



การศึกษาความเสถียรเชิงความร้อนของผลึกโลหะออกไซด์ขนาดนาโนเมตร

Study of Thermal Stability of nano-sized metal oxide crystal

โดย

สุพจน์  
วรากรณ์  
วงศ์

พัฒนาศรี  
ชนกุลรังสรรค์  
ปวีราจารย์

โครงการวิจัยเลขที่ 72G-CHEM-2548  
ทุนงบประมาณแผ่นดินปี 2548

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
กรุงเทพฯ  
เมษายน 2552

การศึกษาความเสถียรเชิงความร้อนของผลึกโลหะออกไซด์ขนาดนาโนเมตร

Study of Thermal Stability of nano-sized metal oxide crystal

โดย

สุพจน์	พัฒนาศรี	D.Eng. (Kyoto)
วราภรณ์	ชนกุลรังสรรค์	D.Eng. (Kyoto)
วงศ์	ปวีราจารย์	Ph.D. (Oregon State)

โครงการวิจัยเลขที่ 72G-CHEM-2548  
ทุนงบประมาณแผ่นดินปี 2548

สถาบันวิจัยปฏิบัติการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
กรุงเทพฯ  
เมษายน 2552

สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ.....	1
2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
3 ทฤษฎี.....	10
3.1 คุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน....	13
3.2 โครงสร้างภายในส่วนออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน.....	14
3.3 การเตรียมออกไซด์องค์ประกอบเดียว.....	14
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง .....	19
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	75
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	75
5.2 คำแนะนำสำหรับการศึกษาต่อในอนาคต.....	75
เอกสารอ้างอิง.....	76

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขหมู่  
เลขทะเบียน ๐14233  
วัน, เดือน, ปี 2 ก.ย. 52

## บทที่ 1

### บทนำ

ออกไซด์ของโลหะทรานซิชันเป็นวัสดุที่มีความสำคัญและมีประโยชน์ทางเทคโนโลยีมาก ตัวอย่างเช่น ในอุตสาหกรรมเคมี ออกไซด์เหล่านี้จะเป็นส่วนประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการเปลี่ยนสารไฮโดรคาร์บอนให้เป็นสารเคมีอื่นๆจำนวนมาก นอกจากนี้ ยังใช้ทำวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ในกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์อีกด้วย

ออกไซด์ของโลหะทรานซิชันที่ใช้ในงานด้านตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเทคโนโลยีที่มีความก้าวหน้าและมีความสำคัญทางเศรษฐกิจ ความทันสมัยของเครื่องมือและเทคนิคการทดลองได้ถูกนำมาใช้ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่มีระหว่างออกไซด์ของโลหะทรานซิชันและของไหลที่มีความซับซ้อนมากกว่าแต่ก่อน เพื่อที่จะเข้าใจกระบวนการที่มีความสำคัญ นอกจากการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นอีก กระบวนการทางเคมีที่มีการใช้ออกไซด์ของโลหะทรานซิชันแสดงในตารางที่ 1.1

ตาราง 1.1 ตัวอย่างของกระบวนการเคมีที่มีการใช้ออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน

กระบวนการ	ตัวอย่าง
Oxidative dehydrogenation	การผลิตฟอร์มัลดีไฮด์จากเมทานอลและบิวตะไดอินจากบิวทีน
Selective oxidation	การผลิตมาเลอิกแอนไฮไดรต์จากเบนซีนหรือบิวทีน
Selective ammoxidation	การผลิตอะคริโลไนไตรท์จากโพรเพน
Selective reduction	การรีดักชัน NO, selective hydrogenation ของ ketones ที่ไม่อิ่มตัว
Water-gas shift	การผลิตไฮโดรเจน

ในด้านตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับโครเมียมและโครเมียมออกไซด์ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) มีความว่องไวในปฏิกิริยาหลายชนิด เช่น พอลิเมอไรเซชัน (polymerization) [1], ดีไฮโดรจีเนชัน (dehydrogenation) และ ดีไฮโดรไซคลิเซชัน (dehydrocyclization) [2-7] และ selective catalytic reduction ของ  $\text{NO}_x$  ด้วยแอมโมเนีย [8] โครเมียมออกไซด์เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในปฏิกิริยาการเผาไหม้ให้เปลี่ยนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ นอกจากนี้ ชั้นผิวของโครเมียมออกไซด์ที่เป็นอัลลอยด์ยังเป็นสิ่งที่ทำให้มีความต้านทานต่อการสึกกร่อนที่อุณหภูมิสูง [9] โครเมียมออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นผงยังใช้ในการเตรียม plasma-sprayed wear-resistant coatings ในวัตถุดิบที่นำมาทำสิ่งทอในอุตสาหกรรมเคมี [10]

การสังเคราะห์  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ขนาดนาโนเมตรสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การตกตะกอน [11] กระบวนการ mechanochemical และให้ความร้อนภายหลัง [12] การออกซิเดชันโครเมียมในออกซิเจน [13] วิธีโซล-เจล [10,14] และ วิธี sonochemical [16]

กระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์โลหะออกไซด์มีจำนวนมาก สามารถเตรียมในรูปของผลึกเชิงเดี่ยว หรืออสัณฐาน [17] เป้าหมายเพื่อให้ได้พื้นที่ผิวมากเพื่อพัฒนาวิธีการผลิต ดังนั้น วัสดุที่มีโครงสร้างนาโนเมตรเป็นที่ได้รับความสนใจ เพราะมีคุณสมบัติแตกต่างจากวัสดุทั่วไป

วัสดุที่เรียกว่า "nanostructured" จะมีขนาดเฉลี่ยต่ำกว่า 100 นาโนเมตร คุณสมบัติทางเคมีหรือทางกายภาพของวัสดุนี้ได้รับความสนใจจากนักวิจัยในด้านตัวเร่งปฏิกิริยา กิ่งตัวนำไฟฟ้า และเซรามิก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เรียกว่า nanostructured ไม่เพียงมีพื้นที่ผิวสูง แต่ยังคงคาดว่ามีส่วนช่วยในการปรับปรุง catalytic activity และ selectivity การพัฒนาวิธีการสังเคราะห์สำหรับการผลิตวัสดุที่มีขนาดนาโนเมตรกำลังได้รับความสนใจอย่างมากในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาเท่าๆกับการใช้ประโยชน์ในด้านอื่น



ในกระบวนการสังเคราะห์ส่วนใหญ่ อัลคอกไซด์จะถูกไฮโดรไลต์ในสารละลายแอลกอฮอล์ ได้โลหะออกไซด์สัณฐานที่มีพื้นที่ผิวสูง อย่างไรก็ตาม พื้นที่ผิวจะลดลงอย่างมากเมื่อมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงซึ่งทำให้ออกไซด์เริ่มเปลี่ยนเป็นผลึก เมื่อเร็วๆ นี้ Inoue และคณะได้ศึกษาปฏิกิริยาความร้อนของโลหะอัลคอกไซด์ในไกลคอลหรือตัวกลางอินทรีย์ และการทดลองสามารถทำได้โดยไม่ยุ่งยาก เช่น การทำให้สารตั้งต้นบริสุทธิ์ หรือการบรรจุในบรรยากาศที่มีความเฉื่อย

ในงานวิจัยนี้ ผลึกเชิงเดี่ยวของโครเมียมออกไซด์และออกไซด์ของโลหะทรานซิชันสามารถเตรียมโดยปฏิกิริยาทางความร้อนในตัวทำละลายอินทรีย์ เรียกวิธีนี้ว่า ไกลโคเทอร์มอล การศึกษาความเสถียรทางความร้อนของโครเมียมออกไซด์และออกไซด์ของโลหะทรานซิชันชนิดอื่นในคาบแรกของตารางธาตุ ที่มีขนาดผลึกต่างกันแสดงด้วยความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการให้ความร้อนและขนาดผลึก จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ

1. เพื่อศึกษาผลของขนาดผลึกต่อความเสถียรทางความร้อนของโครเมียมออกไซด์และออกไซด์ของโลหะทรานซิชันที่มีขนาดนาโนเมตรในคาบแรกของตารางธาตุ
2. เพื่อได้วิธีในการสังเคราะห์ผลึกโครเมียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตร ที่มีพื้นที่ผิวสูง

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เมื่อไม่นานมานี้ ได้มีการให้ความสนใจในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีที่ดี ที่ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติทางการเร่งปฏิกิริยาที่ดี ออกไซด์ของโลหะทรานซิชันจึงมีบทบาทสำคัญในด้านการเร่งปฏิกิริยา

ได้มีการศึกษาอย่างมากเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมออกไซด์ [1-7] ตัวรองรับที่ใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมออกไซด์อย่างกว้างขวางมี  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  และ  $ZrO_2$  โครเมียมออกไซด์ที่ใช้งานในด้านการเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในปฏิกิริยาของสารประกอบอัลเคน เป็นที่ยอมรับว่าโครเมียมออกไซด์มีสปีชีส์ที่เหมาะสมสำหรับระบบนี้ การศึกษาส่วนใหญ่ได้เน้นไปที่พฤติกรรมสปีชีส์ของโครเมียมบนผิวของตัวรองรับ การศึกษาส่วนอื่นๆเกี่ยวข้องกับการเตรียมโครเมียมออกไซด์ M.Chatterjee [10] สังเคราะห์โครเมียมออกไซด์ที่มีรูปร่าง microspheres ด้วยวิธีโซล-เจล เตรียมโซลด้วยเทคนิคการสกัดตัวทำละลาย ขั้นตอนการทำให้ microspheres แห้งด้วยการให้ความร้อนที่  $200-1300^{\circ}C$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิต่างๆกัน เกิดเจลขึ้นและการตกผลึกโครเมียมออกไซด์เริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ  $400^{\circ}C$  และเกิดผลึกอย่างสมบูรณ์ที่  $1300^{\circ}C$  หลังจากการให้ความร้อนที่  $1300^{\circ}C$  ได้ผงที่มีลักษณะทรงกลมที่มีช่วงขนาดอนุภาคเฉลี่ย 3-10 ไมโครเมตร

A. E. Gash และคณะ [14] ได้รายงานวิธีการสังเคราะห์ออกไซด์ของโลหะทรานซิชันโดยใช้เกลืออนินทรีย์ โครเมียม(III) เป็นสารตั้งต้นแทนโลหะอัลคอกไซด์ โดยใช้ฮิพอกไซด์เป็นตัวทำให้เกิดเจลสำหรับวิธีการสังเคราะห์แบบโซล-เจล การสังเคราะห์เบื้องต้นศึกษาวิธีที่ใช้ในการเตรียม monolithic aerogels ของโลหะทรานซิชันตัวอื่นและกลุ่มโลหะออกไซด์ รวมทั้งสภาวะออกซิเดชันของไอออนโลหะที่ใช้เป็นสารตั้งต้น  $\geq 3+$

Kirchnerova [15] ได้เตรียมอะลูมินาและ chromia cryogel-based catalyst คำว่า " Cryogel " มาจากการใช้กระบวนการทำให้แห้งด้วยความเย็นในขั้นตอนการทำให้เจลแห้งในวิธี aerogel method วิธีนี้มีประโยชน์หลายด้านคือ สารตั้งต้นและตัวทำละลายมีราคาต่ำ แต่รูปร่างของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีนี้เป็นอสังฐานที่มีพื้นที่ผิวต่ำ

Arul Dhas และคณะ [16] ศึกษาการเตรียมโครเมียมออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์โดยใช้การแผ่คลื่นอุลตราซาวด์ ซึ่งเรียกวิธีนี้ว่า sonochemical โดยใช้  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ละลายในน้ำกลั่น ได้สารละลายอิมิตัวแล้วถูกแผ่คลื่นอุลตราซาวด์ที่มีความเข้มสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็งที่ได้มากจากการล้างด้วยน้ำร้อนและเอทานอล แล้วทำให้แห้งในสุญญากาศ โครเมียมออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่ได้จากวิธีนี้เป็นอสังฐาน เมื่อถูกให้ความร้อน โครเมียมออกไซด์จะตกผลึกที่อุณหภูมิประมาณ  $627\text{ }^{\circ}\text{C}$  ส่วนแมงกานีสออกไซด์ตกผลึกที่อุณหภูมิประมาณ  $527\text{ }^{\circ}\text{C}$  ขนาดอนุภาคของโครเมียมออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เป็นอสังฐานสามารถตรวจวัดด้วย Transmission Electron Microscope (TEM) มีค่า 200 นาโนเมตร และ 50 นาโนเมตร ตามลำดับ และยังสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวและความหนาแน่นได้ 64 นาโนเมตร และ 53 นาโนเมตร ตามลำดับ

วิธีอื่นที่ใช้สังเคราะห์โครเมียมออกไซด์ เช่น กระบวนการ mechanochemical [12] Tsuzuki ได้สังเคราะห์โครเมียมออกไซด์ที่มีอนุภาคเล็กขนาดนาโนเมตรโดยนำ  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  มาทำการบดเชิงกลได้โครเมียมออกไซด์ที่เป็นอสังฐาน

จากการศึกษาข้างต้น มีหลายวิธีใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมออกไซด์และโลหะออกไซด์ชนิดอื่น แต่ขนาดอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีนี้มีขนาดใหญ่ วิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นอีกวิธีหนึ่งที่มีการประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุเซรามิกกันอย่างกว้างขวาง [18-19] Inoue และคณะ



ได้พัฒนาวิธีการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ในตัวกลางอินทรีย์ วิธีเหล่านี้มีประโยชน์ ได้ผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยอนุภาคผลึกขนาดไมโครเมตร และมีความเสถียรทางความร้อนสูง

Inoue และคณะ [20] ได้รายงานเกี่ยวกับปฏิกิริยาทางความร้อนของ gibbsite ในเอทิลีนไกลคอลที่อุณหภูมิ 250 °C เกิด boehmite ขึ้น ซึ่งสารอินทรีย์ที่แทรกตัวอยู่เกิดพันธะโคเวเลนต์ระหว่างโครงสร้างผิวของ boehmite และพบว่า  $\chi$ -alumina ที่ผลึกมีขนาดไมโครเมตรเกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง กระบวนการสังเคราะห์ที่กล่าวข้างต้น ใช้ไกลคอล (ตัวทำละลายอินทรีย์) แทนน้ำในระบบที่มีวิธีแตกต่างจากวิธีทั่วไป วิธีนี้เรียกว่า วิธีไกลโคเทอร์มอล

Inoue และคณะ [21] เมื่อ gibbsite อยู่ในไกลคอลที่ 300 °C จะเกิดอนุพันธ์ของไกลคอลได้ boehmite เกิดขึ้น gibbsite ที่ได้จากทางการค้าจะถูกนำไปแขวนลอยใน 1,4-butanediol และนำไปไว้ใน autoclave ที่มีปริมาตร 300 มิลลิลิตร ต่อมาให้ความร้อนจนอุณหภูมิถึง 300 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 2.5 °C/min เมื่อตรวจวัดคุณลักษณะด้วย X-ray diffraction พบว่าผลิตภัณฑ์ประกอบด้วย  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และผลึก boehmite จากรูป TEM พบว่าแต่ละอนุภาคของ  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นผลึกเชิงเดี่ยวที่มีรูปร่างผลึกเป็น hexagonal plate เขาจึงเสนอว่า ผลึกของ  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีขนาดไมโครเมตร สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาไกลโคเทอร์มอลของ gibbsite

นอกจากนี้ Inoue และคณะ [22] ยังพบอีกว่า อะลูมินัมอัลคอกไซด์ที่เกิดปฏิกิริยาไกลโคเทอร์มอลนี้ในตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีความเฉื่อย เช่น โทลูอีน เบนซีน จะได้ผลิตภัณฑ์วัตถุประสงค์ของ  $\chi$ -alumina ที่ประกอบด้วยอนุภาคขนาด 4 ถึง 20 นาโนเมตร โดย  $\chi$ -alumina มีความเสถียรและยังคงมีพื้นที่ผิวสูงกว่า 100 m<sup>2</sup>/g จนกระทั่งเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็น  $\alpha$ -alumina ที่อุณหภูมิ 1150 °C พวกเขาจึงได้ประยุกต์วิธีนี้ในการสังเคราะห์เซอร์โคเนียมไดออกไซด์และการสลายตัวของเซอร์โคเนียมอัลคอกไซด์ ในตัวทำละลายอินทรีย์ได้เฟสเตรกอโนล ซึ่งมีพื้นที่ผิวสูงและมี

ความเสถียรทางความร้อนสูงพอสมควร อย่างไรก็ตาม เซอร์โคเนียม นอมอล – อัลคอกไซด์ ซึ่งเกิดการสลายตัวในไกลคอลที่ 300 °C แต่ไม่สลายตัวในตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีความเจือ [23]

Inoue และคณะ [23] ได้ทำการสังเคราะห์เซอร์โคเนียมไดออกไซด์โดยวิธีไฮโดรไลซิสของเซอร์โคเนียม อัลคอกไซด์ โดยเซอร์โคเนียม นอมอล – บิวทอกไซด์ ถูกนำไปแขวนลอยในโหลอื่น มีการเติมโหลอื่นลงในช่องว่าง 30 มิลลิลิตร และให้ความร้อนที่ 200-300 °C ให้อุณหภูมิคงที่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อปล่อยให้ autoclave เย็นลงแล้ว เติมน้ำกลั่น 30 มิลลิลิตรลงไป ให้ความร้อนอีกครั้งที่ 250-300 °C และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่ได้มีเฟสมอนอคลินิกที่มีผลึกขนาดนาโนเมตร (5.8 นาโนเมตร) ซึ่งมีความเสถียรทางความร้อนสูง และยังคงมีพื้นที่ผิวสูง 162 และ 72 m<sup>2</sup>/g หลังจากให้ความร้อนที่ 500 °C และ 900 °C การใช้โหลอื่นที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 °C ทำให้ไม่มีเฟสเตตระกอนอลเกิดขึ้น

Inoue และคณะ [24] พบว่าผลึกออกไซด์สองชนิดที่มีขนาดไมโครเมตรเกิดขึ้นได้โดยตรงเมื่อมีการให้ความร้อนกับสารผสมของอัลคอกไซด์สองชนิด อะซิติกอะซิโตน และ/หรือ อะซีเตต ใน 1,4-butanediol ที่อุณหภูมิต่ำๆสูงขึ้นเรื่อยๆภายใต้ความดันที่เพิ่มขึ้นของไกลคอล (ปฏิกิริยาไกลโคเทอร์มอล) ตัวอย่างของ gadolinium gallium garnets (GGG) โดยปฏิกิริยาของการผสมกันของ gallium acetylacetonate กับ gadolinium acetate ปฏิกิริยานี้ได้ถูกนำไปใช้กับสารผสมของ aluminium isopropoxide (AIP) และ yttrium acetate พบว่าเกิดผลึกของ yttrium aluminium garnet (YAG) ขึ้นภายใต้สภาวะเดียวกัน จากการตรวจสอบไม่พบเฟสอื่น yttrium aluminium garnet ที่ไม่ได้ถูกให้ความร้อนมีพื้นที่ผิวสูง (107 m<sup>2</sup>/g) หลังจากการให้ความร้อนที่ 1000 °C และ 1300 °C ทำให้พื้นที่ผิวลดลงเหลือ 44 m<sup>2</sup>/g และ 10 m<sup>2</sup>/g ตามลำดับ อนุภาคที่มีลักษณะเกือบเป็นทรงกลมของ yttrium aluminium garnet เกิดการรวมตัวกันและมีการกระจาย

ตัวของขนาดในช่วงแคบ ด้วยขนาดเฉลี่ยประมาณ 30 นาโนเมตร การใช้เอทิลีนไกลคอลแทนที่ 1,4-butanediol ในระบบการสังเคราะห์ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นอสัณฐาน[25]

