acid under solar light irradiation as shown in Figure 4(a). The variable concentrations (C/C_0) of formic acid were determined to fit well with Langmuir-Hinshelwood (LH) kinetics studies from CO_2 generation. As seen from Figure 4(a), pure TiO_2 provided the highest photocatalytic activity of 85% was obtained within 180 min of irradiation. However, the activity of the composite lower than pure TiO_2 but an advantages of magnetic composite could easily recovery and separate from water using an external magnetic field. Stability of photocatalytic formic acid mineralization was also investigated as shown in Figure 4(b). It was found that the composite catalyst exhibited a highly stable photocatalytic performance towards formic acid degradation since no significant loss in activity was observed. It only displayed less than 15% deactivation after 5 cycles.

4. Conclusions

$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite was synthesized by coupling the modified sol-gel with hydrothermal techniques in the mole ratio of 1:1. These synthesis methods demonstrated good reproducibility, improved ability to obtain uniform small particle sizes, and facilitated

the production of high purity products. The composite photocatalyst shows magnetic hysteresis loop and could be easily separated from the solution by an external magnetic field. Physical and magnetic properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite influenced photocatalytic performance, and shows significant promise as a magnetic photocatalyst for wastewater treatment.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from the Research, Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST), the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education (CHE) Grant (MRG5480255); the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Materials Science Research Center, Department of Chemistry and Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, the Graduate School, Chiang Mai University.

References

- [1] Cong JL, Wang JN, Bin W, Jian RG, and Zhang L: Direct formation of reusable $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ heterogeneous photocatalytic fibers via two-spinneret electrospinning. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2012; 12: 1-7.
- [2] Shuo W, Qianming G and Ji L: Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by carbon nanotube/ TiO_2 in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* 2009; 16: 205-208.
- [3] Yin H, Danzhen L, Yi Z, Wei C, Yunhui H, Yu S, Xianzhi F and Guangcan X: $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ nanocrystalline heterostructure: A wide spectrum responsive photocatalyst towards the highly efficient decomposition of gaseous benzene. *Appl. Catal. B. Environ.* 2011; 104: 30-60.
- [4] Liangzhun Y, Longzhang Z, Chao L, Min F, Guohua L and Xibin Y: Synthesis and photocatalytic property of porous TiO_2 microspheres. *Mater. Res. Bull.* 2008; 43: 806-810.

- [5] Youji L, Jun C, Jianben L, Mingyuan M, Wei C and Leiyong L: Activated carbon supported TiO₂-photocatalysis doped with Fe ions for continuous treatment of dye wastewater in a dynamic reactor. *J. Environ. Sci-China*. 2010; 22: 1290-1296.
- [6] Guin D, Baruwati B, Manorama SV: A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe₂O₄ (A=Fe, Ni, Zn): an efficient catalyst for selective oxidation of styrene. *J. Mol. Catal. A: Chem*. 2005; 242: 26-31.
- [7] Li Z, Lai X, Wang H, Mao D, Xing C and Wang D: General synthesis of homogeneous hollow core-shell ferrite microspheres, *J. Phys. Chem. C*. 2009; 113: 2792-2797.
- [8] Shun HX, Wei FJ, Long YL and Xin JL: Low-temperature auto-combustion synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowder. *Mater. Chem. Phys*. 2007; 106: 82-87.
- [9] Li CJ, Wang JN, Wang B, Gong JR and Zhang L: A novel magnetically separable TiO₂/CoFe₂O₄ nanofiber with high photocatalytic activity under UV–vis light. *Mater. Res. Bull*. 2012; 47: 333-337.
- [10] Guo P, Zhang G, Yu J, Li H, Zhao XS: Controlled synthesis, magnetic and photocatalytic properties of hollow spheres and colloidal nanocrystal clusters of manganese ferrite. *Colloid Surface A*. 2012; 395: 168-174.
- [11] Ao Y, Xu J, Zhang S, Fu D: Synthesis of a magnetically separable composite photocatalyst with high photocatalytic activity under sunlight. *J. Phys. Chem. Solids* 2012; 70: 1042-1047.

Figure captions

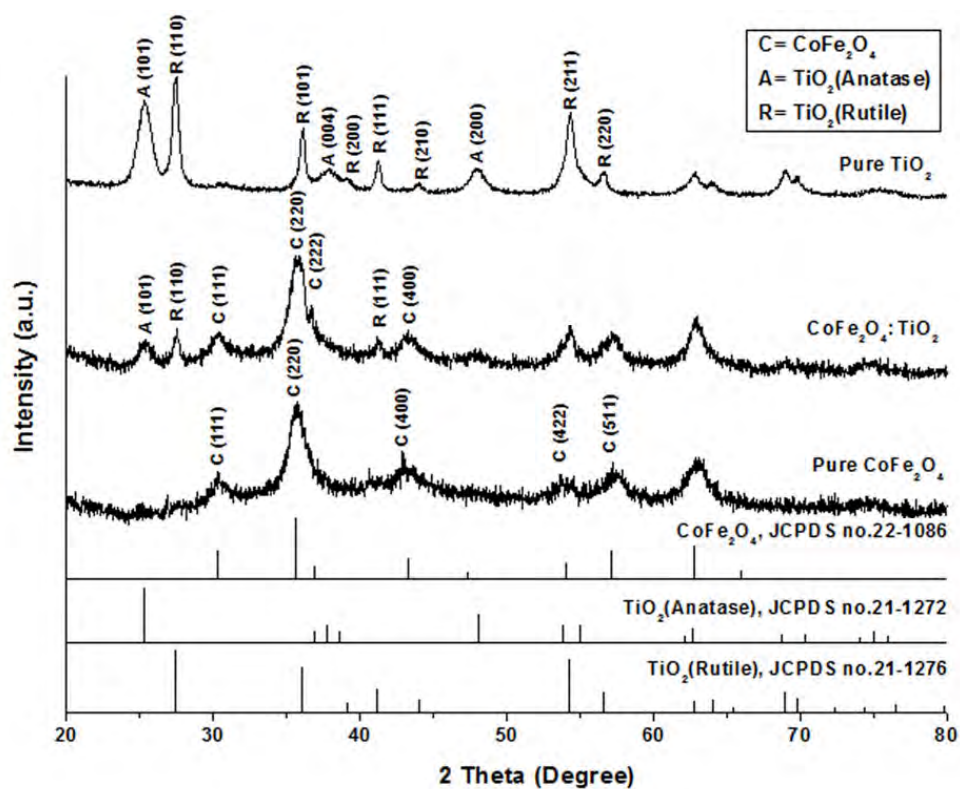
Figure 1. XRD patterns of pure CoFe_2O_4 , pure TiO_2 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Figure 2. TEM images and electron diffraction patterns of (a) pure CoFe_2O_4 (b) pure TiO_2 , (c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite, and (d) lattice fringe image of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite

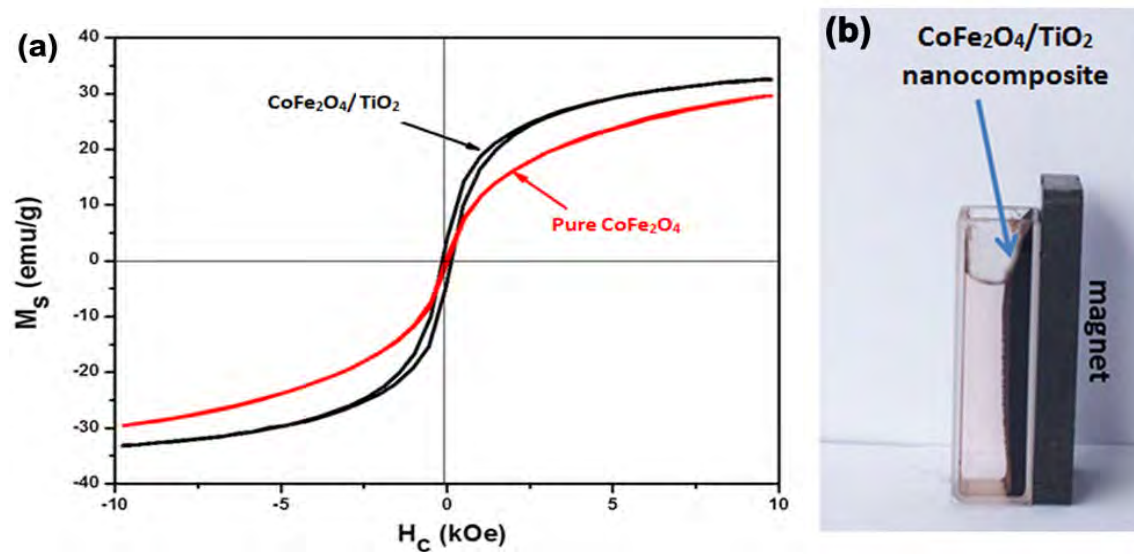
Figure 3. (a) Hysteresis loop of pure CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (b) the magnetic activity of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ dispersed in water subjected to the field imposed by the magnet on the right

Figure 4. (a) Comparison of photomineralization efficiency of formic acid using all photocatalysts and (b) cycling runs of photomineralization of formic acid using $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite

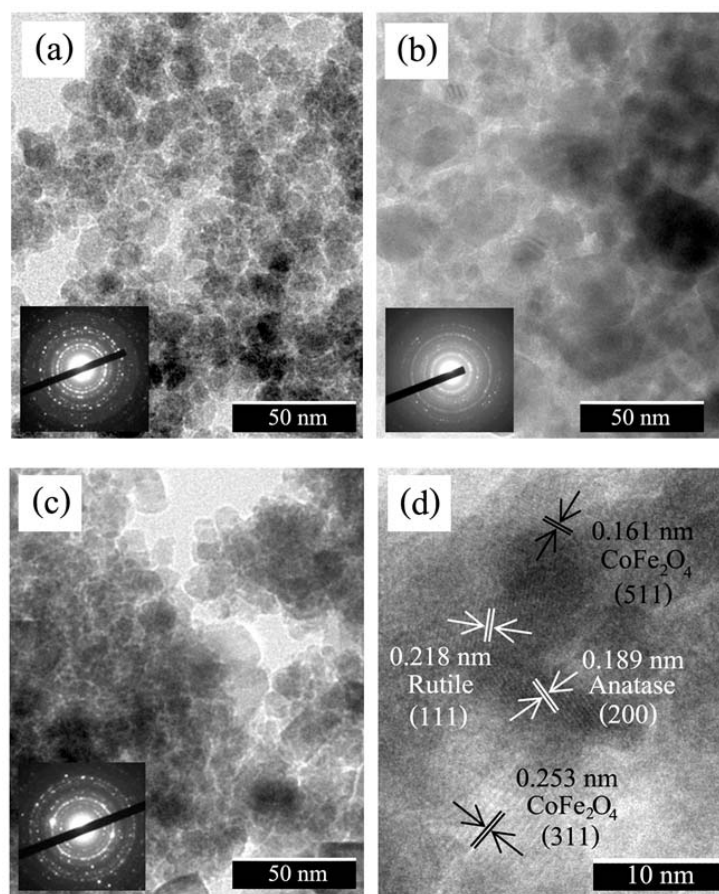
Pongwan et al., Figure 1.



Pongwan et al., Figure 2.



Pongwan et al., Figure 3.



Pongwan et al., Figure 4.