Kominami และคณะ [26] ได้สังเคราะห์ผลึกไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ที่มีขนาดไมโครเมตร ขึ้น โดยการสลายตัวของไทเทเนียม (IV) อัลคอกไซด์ในตัวทำละลายอินทรีย์ได้เฟสแอนาเทสไทเทเนียม-เทิร์ท-บิวทอกไซด์ (TTB) ถูกนำไปละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ในหลอดทดลอง มีการเติมตัวทำละลาย 30 มิลลิลิตร ลงในช่องว่างระหว่าง autoclave กับหลอดทดลอง ให้ความร้อนกับ autoclave จนอุณหภูมิสูงถึง 300 °C ขนาดผลึกของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีขนาด 9 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวมากกว่า 100 m<sup>2</sup>/g พบว่า Primary และ Secondary alkoxides ไม่เกิดการสลายตัวในสภาวะเดียวกัน แสดงว่า ความเสถียรทางความร้อนของพันธะ C-O ในอัลคอกไซด์เป็นปัจจัยที่มีความสำคัญต่อการสลายตัวของอัลคอกไซด์ ผลิตภัณฑ์ยังคงมีพื้นที่ผิวสูงหลังจากการให้ความร้อนที่ 550 °C ผลิตภัณฑ์มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของกรดอะซิติกด้วยแสงในสารละลายที่ถูกอัดด้วยอากาศ เพราะว่ามีความเป็นผลึกและมีพื้นที่ผิวสูง

Kominami และคณะ [27] ทำการสังเคราะห์ไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ขนาดนาโนเมตรได้เฟสแอนาเทส โดยการไฮโดรไลซิสไทเทเนียม (IV) อัลคอกไซด์ นำ ไทเทเนียม นอมอล-บิวทอกไซด์ ไปละลายในโทลูอีน เทสส่วนผสมของน้ำกับโทลูอีนลงในช่องว่างระหว่างผนังของ autoclave กับหลอดทดลอง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น น้ำจะละลายเข้ากับโทลูอีนที่อุณหภูมิสูง (150-300 °C) การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยามีผลต่อขนาดผลึกของผลิตภัณฑ์ ในวิธีนี้ การเปลี่ยนแปลงเฟสไปเป็นรูไทล์สูงขึ้นและความเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้น ตัวอย่างของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 °C มีพื้นที่ผิว 54 m<sup>2</sup>/g และเริ่มเปลี่ยนเฟสเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิประมาณ 1000 °C



หลายงานวิจัยที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น เกี่ยวกับวิธีการสังเคราะห์โลหะออกไซด์และโลหะออกไซด์ผสมสองชนิดในตัวทำละลายอินทรีย์ ผลลัพท์ที่ได้จากวิธีนี้มีพื้นที่ผิวและความเสถียรทางความร้อนสูง วิธีนี้จึงอาจเป็นทางเลือกใหม่ในการเตรียมโลหะออกไซด์ขนาดไมโครเมตรและนาโนเมตร



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



### 3.1 คุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน

ความเข้าใจในด้านการเร่งปฏิกิริยาต้องการความเข้าใจด้านพื้นผิวทางเคมีด้วย ซึ่งเกี่ยวข้องกับ การเกิดพันธะและปฏิกิริยาของตัวดูดซับกับผิว และอิทธิพลของผิวต่อการเกิดพันธะและปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับ ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการที่จะเข้าใจถึงความสามารถที่จะใช้ในการตรวจสอบลักษณะทางเคมีและทางกายภาพของพื้นผิว เมื่อเรารู้ ได้มีความก้าวหน้าในการทำความเข้าใจกับผิวของโลหะ ซึ่งมีความแตกต่างทางเคมีระหว่างออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน และโลหะที่มีลักษณะเช่นเดียวกัน ตาราง 3.1 แสดงคุณสมบัติที่มีความสำคัญในเคมีพื้นผิวของออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน

#### ตาราง 3.1 คุณสมบัติที่สำคัญในเคมีพื้นผิวของออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน

---

การมีไอออนบวกและไอออนลบในอัตราส่วนทางเคมีและมีการกำหนดความสัมพันธ์ทางโครงสร้าง

ความเป็นไปได้ของพันธะโคเวเลนต์และไอออนิกระหว่างไอออนบวกและไอออนลบ

การมีสนามไฟฟ้าที่แรงกับพื้นผิวเนื่องจากธรรมชาติของปริมาณประจุของแลตติซไอออนิก

การมีพื้นผิวที่มีความเป็นกรดและเบส

การมีตำแหน่งว่างของไอออนบวกและไอออนลบ

ความสามารถของไอออนบวกที่จะทำให้เกิดการออกซิเดชันและการรีดักชัน

การเคลื่อนที่ของแลตติซออกซิเจนสูงและความเป็นไปได้ว่าแลตติซออกซิเจนเป็นสารตั้งต้นใน

ปฏิกิริยา

---

### 3.1.1 โครเมียมออกไซด์

โครเมียม (เลขอะตอม 24) อยู่ในหมู่ VI B ของตารางธาตุ ประโยชน์ของสารประกอบโครเมียมในเมทัลลี โดยเฉพาะสีเหลืองของ  $PbCrO_4$  ส่วนใหญ่ใช้เป็นธาตุอัลลอยด์ ในสารประกอบบางครั้งอาจมีเลขออกซิเดชันจาก  $-2$  ถึง  $+6$

สภาวะของเลขออกซิเดชันและรูปร่างทางเรขาคณิตสรุปอยู่ในตาราง 3.2

ตาราง 3.2 สภาวะของเลขออกซิเดชันและรูปร่างทางเรขาคณิตของโครเมียม

สภาวะของเลขออกซิเดชัน	เลขโคออดิเนชัน	รูปร่างทางเรขาคณิต	ตัวอย่าง
Cr(-II)	-	-	$Na_2[Cr(CO)_5]$
Cr(-I)	6	ออกตะฮีดรอล	$Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$
Cr(0)	6	ออกตะฮีดรอล	$Cr(CO)_6$
Cr(I)	6	ออกตะฮีดรอล	$[Cr(C_6H_5)_2]$
Cr(II)	4	เตตระฮีดรอล	$CrCl_2(CH_3CN)_2$
	6	ออกตะฮีดรอล	$CrCl_2$
Cr(III)	4	เตตระฮีดรอล	$CrCl_4$
	6	ออกตะฮีดรอล	$Cr_2O_3$
Cr(IV)	4	เตตระฮีดรอล	$Ba_2CrO_4$
	6	ออกตะฮีดรอล	$CrO_2$
Cr(V)	4	เตตระฮีดรอล	$CrO_4^{3-}$
	6	ออกตะฮีดรอล	$[CrOCl_5]$

ตาราง 3.2(ต่อ) สภาวะของเลขออกซิเดชันและรูปร่างทางเรขาคณิตของโครเมียม

สภาวะของเลขออกซิเดชัน	เลขโคออดิเนชัน	รูปร่างทางเรขาคณิต	ตัวอย่าง
Cr(VI)	8	โตะเตตระฮีดรอล	$\text{CrO}_8^{3-}$
	4	เตตระฮีดรอล	$\text{CrO}_3$
			$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$

โครเมียม (III) ออกไซด์ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) มีโครงสร้างรวมโตะเตตระฮีดรอลของ  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### 3.1.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ )

ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับความสนใจในการเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ เช่น Pt และ Pd เพราะพบว่ามีแรงกระทำระหว่างออกไซด์และโลหะสูง ในทางตรงกันข้าม ไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเป็นกรดสูง เมื่อรวมกับ  $\text{SO}_4^{2-}$  จำนวนเล็กน้อย นอกจากนี้ ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในการเร่งปฏิกิริยาดัดด้วยแสงอีกด้วย

### 3.1.3 แมงกานีสออกไซด์ ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )

แมงกานีสออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในปฏิกิริยาออกซิเดชันและเป็นวัสดุอิเล็กโทรดที่มีว่องไวสำหรับเซลล์แห้งด้วย อาจเนื่องมาจาก ความว่องไวในการออกซิเดชันสูง จึงได้มีการศึกษาคุณสมบัติความเป็นกรด-เบสและด้านการเร่งปฏิกิริยาของแมงกานีสออกไซด์ มีการกล่าวว่ามีประสิทธิภาพในการไฮเดรชันไนโตรให้เป็นเอไมด์ สามารถเตรียมแมงกานีสออกไซด์ได้หลายวิธี เช่น การออกซิเดชันทางไฟฟ้าเคมี ไฮโดรไลซิส และการสลายตัวของเกลือแมงกานีส

### 3.1.4 เหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

$\alpha$ - และ  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  และ  $\text{FeO}$  เป็นออกไซด์รูปเต็ของเหล็ก ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือดีไฮโดรจีเนชัน เป็นออกไซด์เดี่ยวที่ถูกเติมด้วยอัลคาไลน์ หรือเป็นออกไซด์ผสม ตัวอย่างเช่น ดีไฮโดรจีเนชันของเอทิลเบนซีน แอมโมซิเดชันของโพรพิลีน ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ) และ ดีไฮโดรจีเนชันของเมทานอล ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ )

### 3.1.5 นิกเกิลออกไซด์ ( $\text{NiO}$ )

นิกเกิลออกไซด์มีความว่องไวทางการเร่งปฏิกิริยาสูง การผสมนิกเกิลออกไซด์กับของแข็งที่มีความเป็นกรด เช่น  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ทำให้มีว่องไวในปฏิกิริยาไดเมอไรเซชันของโอเลฟิน ได้มีการเสนอว่า ตำแหน่งที่มีความว่องไวเกิดจากการรวมตัวกันของนิกเกิลที่มีวาเลนซ์ต่ำกับตำแหน่งที่มีความเป็นกรด

### 3.1.6 ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ )

ซิงค์ออกไซด์มีการเชื่อมต่อกับไอออนออกไซด์สี่ไอออน ซิงค์ออกไซด์ใช้ในการผลิต  $\text{H}_2$  และ  $\text{CO}_2$  จากกรดฟอร์มิก จากค่าการเลือกเกิดนี้แสดงว่าซิงค์ออกไซด์เป็นของแข็งที่มีความเป็นเบส ความเป็นกรดและความเป็นเบสเพิ่มขึ้นเมื่อซิงค์ออกไซด์ถูกผสมกับออกไซด์ชนิดอื่น  $\text{ZnO-TiO}_2$  มีความว่องไวสำหรับปฏิกิริยาไฮเดรชันของเอทิลีน ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ที่มีการผสมกันระหว่าง  $\text{ZnO}$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเบสดีสำหรับปฏิกิริยาเมทิลเลชันโดยเมทานอลของฟีนอลไปเป็น 2,6-xyleneol



### 3.2 โครงสร้างภายในส่วนใหญ่ของออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน

มีการยกเว้นออกไซด์เชิงซ้อนที่มีความผิดปกติของสารประกอบที่มีหลายองค์ประกอบและออกไซด์ที่มีความเสถียรเฉพาะที่อุณหภูมิและความดันสูง โครงสร้างภายในของออกไซด์ของโลหะทรานซิชันส่วนใหญ่สามารถตรวจสอบได้โดยใช้ความแตกต่างทางโครงสร้างผลึก ซึ่งมีความสัมพันธ์กับตำแหน่งในตารางธาตุหรืออัตราส่วนทางเคมี บางทีอาจเป็นเพราะว่ารัศมีไอออนิกของโลหะทรานซิชันเล็กกว่าของ  $O^{2-}$  ดังนั้น ไอออนของออกซิเจนจึงมีการจัดเรียงตัวแบบ close-packed โดยที่ไอออนของโลหะที่เล็กกว่าจะอยู่ในตำแหน่งของออกตระฮีดรอลและเตตระฮีดรอลไฮลระหว่างไอออนของออกซิเจน

การศึกษาออกไซด์ที่เป็นวัสดุในการเร่งปฏิกิริยานั้นเกี่ยวกับการจัดโครงสร้างของ corundum, rocksalt, perovskite, spinel, rutile และ layer structure โครงสร้างเหล่านี้ได้รายงานสำหรับออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีธรรมดาภายใต้สภาวะไม่รุนแรง

### 3.3 การเตรียมออกไซด์องค์ประกอบเดียว

ออกไซด์องค์ประกอบเดียวอาจเตรียมโดยการออกซิเดชันโลหะด้วยความร้อน โดยทั่วไปโลหะจะอยู่ในรูปแบบที่มีพื้นที่ผิวต่ำ เช่น เป็นแผ่น ผงหยาบๆ กลไกการออกซิเดชันมีความช้าเพราะการแพร่ของโลหะและไอออนของออกซิเจนเป็นสิ่งสำคัญ ดังนั้น จึงมีการใช้อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้อัตราเร็วที่ต้องการ เป็นผลให้พื้นที่ผิวของออกไซด์มีค่าต่ำ

การปฏิบัติที่จะทำให้ได้พื้นที่ผิวสูงเป็นสิ่งที่จะต้องระมัดระวัง ออกไซด์ถูกเตรียมโดยการสลายตัวของสารตั้งต้นที่ประกอบด้วยไอออนของโลหะที่ต้องการในอากาศหรือออกซิเจน

โดยทั่วไป การสลายตัวของสารตั้งต้นจะทำที่อุณหภูมิต่ำเพื่อลดการ sintering ของออกไซด์ ซึ่งเป็นสาเหตุให้มีพื้นที่ผิวต่ำ

### 3.3.1 ผลของวิธีการเตรียม

#### 3.3.1.1 เฟสของผลึก

วิธีการเตรียมที่ให้ผลแตกต่างด้านเฟสผลึกของออกไซด์ ตัวอย่างหนึ่งที่มีความสนใจในอุตสาหกรรมคือ การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ รูปแบบผลึกที่มีอยู่จริงมีอยู่ 3 แบบด้วยกัน คือ รูไทล์ แอนาเทส และบรูไคต์

สารประกอบไทเทเนียมไม่ละลายในน้ำ ไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์สามารถเตรียมโดยวิธีไฮโดรไลซิสของเกลือไทเทเนียมหรือไทเทเนียมอัลคอกไซด์ ได้ของแข็งไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีน้ำปนอยู่ ตามด้วยการให้ความร้อนในอากาศเพื่อกำจัดน้ำออก รูไทล์เป็นรูปแบบที่พบได้มาก มีแอนาเทสปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อย แอนาเทสเกิดขึ้นได้โดยการไฮโดรไลซิสของไทเทเนียมเฮไลด์ที่อุณหภูมิประมาณ  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

เฟสที่ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มอลของเจลเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่เป็นอสัณฐาน ขึ้นอยู่กับการมีเกลือชนิดอื่นอยู่ในส่วนผสม เฟสมอนอคลินิกจะเกิดขึ้นเมื่อมีการใช้ KF หรือ NaOH เท่านั้น ในขณะที่เฟสผลึกจะเกิดขึ้นเมื่อใช้ LiCl, KBr หรือไม่มีเกลือ

#### 3.3.1.2 รูปร่างของผลึกออกไซด์

วิธีการเตรียมเป็นสิ่งที่กำหนดรูปร่างของผลิตภัณฑ์สุดท้าย โดยทั่วไป ที่อุณหภูมิสูงกว่าการให้ความร้อน ผลึกจะมีความหยาบและความเป็นผลึกมากกว่า ตัวอย่างของการเตรียมที่ให้รูปร่างแตกต่างกันอธิบายดังต่อไปนี้

ซิงค์ออกไซด์ในตัวอย่างแรก ถ้าเตรียมซิงค์ออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงโดยการเผาไหม้ของซิงค์ในบรรยากาศออกซิเดชัน จะได้ตัวอย่างผลึก 3 มิติที่มีพื้นที่ผิวต่ำ Electron microscopy

แสดงว่าผลึกมีขนาดยาว 700 nm และกว้าง 300 nm การโตของผลึกขนาดเล็กจาก vapor transport วัดแนวขวางเฮกซะโกนอลยาวประมาณ 0.1 cm และ เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.001 cm. ผงเตรียมได้จากตกตะกอน  $ZnCO_3$  จากสารละลายไนเตรตกับโซเดียมคาร์บอเนตโดยการล้างและทำให้เป็นออกไซด์โดย calcine ให้ได้มีพื้นที่ผิวสูงประมาณ  $36 \text{ m}^2/\text{g}$  ออกไซด์ที่อยู่ในเฮกซะโกนอลประมาณ 15 nm

Haematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  คืออีกตัวอย่างหนึ่ง ที่มีรายงานว่ามีการกระจายตัวขึ้นอยู่กับวิธีการตกตะกอน และอุณหภูมิของออกซิเจนที่ใช้ในการให้ความร้อน การตกตะกอนที่ค่าความเป็นกรดต่างสูงจากสารละลายเฟอร์ริกไนเตรตทำให้เกิดการก่อตัวเป็น goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) ที่ปริมาณน้อยกว่า haematite จะอยู่ในรูป haematite ที่ค่าความเป็นกรดต่างต่ำ

โครเมียมออกไซด์เตรียมได้หลายวิธี คุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของโครเมียมออกไซด์แตกต่างกันขึ้นอยู่กับกระบวนการเตรียม

### 3.3.2 วิธีการเตรียมอื่น Various preparation method

#### 3.3.2.1 วิธีการตกตะกอน

วิธีการตกตะกอนรวมถึงการโตของผลึกแตกต่างกันตามแต่ละตัวทำละลาย วิธีนี้เป็นการนำสารละลายมาทำให้กลายเป็น supersaturation เช่นการเปลี่ยนอุณหภูมิ ความเข้มข้นของเกลือ ค่าความเป็นกรดต่าง ตัวทำละลายหนึ่งตัวอาจทำให้เกิดผลึกหนึ่งแบบ เช่นผลึกของเกลือใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย

สามารถผลิตที่มีขนาดอนุภาคและรูปร่างที่หลากหลายขึ้นอยู่กับสภาวะการทำปฏิกิริยานอกจากนั้นอนุภาคสามารถเกิดการรวมตัวจากอนุภาคขั้นต้นได้

ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมออกไซด์สามารถเตรียมได้โดยวิธีการตกตะกอนเจลโครเมียมไฮดรอกไซด์โดยเติม ammonia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ลงในสารละลายโครเมียมไนเตรต ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) โดย



ควบคุมอัตราการเติม รูปร่างของวัสดุถูกหาได้โดยเติมสารละลายแอมโมเนีย เช่น เติมน้ำ 150 ml ของสารละลายแอมโมเนีย 1 M เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ใน สารละลายโครเมียมไนเตรด 0.71 mol/l ผลที่ได้คือตกตะกอนเจลโครเมียมไฮดรอกไซด์สีขาวเข้ม เมื่อเติมอย่างรวดเร็วภายใน 30 นาที ได้สีเขียวใส ละลายเจลที่ได้ไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนผ่านไฮโดรเจนที่ 380 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

### 3.3.2.2 วิธีโซลเจล

โซลเจล มีพื้นฐานมาจากปฏิกิริยา inorganic polymerization เมื่อคอลลอยด์กระจายตัว อยู่มันสามารถทำให้เกิดความหนืดสูง เช่นเรียกมวลว่าเจล เซรามิกสามารถเตรียมได้จากเจล มีสองสารตั้งต้นที่นิยมใช้โดยทั่วไปคือสารละลายของเกลืออนินทรีย์หรือ alkoxide ในสารละลายอินทรีย์

สำหรับวิธีนี้ กระบวนการเตรียมของโครเมียมออกไซด์แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน

- 1) เตรียมโซล Cr(III) โดยไฮโดรไลซิสของสารละลายคลอไรด์กับสารละลายอินทรีย์เอมีน ตามด้วยการเกิด extraction ของ กรดไฮโดรคลอริก (HCl)
- 2) การก่อตัวของเจล microspheres เกิดโดยการหยดอิมัลชันของโซลและปรับให้เป็นกลา

### 3.3.2.3 วิธีไฮโดรเทอร์มอล

วิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีการใช้ประโยชน์จากน้ำภายใต้ความดันและอุณหภูมิ เหนือจุดเดือดทั่วไป ตามที่สารละลายบางตัวหรือทุกตัวละลายในน้ำภายใต้ความดันและปฏิกิริยาที่สามารถเกิดได้ ภายใต้สภาวะนี้ปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นได้เมื่อไม่มีน้ำโดยเกิดที่อุณหภูมิสูง วิธีนี้เหมาะสำหรับการสังเคราะห์ในเฟสที่ไม่เสถียรที่ความร้อน เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับการโตของผลึกเดี่ยว โดยมีการจัดเรียงตัวในอุณหภูมิที่เหมาะสมในหลอดทำปฏิกิริยา การสลายตัวของวัสดุเริ่มต้นอาจเกิดที่ความร้อนสุดท้ายและตกตะกอนอีกครั้งเมื่อเย็นลง



ปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลประสบความสำเร็จในการทำในหลอดปิด ความสัมพันธ์ของ ความดันและอุณหภูมิของน้ำที่มีปริมาตรคงที่สำคัญมาก อุณหภูมิวิกฤติของน้ำคือ  $374^{\circ}\text{C}$  ที่ อุณหภูมิต่ำกว่า  $374^{\circ}\text{C}$  ของไหลสองเฟสคือของเหลวและไอน้ำสามารถอยู่ร่วมกันได้ ที่อุณหภูมิสูงกว่ามีของไหลเฟสเดียว

การออกแบบเครื่องมือไฮโดรเทอร์มอลพื้นฐานคือใช้หลอดโดยทั่วไปใช้เหล็ก เป็นระบบปิด โดยมีการนำฝาครอบทองแดงมาปิด

สำหรับการโตของผลึกเดี่ยวโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลการเติมธาตุลงไปมีความจำเป็นมาก ธาตุที่ถูกผสมในสารละลายจะเป็นตัวให้เกิดผลึก โดยทั่วไปสามารถทำงานโดยการเติมสารละลาย ตัวอื่นลงไปแทนโดยไม่ต้องใช้น้ำก็ได้ เช่น การละลายของควอทในน้ำที่  $400^{\circ}\text{C}$  และ 2 kbar น้อยมากที่จะพบการตกผลึกอีกครั้งของควอทในอุณหภูมิบรรยากาศภายในช่วงเวลาหนึ่ง การใช้สภาวะดังนี้ จะพบผลึกขนาดกิโลกรัม : ควอทและ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1.0 M ทั้งไว้ที่  $400^{\circ}\text{C}$  และ 1.7 kBar ที่อุณหภูมินี้ควอทละลาย

#### 3.3.2.4 วิธีไกลโคลเทอร์มอล

วิธีไกลโคลเทอร์มอลถูกพัฒนามาเพื่อสังเคราะห์โลหะออกไซด์โดยใช้สารละลายไกลคอลล เช่น 1,4-butanediol แทนน้ำในวิธีไฮโดรเทอร์มอล การใช้ไกลคอลลแทนที่น้ำในกระบวนการสังเคราะห์ วิธีนี้เกิดการเปลี่ยนรูปร่าง ผลึกมีความเสถียรน้อยไม่แข็งแรง

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในบทนี้แบ่งออกเป็นสองส่วน

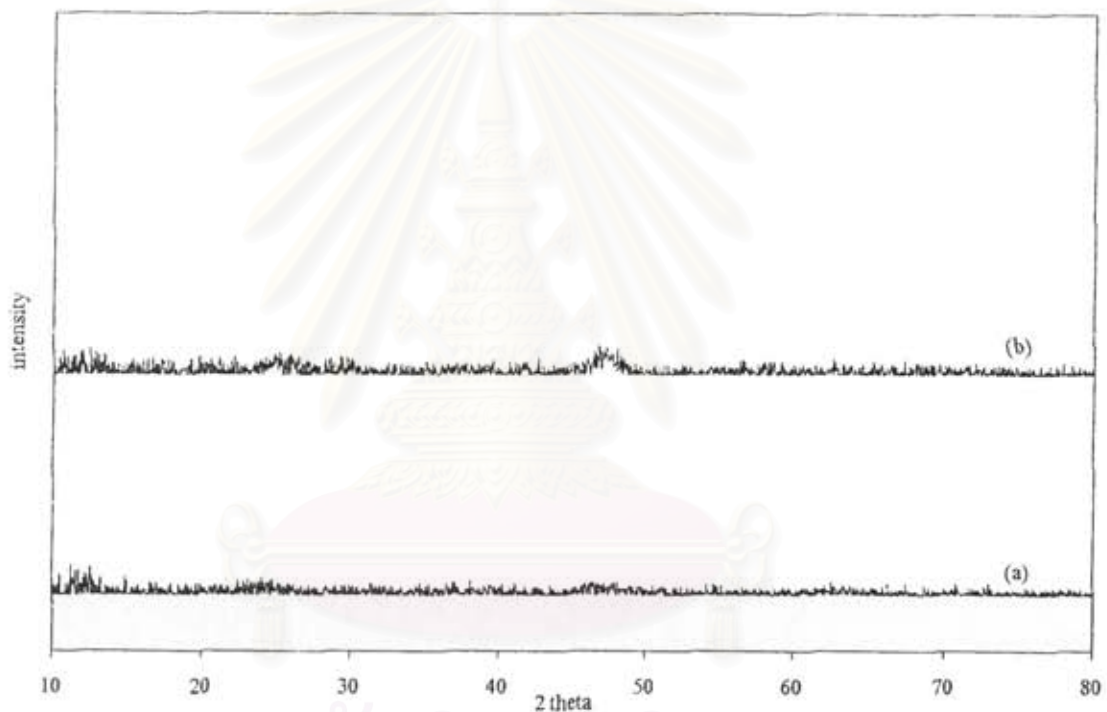
ส่วนที่ 1 ผลการเตรียมและวิเคราะห์คุณลักษณะของแต่ละออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน

ส่วนที่ 2 อภิปรายในส่วนค่าความเสถียรทางความร้อนของโลหะออกไซด์

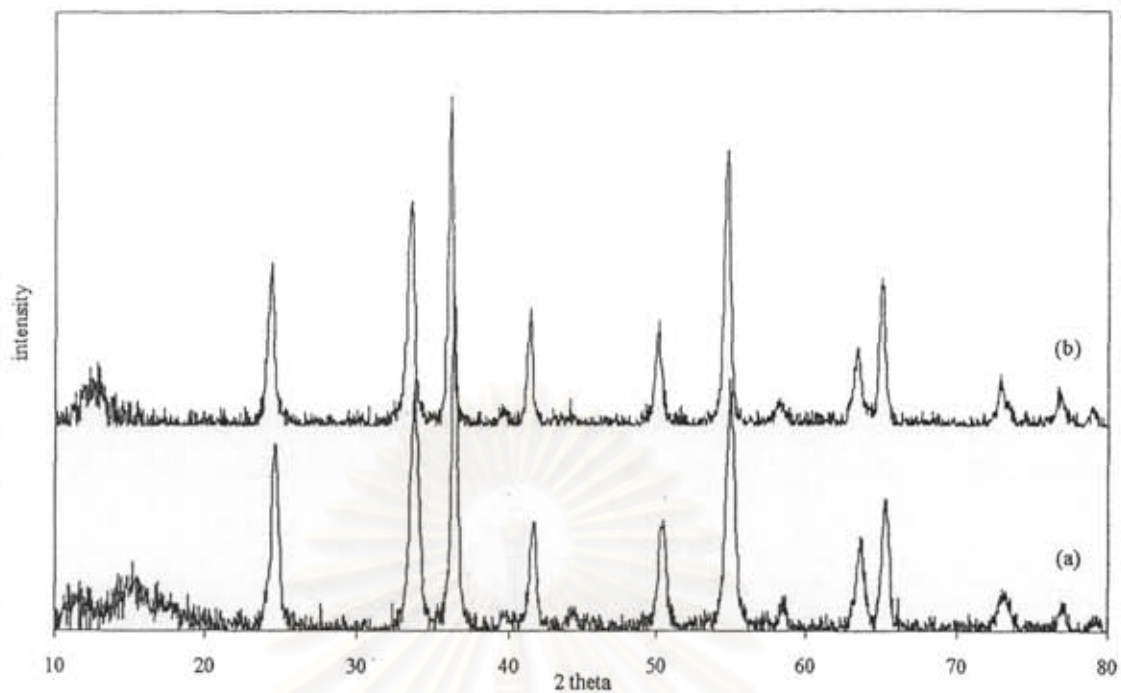
#### 4.1 การเตรียมโครเมียมออกไซด์บริสุทธิ์

สังเคราะห์โครเมียมออกไซด์ใน 1,4-butanediol ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน ( $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  แสดงดังรูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ทั้งสองแสดงโครงสร้างอสังฐาน รูปที่ 4.6(a) และ รูปที่ 4.7(a) แสดงรูป TEM ของอสังฐานที่สังเคราะห์ที่  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ตามลำดับ วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ด้วย thermogravimetric analysis (TGA) ใช้อัตราการให้ความร้อน  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ที่อุณหภูมิห้องจนถึง  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  จากกราฟ TGA ในรูปที่ 4.3 พบว่าน้ำหนักเปลี่ยนอย่างชัดเจนระหว่างขั้นตอนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ดังนั้น การให้ความร้อนผลิตภัณฑ์ทั้งสองที่อุณหภูมิ  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  เมื่อนำไปวิเคราะห์คุณลักษณะด้วย XRD รูปแบบ XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.2 แสดงขนาดผลึกของโครเมียมออกไซด์ที่เกิดขึ้น ขนาดผลึกซึ่งคำนวณจากกราฟ XRD สำหรับผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  คือ  $16.2$  และ  $25.0\text{ nm}$  ตามลำดับ ขนาดผลึกที่คำนวณได้จากรูป TEM สอดคล้องกับผลในข้างต้น แสดงให้เห็นว่าอนุภาคชั้นแรกแต่ละอันที่แสดงในรูป TEM เป็นผลึกเดี่ยว

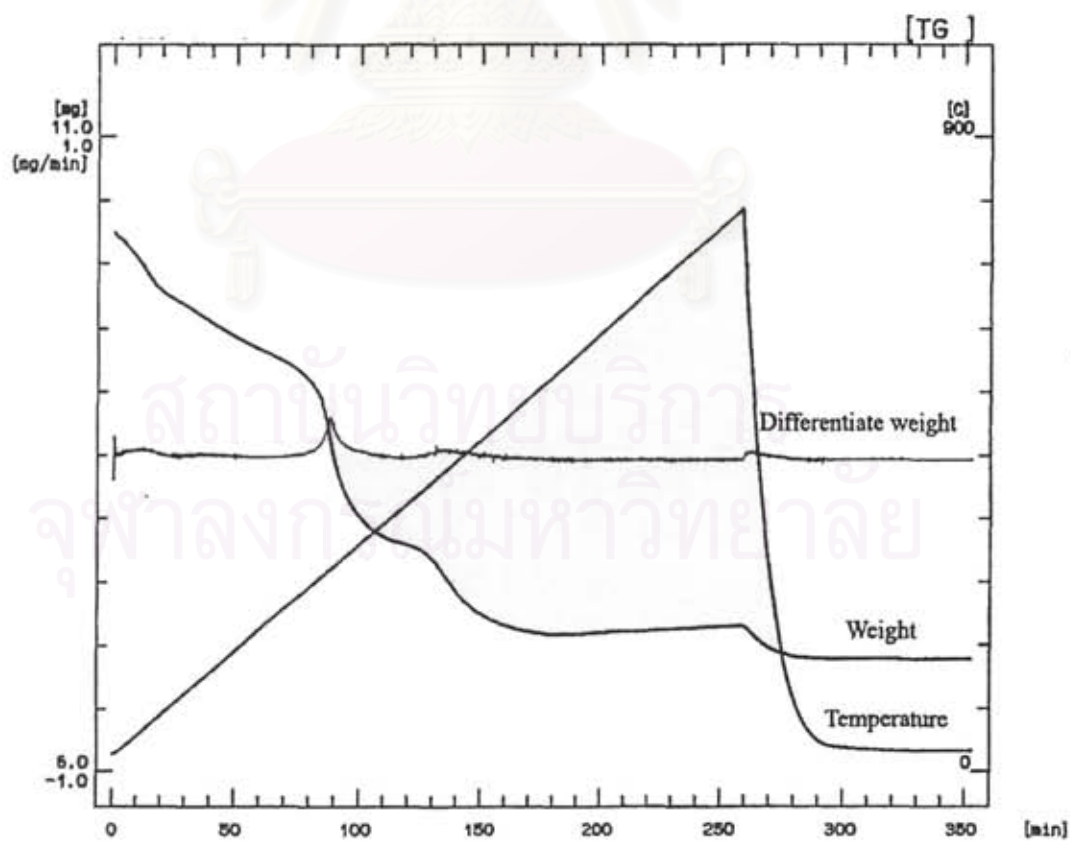
โครเมียมออกไซด์ทั้งสองอันที่ถูกให้ความร้อน ที่ 350 °C แล้วถูกนำไปให้ความร้อนอีกครั้งที่ 500- 20 900°C รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดหลังจากให้ความร้อนแล้ว ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.4 และ 4.5 หลังจากให้ความร้อน ที่ 350 °C ซึ่งกราฟแหลมมากขึ้น รูปที่ 4.6 และ 4.7 แสดงรูป TEM ของโครเมียม ออกไซด์ก่อนและหลังให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน พื้นที่ผิวและขนาดผลึกของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาอื่นแสดงในตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ (a) 250 °C และ (b) 300 °C

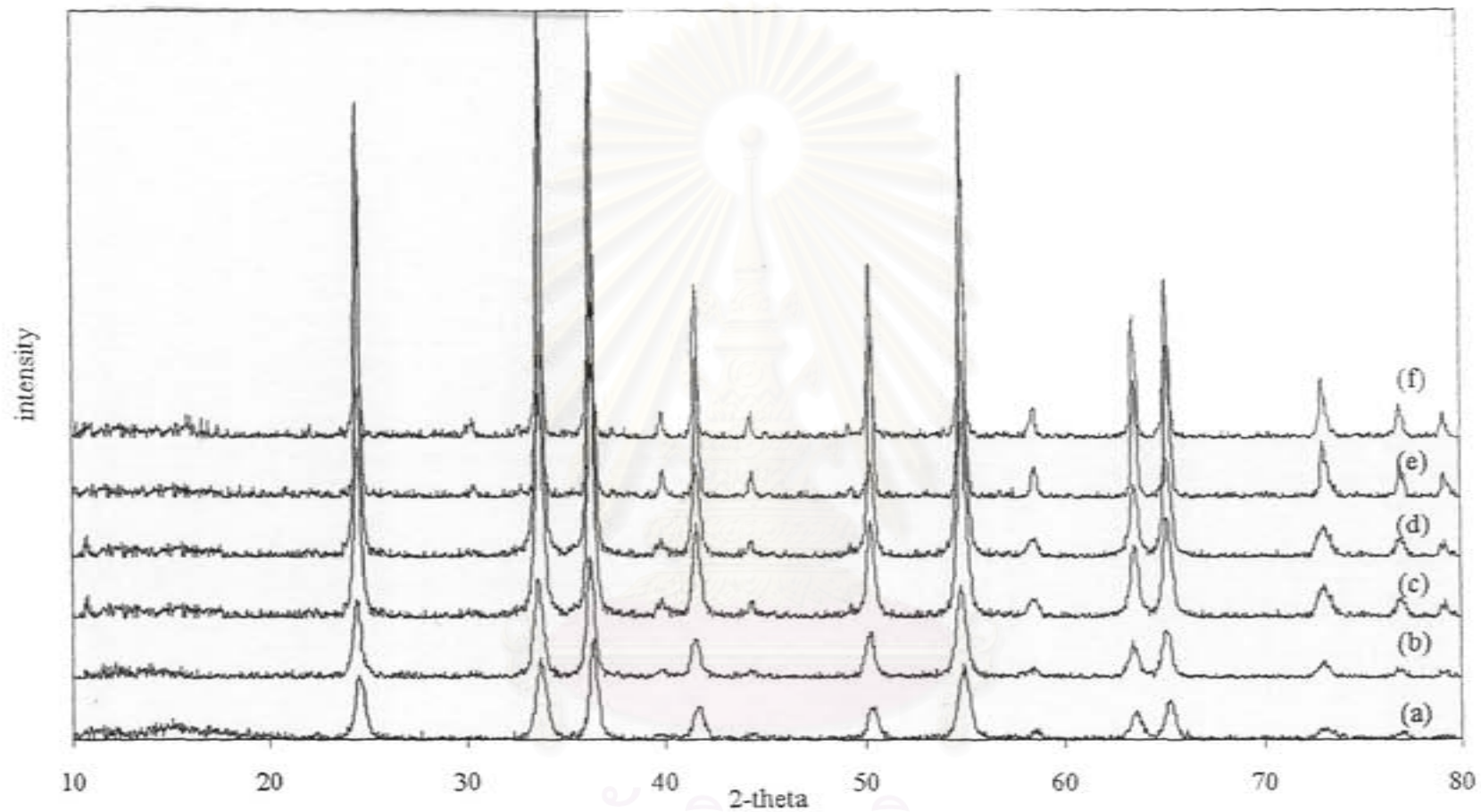


รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของไครเมียมออกไซด์หลังจาก ให้ความร้อน ที่ 350 °C ของผลิตภัณฑ์  
ที่สังเคราะห์ที่ (a) 250 °C และ (b) 300 °C

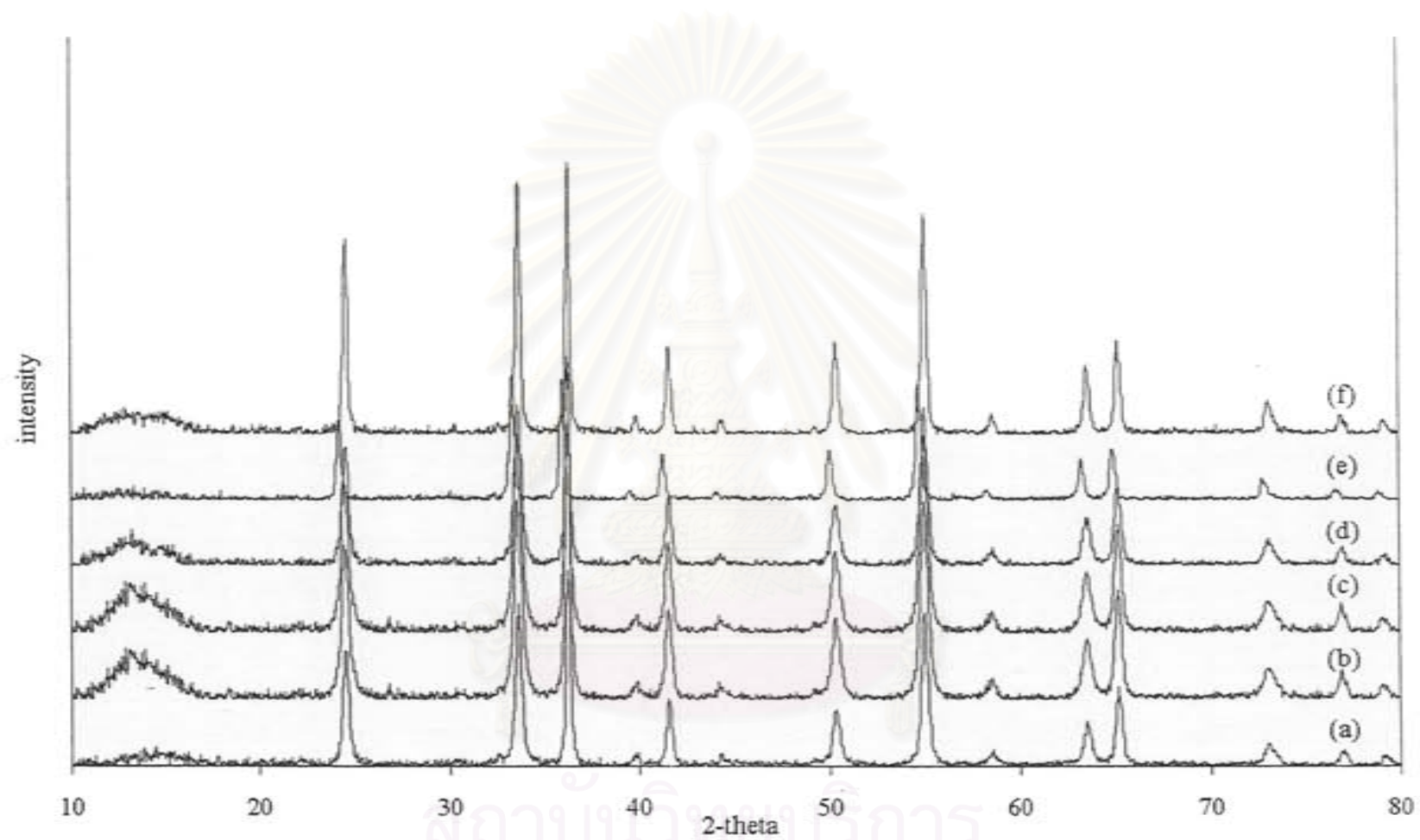


รูปที่ 4.3 TGA thermogram ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C





รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของโครเมียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C หลังจากให้ความร้อนที่ (a) 350 °C (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C (e) 800 °C และ (f) 900 °C



รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของโครเมียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C หลังจากให้ความร้อนที่ (a) 350 °C (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C (e) 800 °C และ (f) 900 °C

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวและขนาดผลึกของโคโรเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์และถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน

อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา, °C	อุณหภูมิในการให้ความร้อน, °C	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$d^{\text{b}}$ (nm)
250	350	57.3	16.2(17.1) <sup>c</sup>
	500	42.7	19.1
	600	37.5	32.4
	700	28.9	48.2
	800	10.6	61.3
	900	5.1	70.7
300	350	42.9	25.0(24.8) <sup>c</sup>
	500	40.5	29.8
	600	37.3	33.3
	700	28.7	39.2
	800	19.2	51.2
	900	8.3	57.4

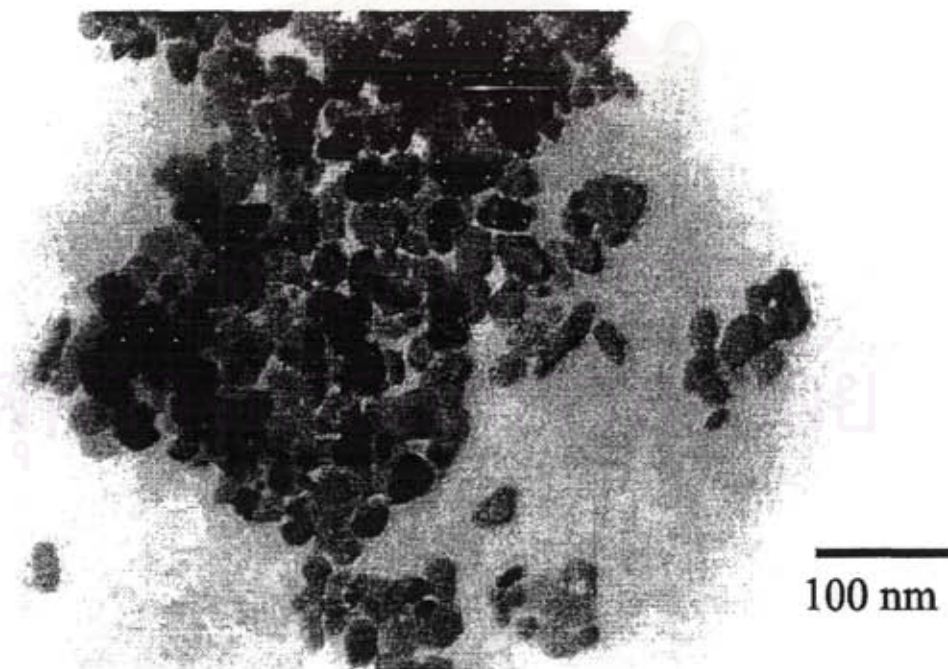
<sup>a</sup>พื้นที่ผิว BET

<sup>b</sup>ขนาดผลึกจากเส้นกราฟโดยใช้สมการ Scherrer equation.

<sup>c</sup>ขนาดผลึกจากรูป TEM

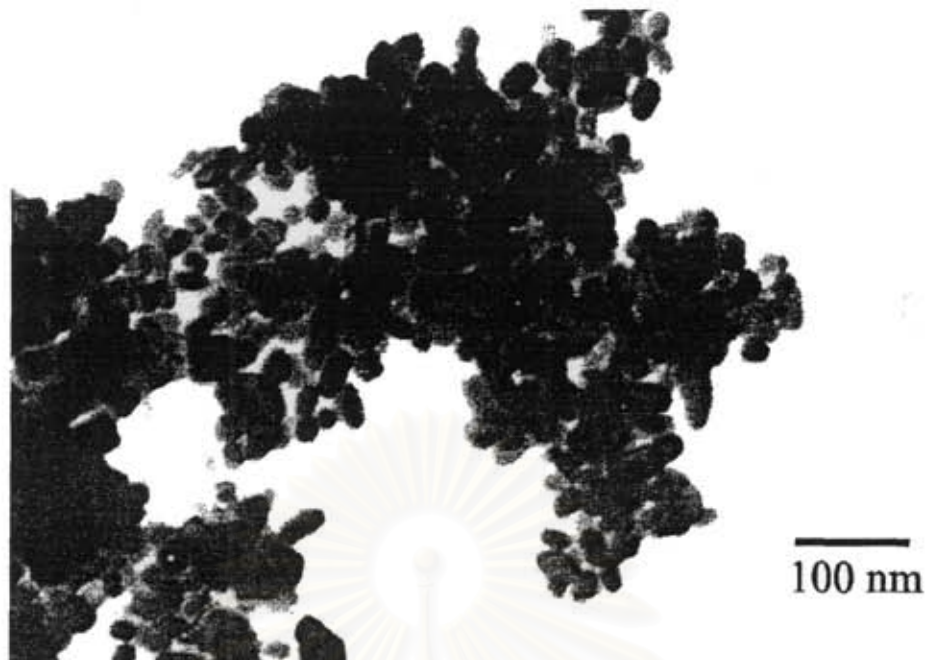


รูปที่ 4.6 (a) รูป TEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C



รูปที่ 4.6 (b) รูป TEM ของโครเมียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C หลังให้ความร้อนที่ 350 °C





รูปที่ 4.6 (c) รูป TEM ของโครเมียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C หลังให้ความร้อนที่ 600 °C

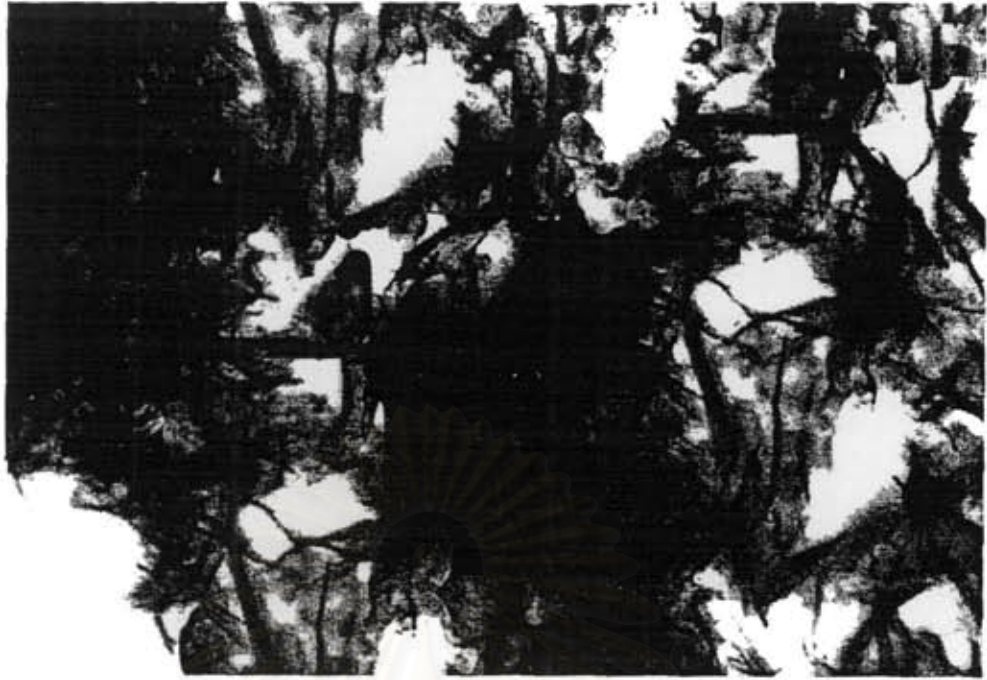


รูปที่ 4.6 (d) รูป TEM ของโครเมียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C หลังให้ความร้อนที่ 800 °C

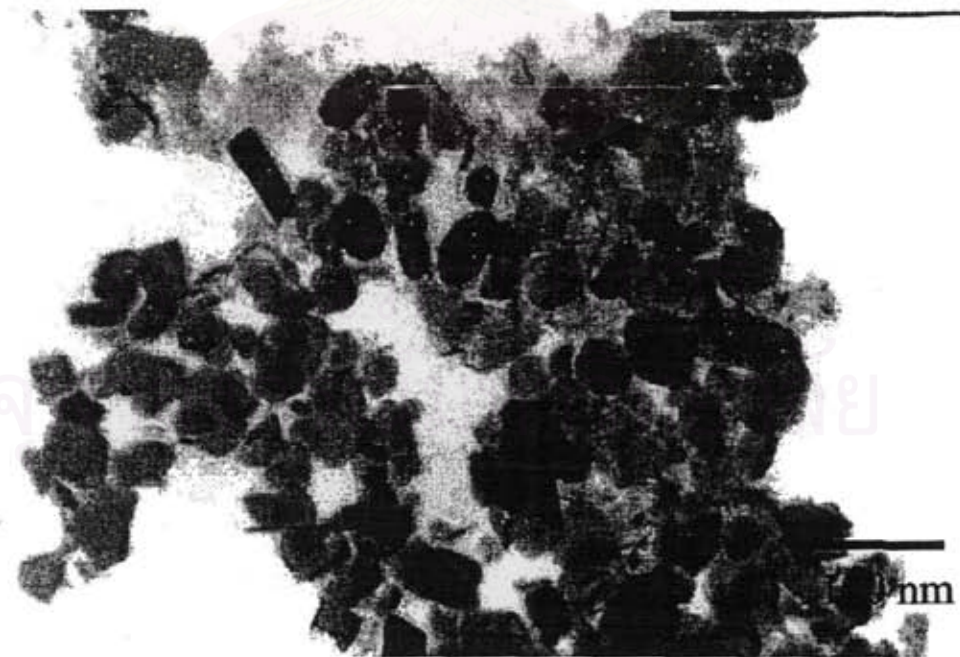


รูปที่ 4.6 (e) รูป TEM ของโครเมียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C หลังให้ความร้อนที่ 900 °C

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

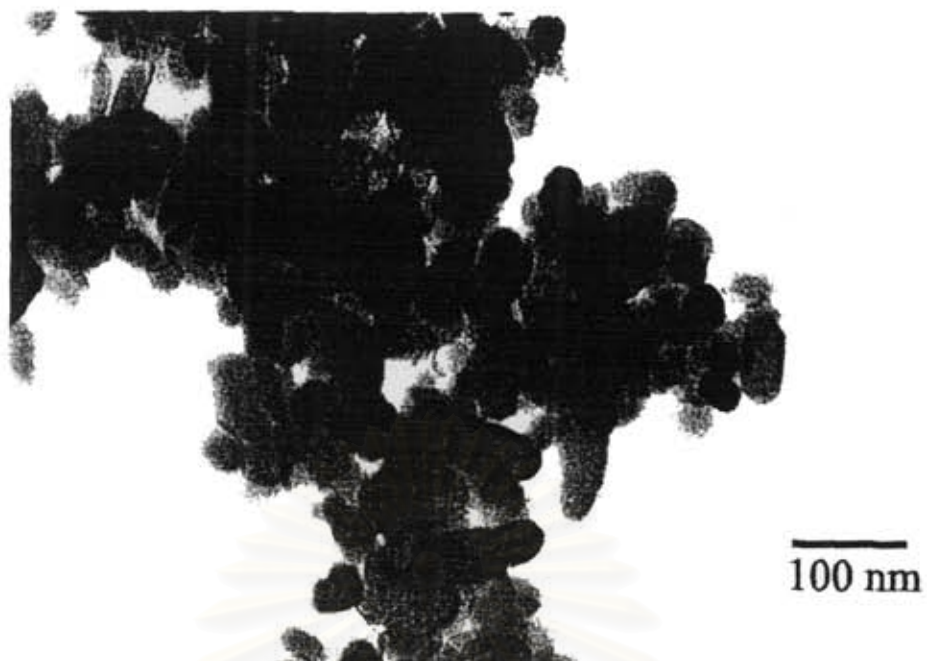


รูปที่ 4.7 (a) รูป TEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C



รูปที่ 4.7 (b) รูป TEM ของโครเมียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C หลังให้ความร้อนที่ 350 °C





รูปที่ 4.7 (c) รูป TEM ของโครเมียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C หลังให้ความร้อนที่ 600 °C



รูปที่ 4.7 (d) รูป TEM ของโครเมียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C หลังให้ความร้อนที่ 800 °C





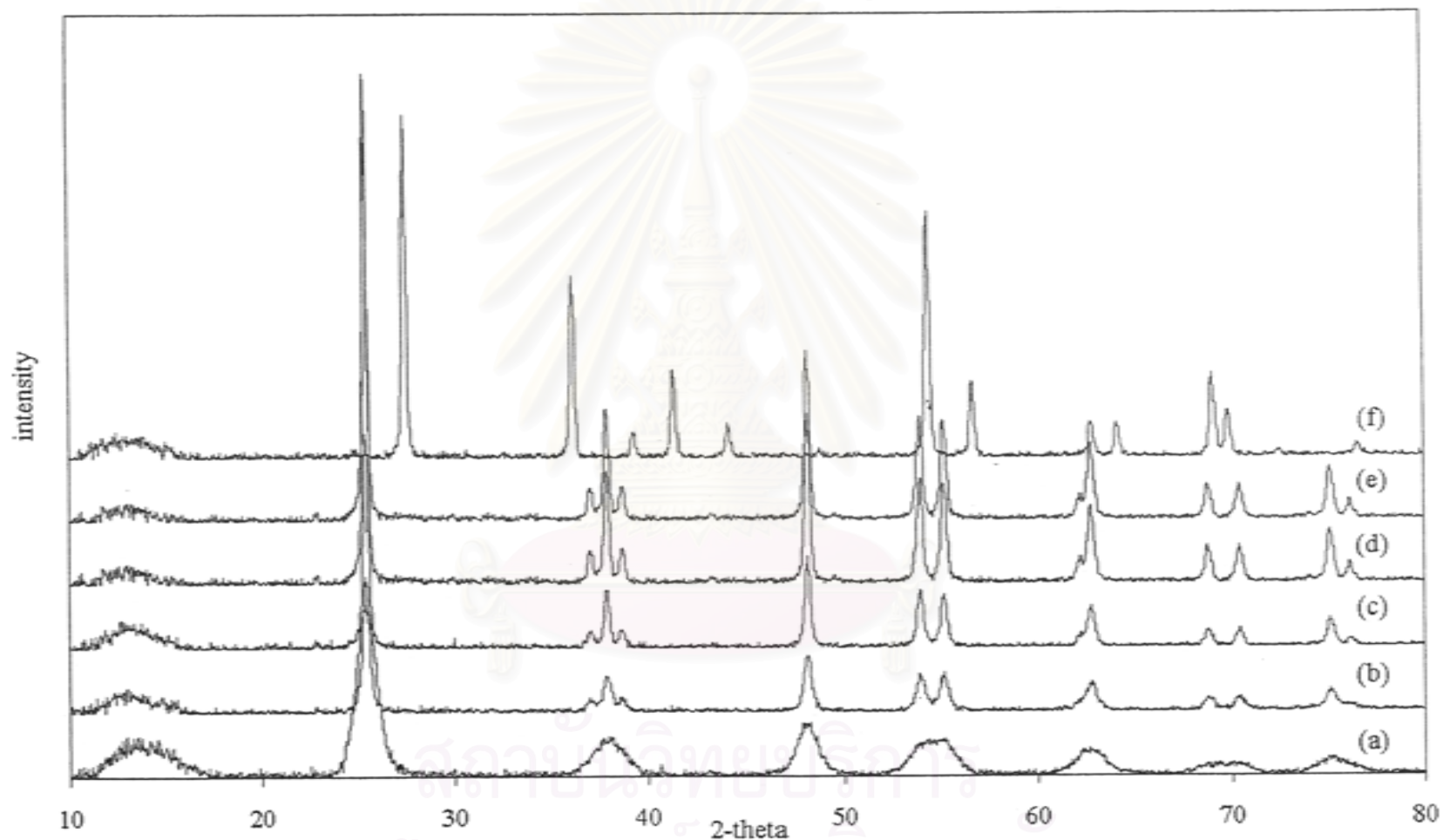
รูปที่ 4.7 (e) รูป TEM ของโครเมียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C หลังให้ความร้อนที่ 900 °C

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

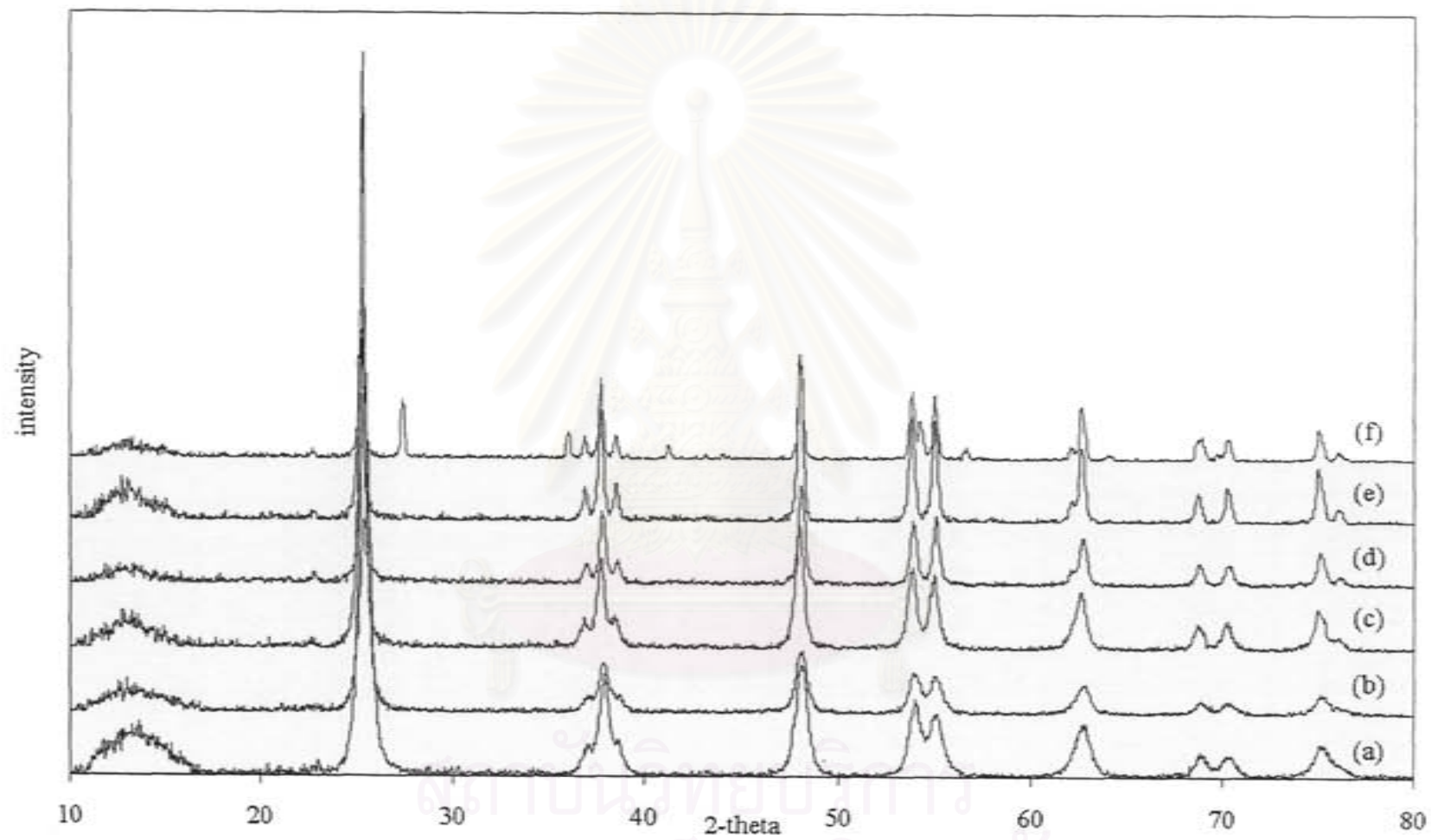
#### 4.2 การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์

ปฏิกิริยาของ titanium tert-butoxide ใน 1,4-butanediol ที่  $250^{\circ}\text{C}$  และ  $300^{\circ}\text{C}$  ภายใต้สภาวะความดันที่เกิดขึ้นเองตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นผลิตภัณฑ์ที่ออกมาคือไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสแอนาเทสที่มีขนาดนาโนเมตร รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไกลโคลเทอร์มอลแสดงดังรูปที่ 4.8 และ 4.9 ซึ่งแสดงเฟสแอนาเทสโดยไม่มีเฟสอื่นปน เช่น รูไทล์หรือบรูไคต์ ขนาดผลึกซึ่งคำนวณจาก XRD ได้ 7.3 และ 14.2 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าขนาดผลึกขึ้นกับอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา ขนาดที่วิเคราะห์ได้จาก TEM ในรูปที่ 4.10 และ 4.11 สอดคล้องกัน ซึ่งสรุปได้ว่าขนาดอนุภาคที่ได้จาก TEM เป็นผลึกเดี่ยวของแอนาเทส

นำไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $500-900^{\circ}\text{C}$  พื้นที่ผิวและขนาดผลึกหลังจากให้ความร้อน สรุปได้ดังตารางที่ 4.2 จากรูปที่ 4.8 และ 4.9 จะเห็นความแตกต่างหลังการให้ความร้อนสำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์แอนาเทสจากการสังเคราะห์ที่  $300^{\circ}\text{C}$  พบว่าผลิตภัณฑ์ยังอยู่ในโครงสร้างแอนาเทสแม้ว่าจะให้ความร้อนที่  $900^{\circ}\text{C}$  แต่เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่  $250^{\circ}\text{C}$  ที่ถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสเป็นรูไทล์ แสดงว่าขนาดผลึกใหญ่มีค่าความเสถียรทางความร้อนสูง



รูปที่ 4.8 รูปแบบ XRD ของโพลีฟลูออไรด์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่  $250^{\circ}\text{C}$  หลังจากถูกให้ความร้อนที่ (b)  $500^{\circ}\text{C}$  (c)  $600^{\circ}\text{C}$  (d)  $700^{\circ}\text{C}$  (e)  $800^{\circ}\text{C}$  และ (f)  $900^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 4.9 รูปแบบ XRD ของโพลีเอทิลีนไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300°C หลังจากการให้ความร้อนที่ (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C (e) 800°C และ (f) 900°C



ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวและขนาดผลึกของแมงกานีสออกไซด์ที่สังเคราะห์และถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน

อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา, °C	อุณหภูมิในการให้ความร้อน, °C	$S_{\text{BET}}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$d^b$ (nm)
250	As-synthesized	140.1	7.3(8.1) <sup>c</sup>
	500	73.4	21.9
	600	16.3	34.9
	700	9.3	51.3
	800	5.6	74.5
	900	3.9	85.9
	300	As-synthesized	74.3
500		67.5	15.1
600		61.5	22.6
700		45.6	32.5
800		38.3	51.7
900		24.1	111.5

<sup>a</sup>พื้นที่ผิวBET

<sup>b</sup>ขนาดผลึกจากเส้นกราฟโดยใช้สมการ Scherrer equation.

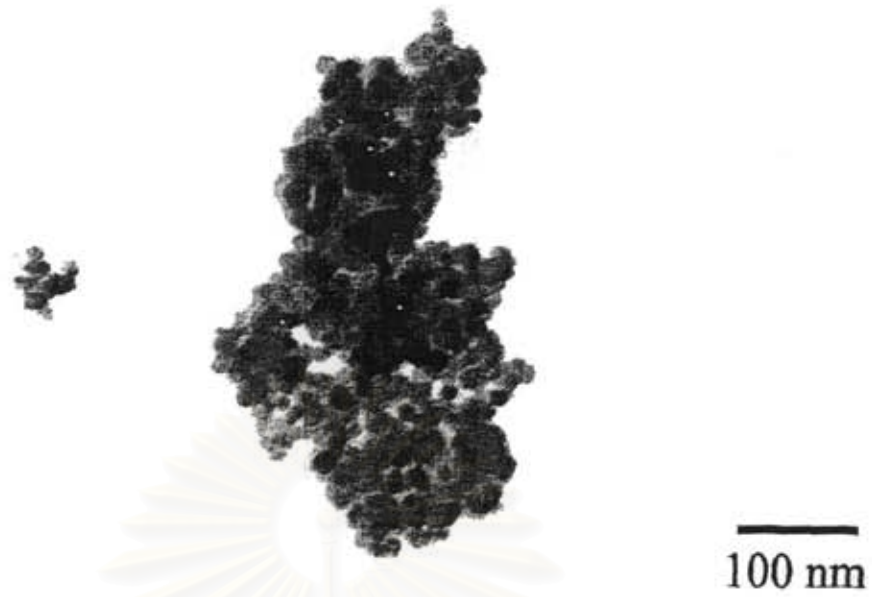
<sup>c</sup>ขนาดผลึกจากรูป TEM



รูปที่ 4.10 (a) รูป TEM ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C



รูปที่ 4.10 (b) รูป TEM ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C หลังถูกให้ความร้อนที่ 900 °C



รูปที่ 4.11 (a) รูป TEM ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C



รูปที่ 4.11 (b) รูป TEM ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C หลังถูกให้ความร้อนที่ 900 °C

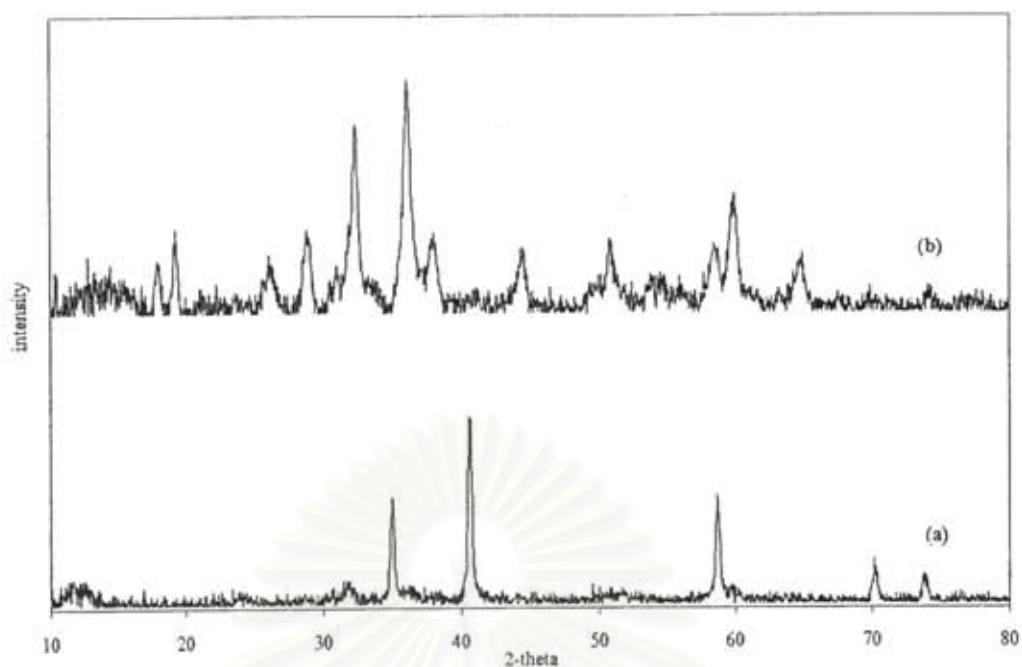
#### 4.3 การเตรียมแมงกานีสออกไซด์บริสุทธิ์

ปฏิกิริยาไกลโคเลเทอร์มอลของแมงกานีสอะซิเตตอะซิโตนที่อุณหภูมิ 250°C และ 300°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีโครงสร้างต่างกัน ซึ่งจากการสังเคราะห์ที่ 300°C ได้  $Mn_3O_4$  (จากรูปที่ 4.12(b)) ที่อุณหภูมิ 250°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเฟสไม่แน่นอนแสดงดังรูปที่ 4.12(a) วิเคราะห์ thermogravimetric ใช้ศึกษาการสลายตัวของผลิตภัณฑ์ อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิจำวนจนถึง 700 °C อัตราการให้ความร้อน 10°C/min จากกราฟ (รูปที่ 4.14) TGA น้ำหนักที่เกิดการสูญเสียเกิดขึ้นที่ 500°C

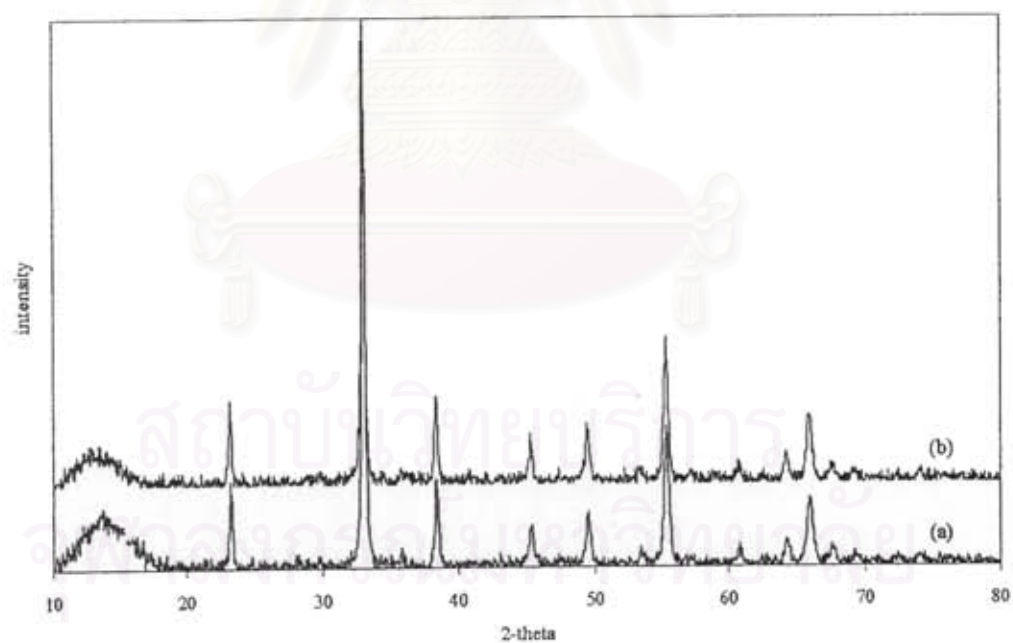
จากผลของ TGA ผลิตภัณฑ์ทั้งสองถูกนำไปให้ความร้อนที่ 500°C รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ถูกให้ความร้อนในรูปที่ 4.13 แสดงว่าเกิดเฟสแมงกานีสออกไซด์ ( $Mn_2O_3$ ) หลังจากการให้ความร้อนโดยปราศจากเฟสอื่นเจือปน

ผลิตภัณฑ์ถูกให้ความร้อนที่ 600°C ถึง 1000°C ศึกษาขนาดผลึกและพื้นผิว ขนาดผลึกที่คำนวณจากสมการ Scherrer ของ แมงกานีสออกไซด์ที่ 250 °C และ 300 °C ได้ 35.9 และ 47.6 นาโนเมตร ตามลำดับ ขนาดผลึกที่คำนวณได้จากรูป TEM สอดคล้องกับผลในข้างต้นแสดงให้เห็นว่าอนุภาคชั้นแรกแต่ละอันที่แสดงในรูป TEM เป็นผลึก รูปแบบ XRD ของทุกผลิตภัณฑ์หลังจากให้ความร้อน แสดงดังรูปที่ 4.15 และ พื้นผิวของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ 250°C และ 300°C คือ 14.13 m<sup>2</sup>/g และ 12.4 m<sup>2</sup>/g ขนาดผลึกและพื้นผิวหลังการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่าง แสดงดังตารางที่ 4.3

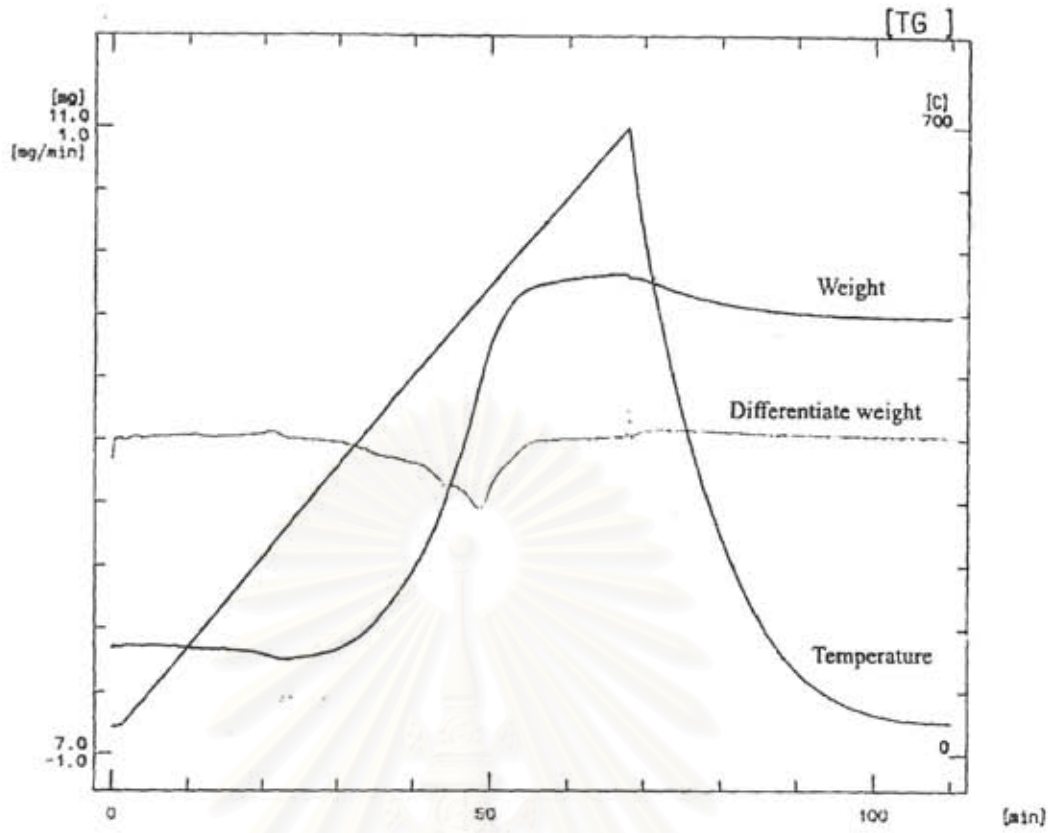




รูปที่ 4.12 รูปแบบ XRD ของแมงกานีสออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ (a) 250 °C และ (b) 300 °C



รูปที่ 4.13 รูปแบบ XRD ของแมงกานีสออกไซด์หลังจากการให้ความร้อนที่ 500 °C ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ (a) 250 °C และ (b) 300 °C



รูปที่ 4.14 TGA thermogram ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวและขนาดผลึกของแมงกานีสออกไซด์ที่สังเคราะห์และให้ความร้อนที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน

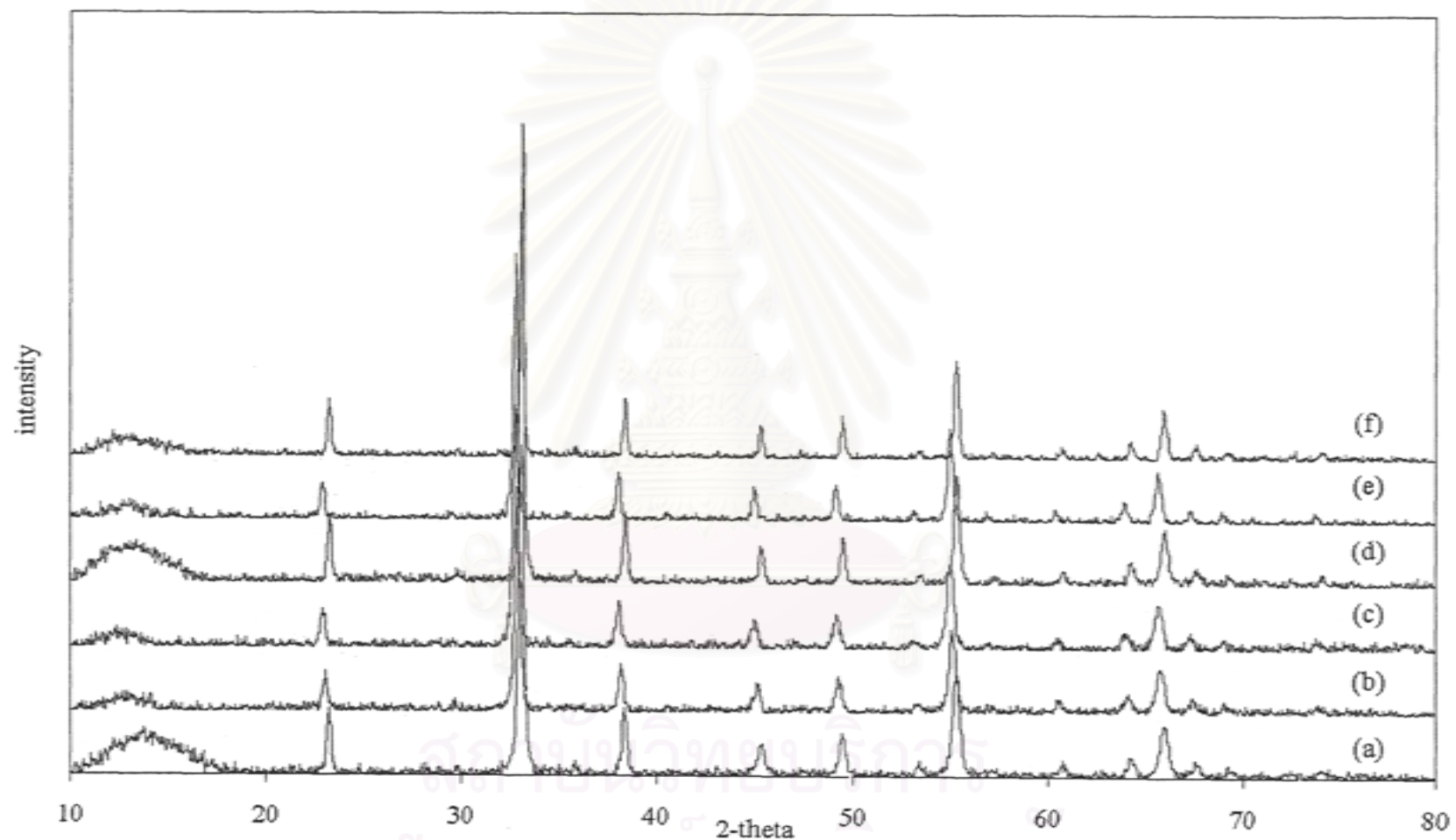
อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา, °C	อุณหภูมิให้ความร้อน, °C	$S_{\text{BET}}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$d^b$ (nm)
250	500	14.2	35.9(37.8) <sup>c</sup>
	600	8.1	42.1
	700	5.7	65.3
	800	4.4	73.8
	900	3.1	91.4
	1000	1.9	133.1
300	500	12.38	47.6(46.1) <sup>c</sup>
	600	9.2	56.3
	700	7.3	62.4
	800	5.9	78.8
	900	4.6	85.3
	1000	2.2	*

<sup>a</sup>พื้นที่ผิว BET

<sup>b</sup>ขนาดผลึกจากเส้นกราฟโดยใช้สมการ Scherrer equation.

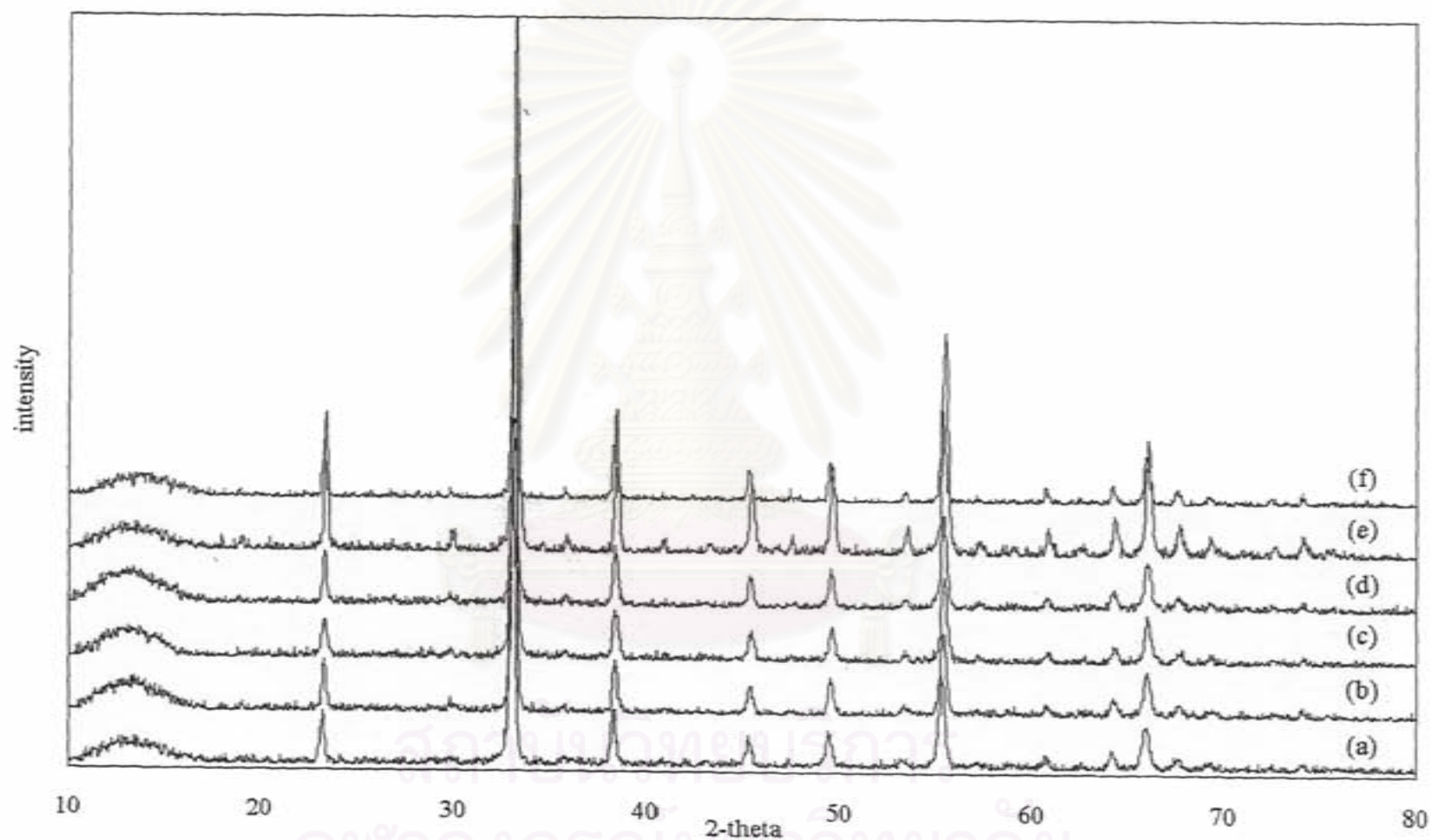
<sup>c</sup>ขนาดผลึกจากรูป TEM

\*ไม่สามารถหาด้วยสมการ Scherrer ได้

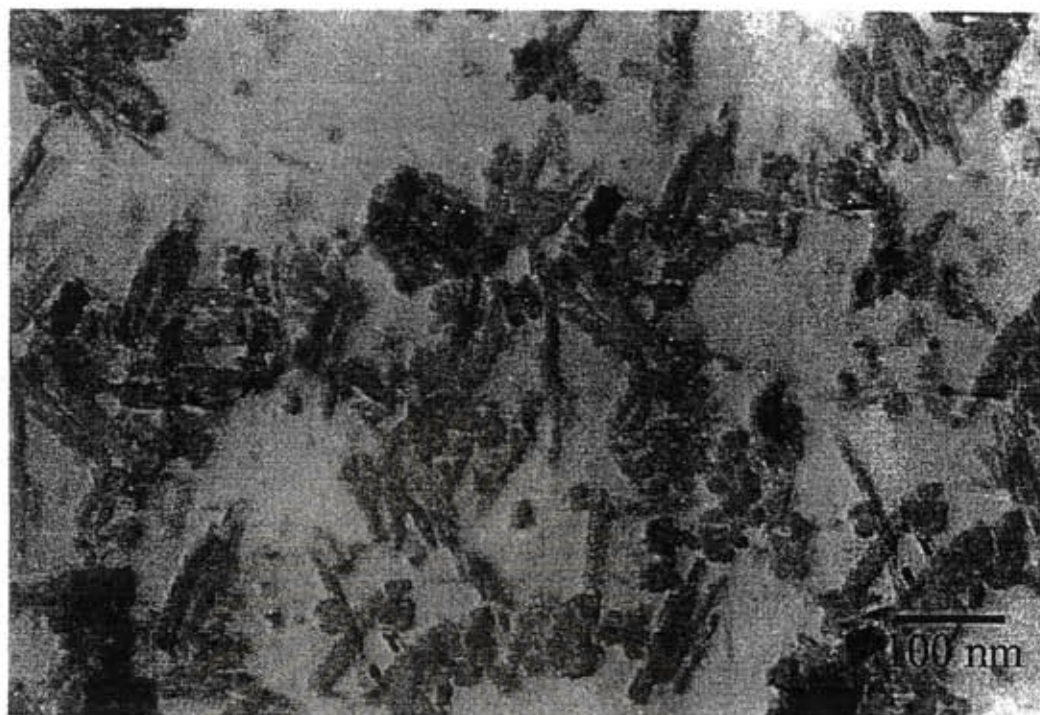


รูปที่ 4.15 รูปแบบ XRD ของแมกนีสไอออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่  $250^\circ\text{C}$  หลังให้ความร้อน ที่ (a)  $500^\circ\text{C}$  (b)  $600^\circ\text{C}$  (c)  $700^\circ\text{C}$  (d)  $800^\circ\text{C}$  (e)  $900^\circ\text{C}$  และ (f)  $1000^\circ\text{C}$

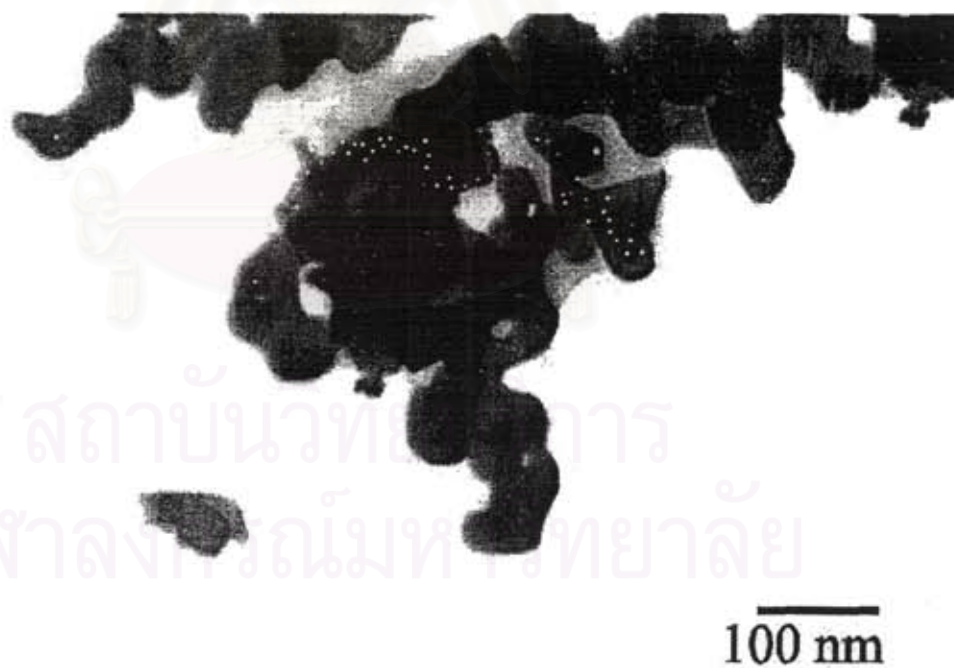




รูปที่ 4.16 รูปแบบ XRD ของแมงกานีสออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300°C หลังให้ความร้อนที่ (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C (d) 800°C (e) 900°C และ (f) 1000°C



รูปที่ 4.17 (a) รูป TEM ของแมงกานีสออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C



รูปที่ 4.17(b) รูป TEM ของแมงกานีสออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C หลังถูกให้ความร้อนที่ 500 °C

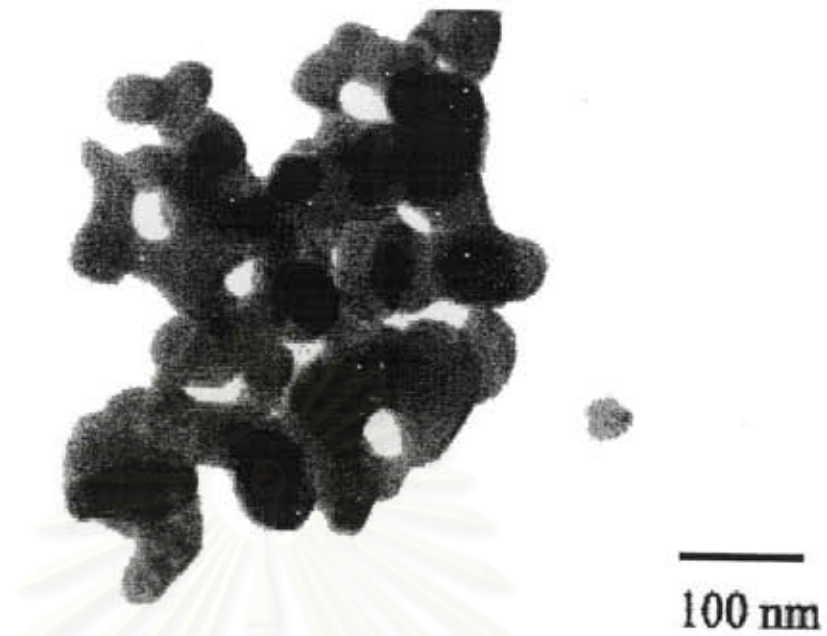


รูปที่ 4.17(c) รูป TEM ของแมงกานีสออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C หลังถูกให้ความร้อนที่ 900 °C

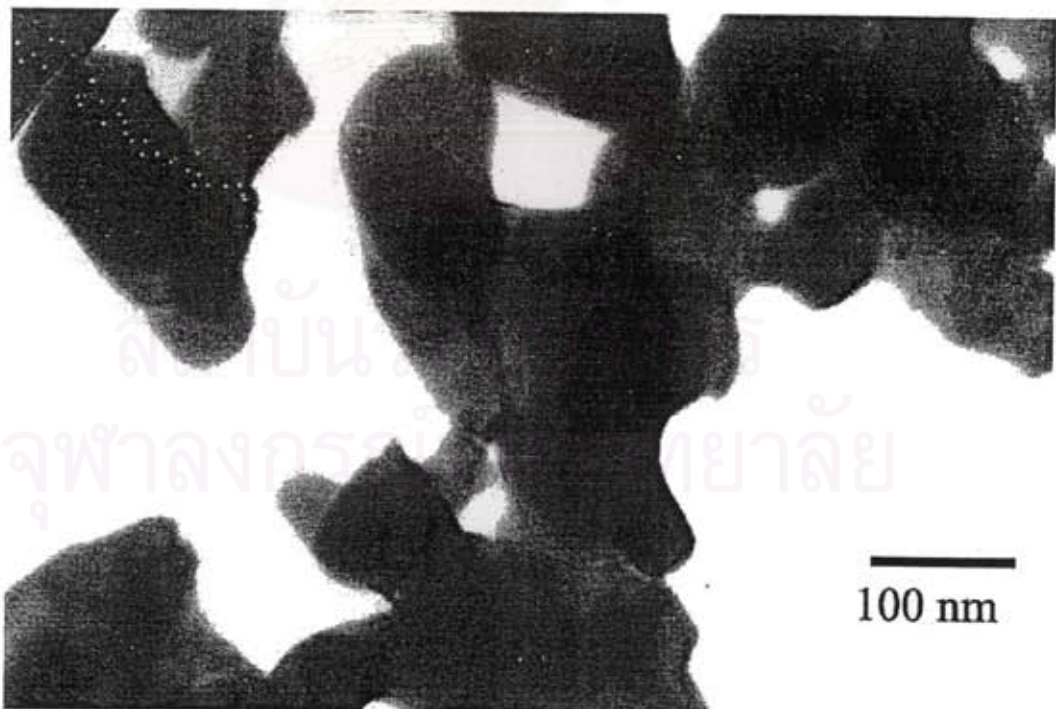


รูปที่ 4.18 (a) รูป TEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C





รูปที่ 4.18(b) รูป TEM ของแมงกานีสออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C หลังถูกให้ความร้อนที่ 500 °C



รูปที่ 4.18(c) รูป TEM ของแมงกานีสออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C หลังถูกให้ความร้อนที่ 900 °C

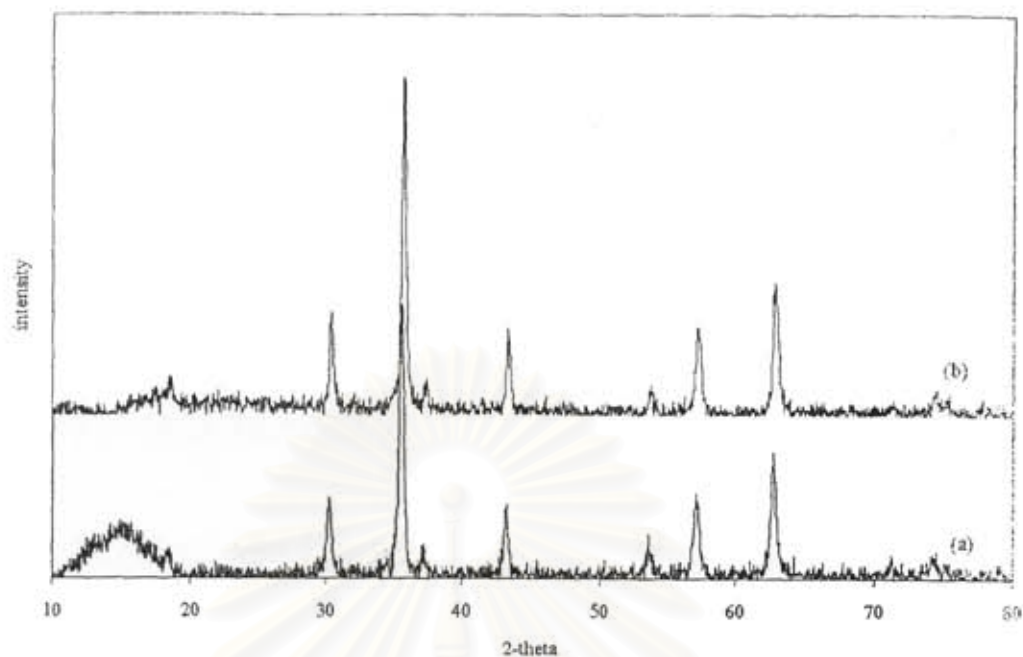


#### 4.4 การเตรียมโลหะเหล็กออกไซด์บริสุทธิ์

เตรียมเหล็กออกไซด์ที่มีระดับนาโนเมตรโดยปฏิกิริยาไกลโคลเทอร์มอลใน 1,4-butanediol ที่อุณหภูมิ 250 °C และ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง รูปแบบ XRD แสดงดังรูปที่ 4.19 เปรียบเทียบกับรูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์หลังถูกให้ความร้อน ในรูปที่ 4.20 และ 4.21 การเปลี่ยนเฟสจาก  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็น  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่อุณหภูมิในการให้ความร้อนที่ 500 °C ขึ้นไป

ศึกษาเหล็กออกไซด์ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกันจาก 500 จนถึง 900 °C รูปแบบ XRD และพื้นที่ผิว BET หลังจาก calcine (รูปที่ 4.20, 4.21) ขนาดผลึกที่คำนวณจากกราฟ สำหรับผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C และ 300 °C คือ 26.5 และ 33.0 นาโนเมตร ตามลำดับ ขนาดผลึกที่คำนวณได้จากรูป TEM สอดคล้องกับผลในข้างต้นแสดงให้เห็นว่าอนุภาคชั้นแรกแต่ละอันที่แสดงในรูป TEM เป็นผลึกเดี่ยว พื้นที่ผิว BET ของเหล็กออกไซด์ที่เตรียมที่ 250°C และ 300°C คือ 25.1 และ 22.7 m<sup>2</sup>/g ตามลำดับ หลังจากถูกให้ความร้อนที่ 900°C พื้นที่ผิวของเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C และ 300°C คือ 0.4 m<sup>2</sup>/g และ 4.5 m<sup>2</sup>/g ตามลำดับ ตารางที่ 4.4 แสดงขนาดผลึกและพื้นที่ผิว BET ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดหลังจากถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.19 รูปแบบ XRD ของเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ (a) 250 °C และ (b) 300 °C

ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวและขนาดผลึกของเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์และถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน

อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา, °C	อุณหภูมิการให้ความร้อน, °C	$S_{BET}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$d^b$ (nm)
250	As-synthesized	25.1	26.5(27.3) <sup>c</sup>
	500	9.0	41.7
	600	6.1	54.5
	700	4.3	69.2
	800	2.6	82.6
	900	1.0	112.3

ตารางที่ 4.4(ต่อ) พื้นที่ผิว และขนาดผลึกของเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์และถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน

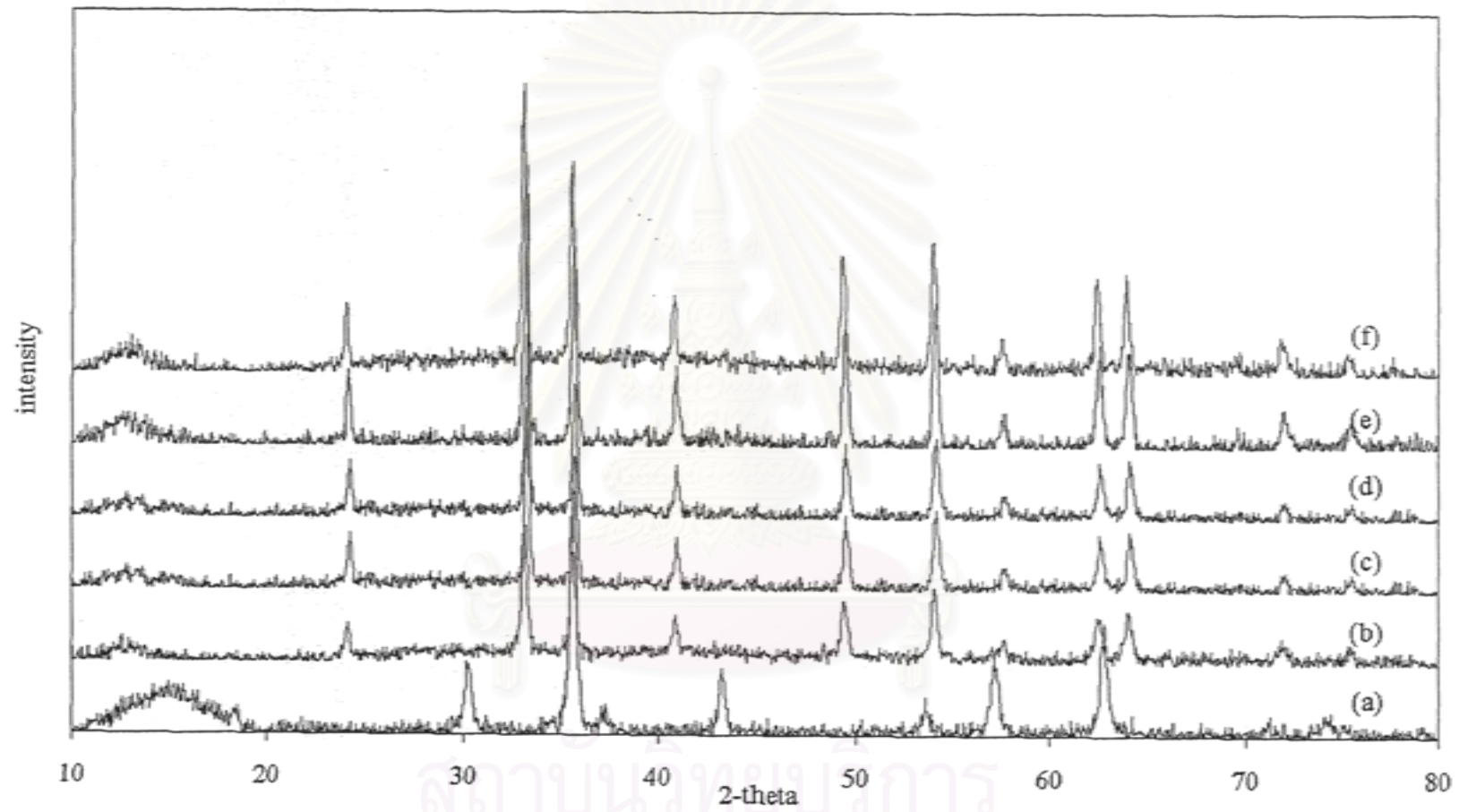
อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา, °C	อุณหภูมิให้ความร้อน, °C	$S_{\text{BET}}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$d^b$ (nm)
300	As-synthesized	22.7	33.0(33.8) <sup>c</sup>
	500	10.5	41.8
	600	7.3	49.4
	700	6.8	57.3
	800	5.2	71.2
	900	4.5	89.8

<sup>a</sup>พื้นที่ผิวBET

<sup>b</sup>ขนาดผลึกจากเส้นกราฟโดยใช้สมการ Scherrer equation.

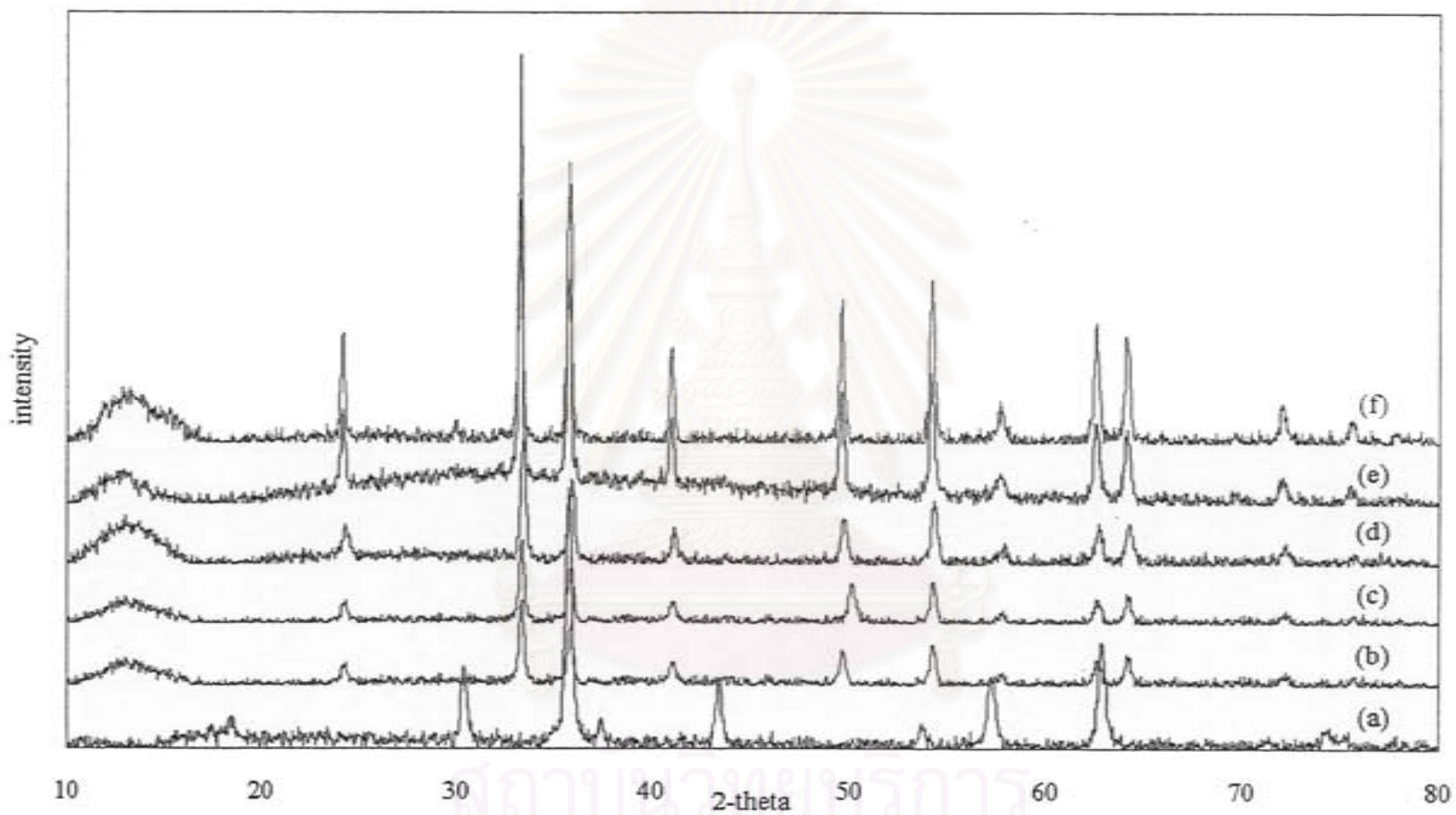
<sup>c</sup>ขนาดผลึกจากรูป TEM

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

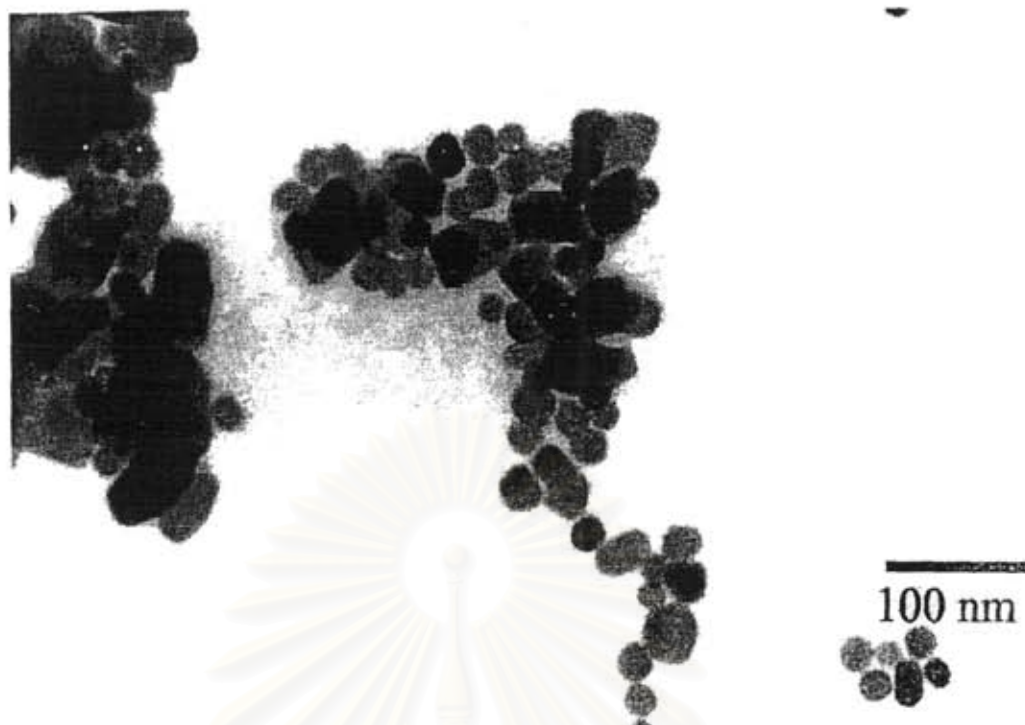


รูปที่ 4.20 รูปแบบ XRD ของเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C ก่อนและหลังให้ความร้อนที่ (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C (e) 800 °C และ (f) 900 °C





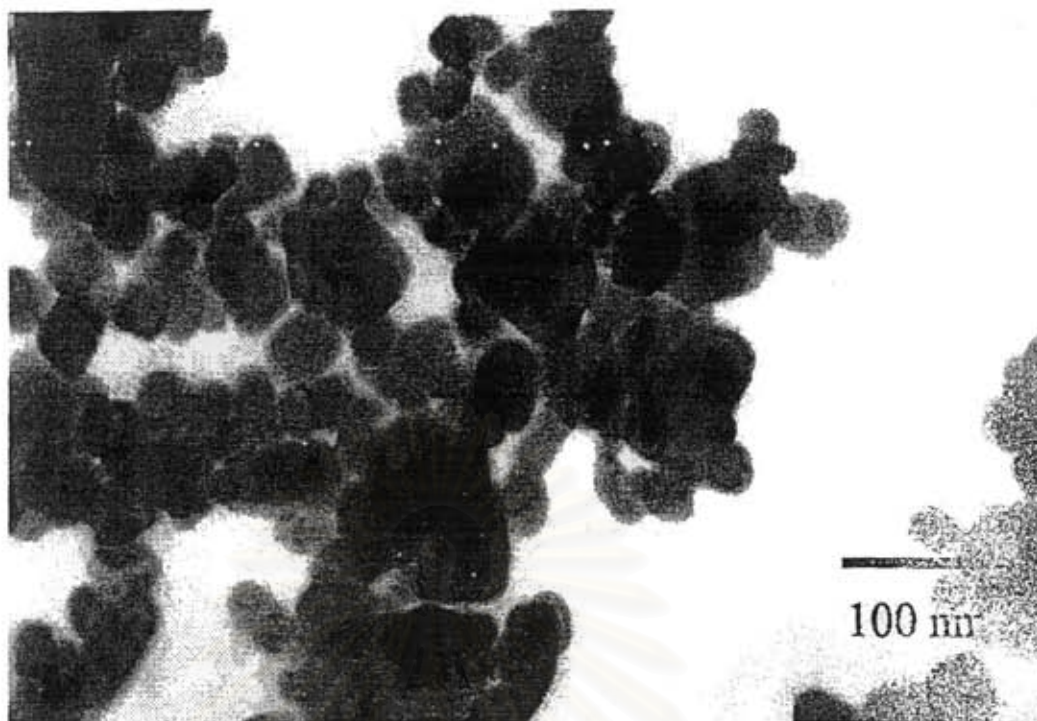
รูปที่ 4.21 รูปแบบ XRD ของเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C ก่อนและหลังให้ความร้อนที่ (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C (e) 800 °C และ (f) 900 °C



รูปที่ 4.22(a) รูป TEM ของเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C



รูปที่ 4.22(b) รูป TEM ของเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C หลังถูกให้ความร้อนที่ 900 °C



รูปที่ 4.23(a) รูป TEM ของเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C



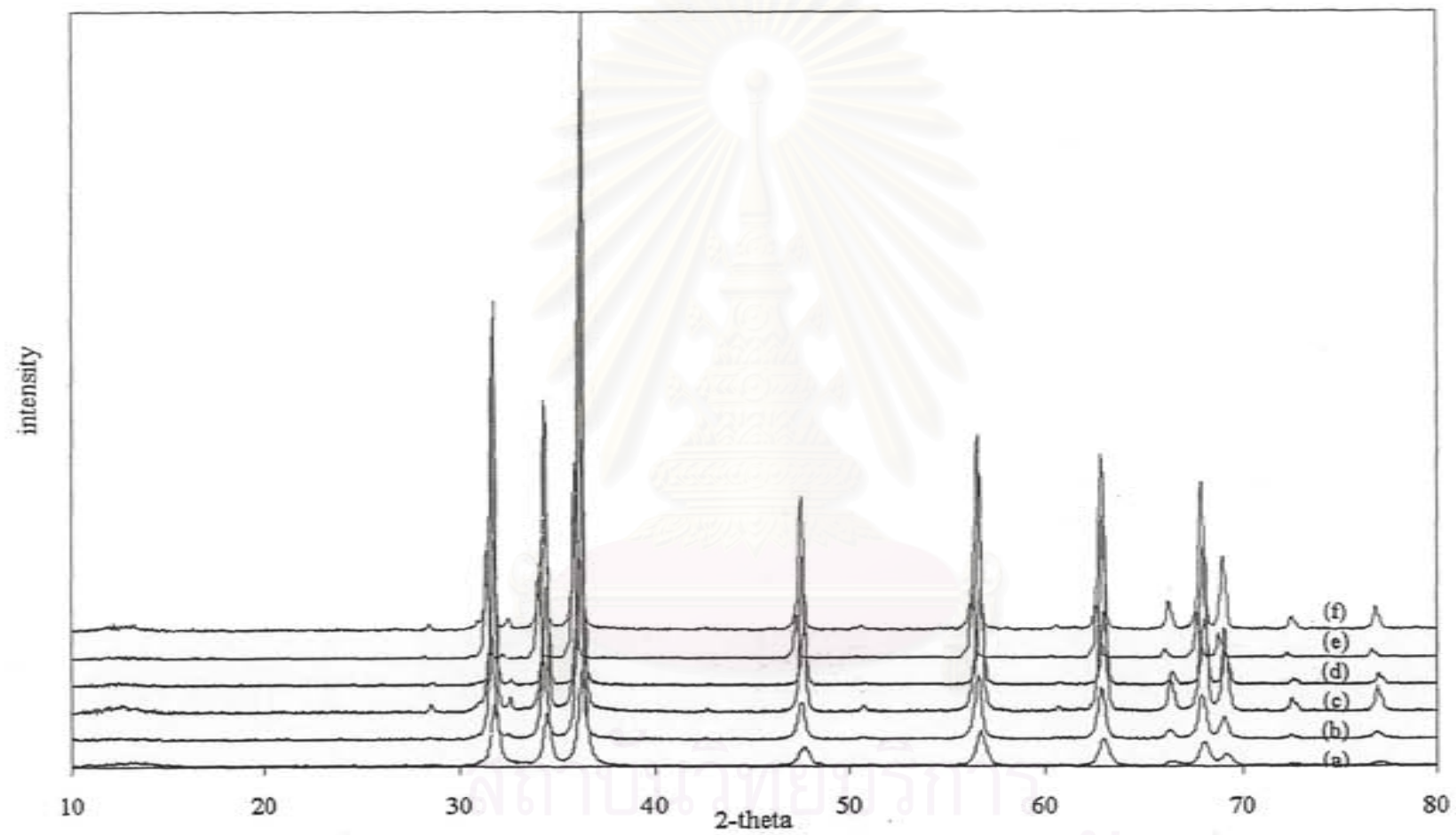
รูปที่ 4.23(b) รูป TEM ของเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C หลังถูกให้ความร้อนที่ 900 °C

#### 4.5 การเตรียมซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์

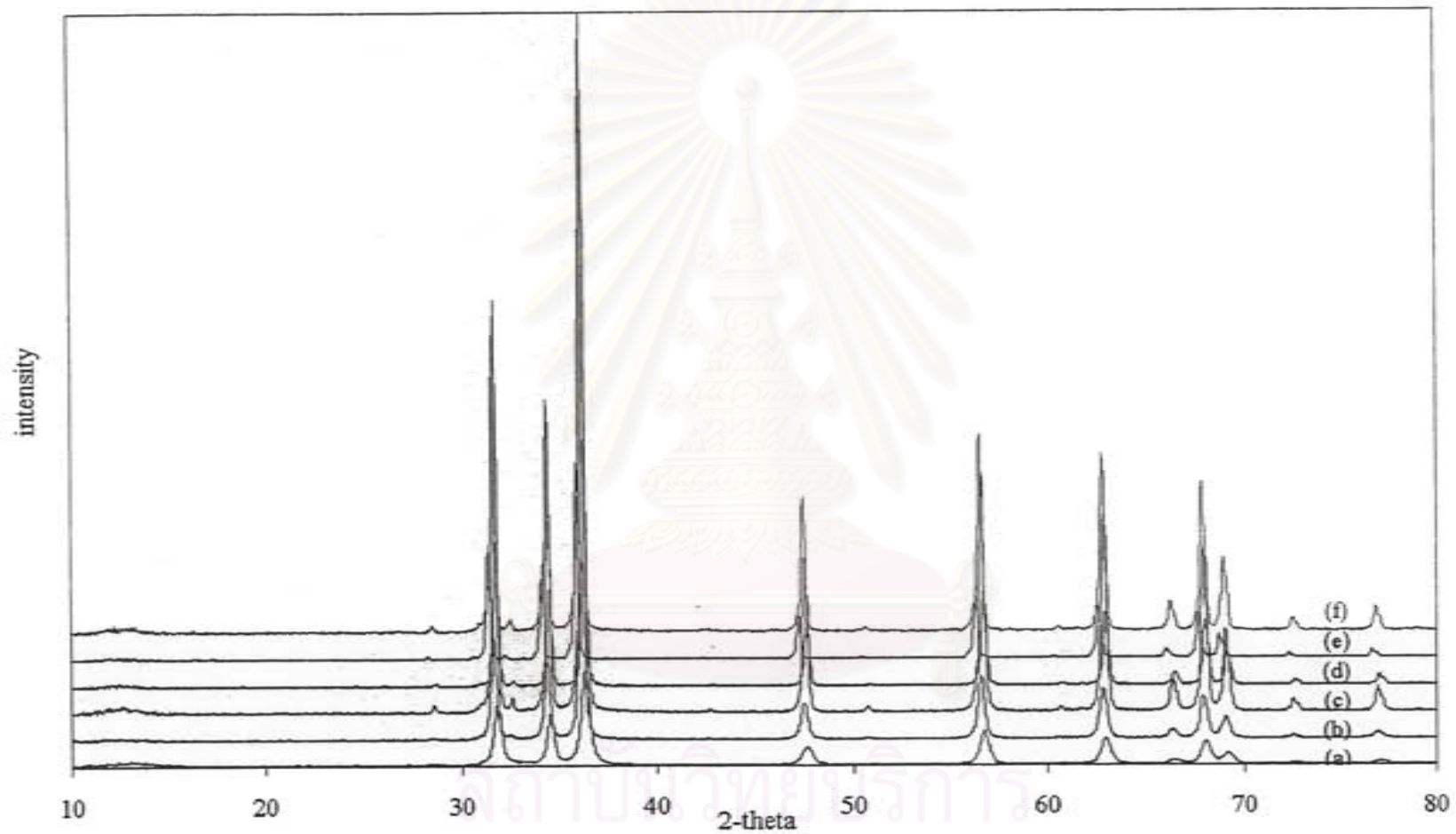
เตรียมซิงค์ออกไซด์โดยทำปฏิกิริยาใน 1,4-butanediol ที่อุณหภูมิต่างๆ (200, 250 และ 300°C) รูปแบบ XRD แสดงดังรูปที่ 4.24 ถึง 4.26 รูปแบบ XRD แสดงให้เห็นว่าไม่ต้องมีการให้ความร้อนก่อนหน้านี้มีการศึกษาแล้วว่าขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์จากวิธีไกลโคลเทอร์มอลมีความแข็งแรงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ขนาดผลึกที่คำนวณจาก XRD 20.3, 70.1 และ 139.3 นาโนเมตร สำหรับการสังเคราะห์ที่ คือ 200, 250 และ 300°C ตามลำดับ ขนาดผลึกที่คำนวณได้จากรูป TEM สอดคล้องกับผลในข้างต้นแสดงให้เห็นว่าอนุภาคชั้นแรกแต่ละอันที่แสดงในรูป TEM เป็นผลึกและพื้นที่ผิว คือ 13.2, 8.0 and 9.8 m<sup>2</sup>/g

ซิงค์ออกไซด์หลังจากถูกนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500°C ถึง 900°C ได้ศึกษาพื้นที่ผิวและรูปแบบ XRD รูป TEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์และที่ผ่านการ calcine แสดงดังรูปที่ 4.27 ถึง 4.28 ขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาดำเนินขึ้นอย่างรวดเร็ว พื้นที่ผิว BET และขนาดผลึกของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดหลังให้ความร้อน แสดงในตารางที่ 4.5

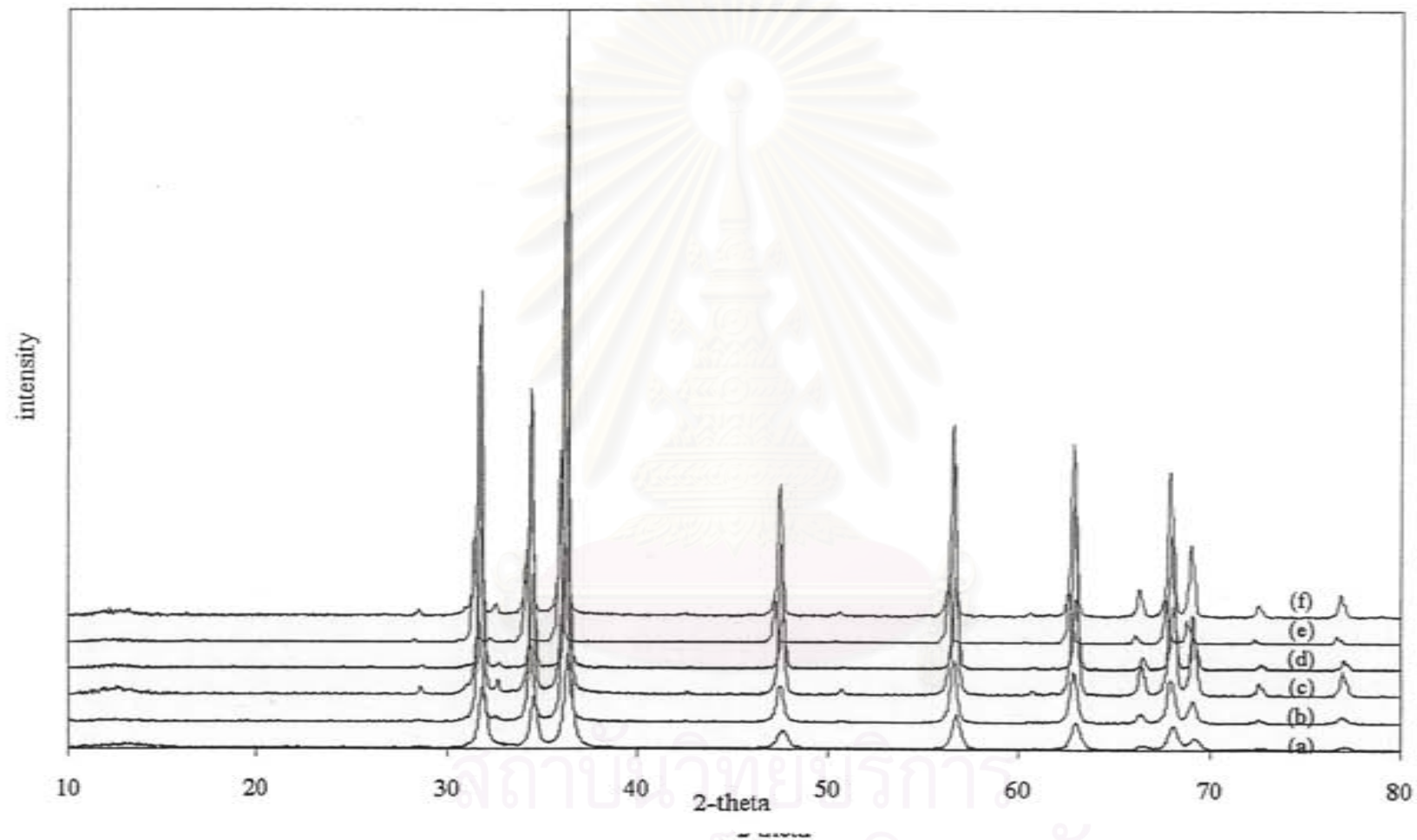




รูปที่ 4.24 รูปแบบ XRD ซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่  $200^{\circ}\text{C}$  ก่อนและหลังให้ความร้อนที่ (b)  $500^{\circ}\text{C}$  (c)  $600^{\circ}\text{C}$  (d)  $700^{\circ}\text{C}$  (e)  $800^{\circ}\text{C}$  และ (f)  $900^{\circ}\text{C}$ .



รูปที่ 4.25 รูปแบบ XRD ซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่  $250^{\circ}\text{C}$  ก่อนและหลังให้ความร้อนที่ (b)  $500^{\circ}\text{C}$  (c)  $600^{\circ}\text{C}$  (d)  $700^{\circ}\text{C}$  (e)  $800^{\circ}\text{C}$  และ (f)  $900^{\circ}\text{C}$ .



รูปที่ 4.26 รูปแบบ XRD ซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ 300 °C ก่อนและหลังให้ความร้อนที่ (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C (e) 800 °C และ (f) 900 °C.

ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวและขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์และถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ การเกิดปฏิกิริยาต่างกัน

อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา, °C	อุณหภูมิการให้ความร้อน, °C	$S_{\text{BET}}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$d^b$ (nm)
200	As-synthesized	13.2	20.3(21.9) <sup>c</sup>
	500	1.9	44.0
	600	1.1	59.3
	700	1.0	78.9
	800	0.9	97.5
	900	0.6	120.3
	250	As-synthesized	8.0
500		3.2	77.1
600		1.6	99.1
700		1.5	106.6
800		1.4	114.6
900		1.3	121.6
300	As-synthesized	9.8	139.3(142.5) <sup>c</sup>
	500	6.5	148.9
	600	5.1	151.6
	700	4.0	152.1

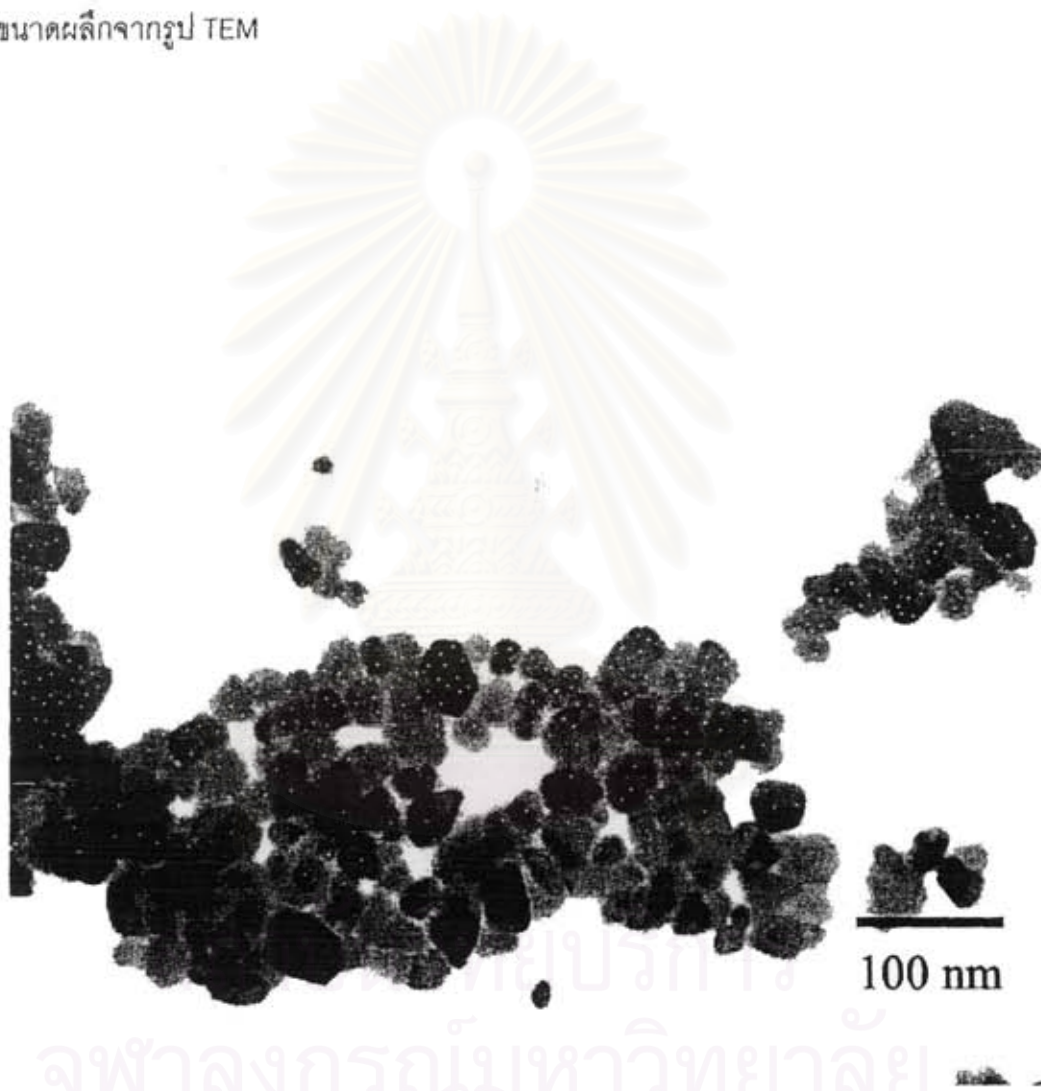


	800	3.6	173.1
	900	2.8	178.2

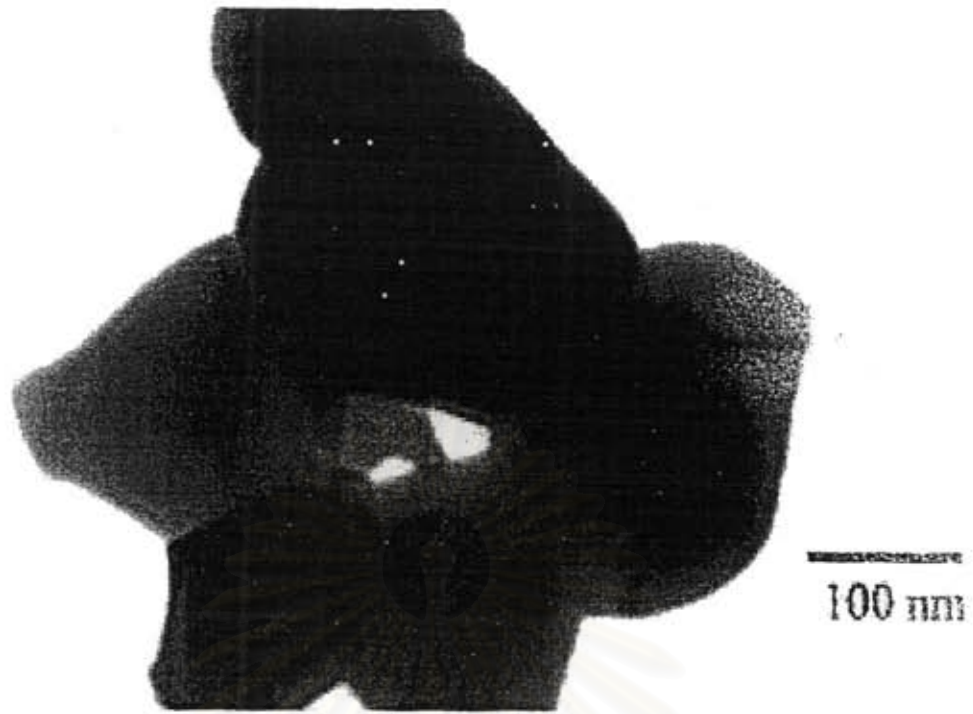
<sup>a</sup>พื้นที่ผิว BET

<sup>b</sup>ขนาดผลึกจากเส้นกราฟโดยใช้สมการ Scherrer equation.

<sup>c</sup>ขนาดผลึกจากรูป TEM



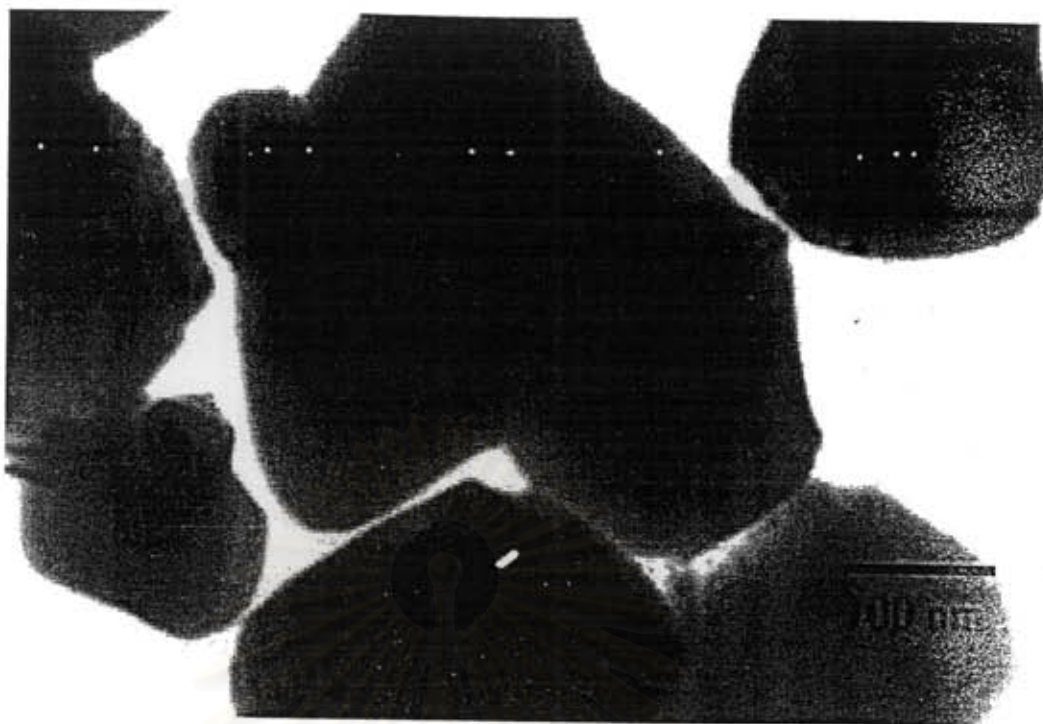
รูปที่ 4.27(a) รูป TEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 200 °C



รูปที่ 4.27(b) รูป TEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 200 °C หลังให้ความร้อนที่ 900 °C



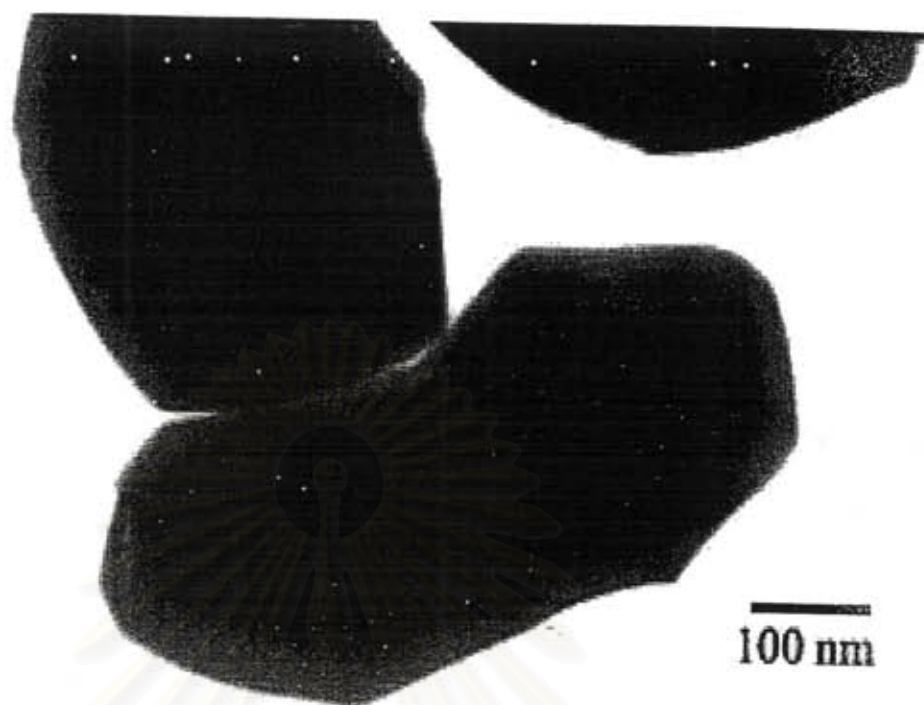
รูปที่ 4.28(a) รูป TEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C



รูปที่ 4.28(b) รูป TEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 250 °C หลังให้ความร้อนที่ 900 °C



รูปที่ 4.29(a) รูป TEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C



รูปที่ 4.29(b) TEM รูป TEM ของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C หลังให้ความร้อนที่ 900 °C

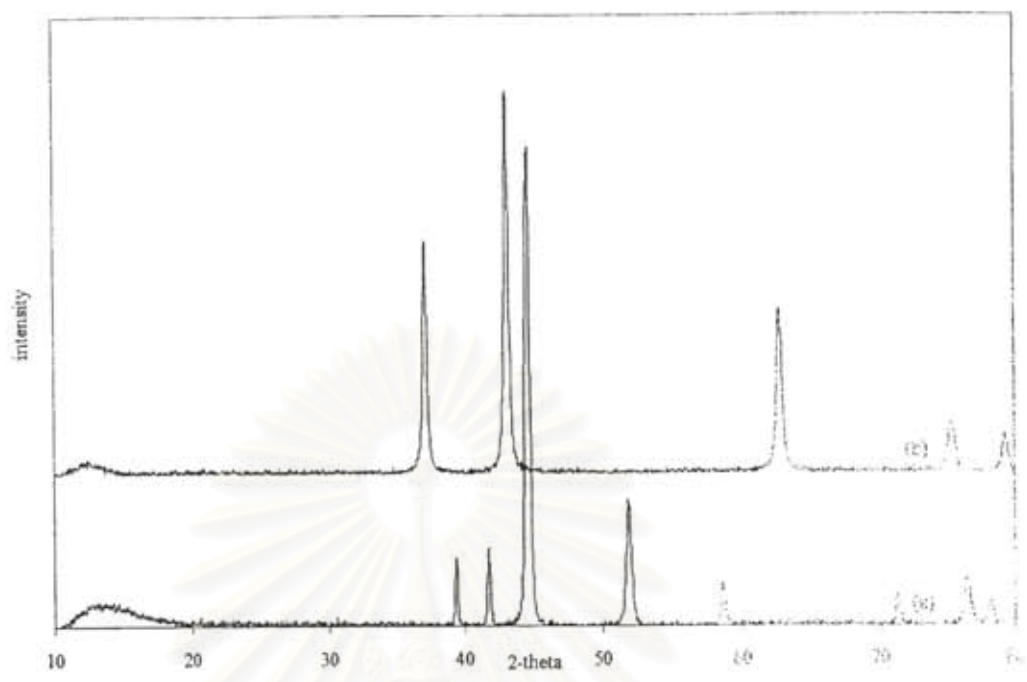
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



#### 4.6 การเตรียมนิกเกิลออกไซด์บริสุทธิ์

ปฏิกิริยาของนิกเกิลอะซิเตตอะซิโตนใน 1,4-butanediol ที่  $250^{\circ}\text{C}$  และ  $300^{\circ}\text{C}$  ภายใต้สภาวะความดันที่เกิดขึ้นเองตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นผลิตภัณฑ์ที่ออกมามีโครงสร้างต่างกัน รูปแบบ XRD แสดงดังรูปที่ 4.30 ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่  $300^{\circ}\text{C}$  แสดงโครงสร้างนิกเกิลออกไซด์ (NiO) แต่รูปแบบ XRD ที่สังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่  $250^{\circ}\text{C}$  มีโครงสร้างไม่เป็นเฟสที่ชัดเจน

จากรูปแบบ XRD ที่สังเคราะห์จาก  $300^{\circ}\text{C}$  ถูกนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $500-900^{\circ}\text{C}$  จากรูปที่ 4.31 ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดหลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกันมีลักษณะเหมือนกันให้ความร้อน แต่กราฟแหลมขึ้นแสดงให้เห็นว่าไม่จำเป็นต้องผ่านการให้ความร้อน ขนาดผลึกของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่  $300^{\circ}\text{C}$  คือ 24.0 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผล TEM รูป TEM หลังจากผ่านการให้ความร้อน แสดงดังรูปที่ 4.32(b)



รูปที่ 4.30 รูปแบบ XRD ของนิกเกิดออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ (a) 250 °C และ (b) 300 °C

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง 4.6 พื้นที่ผิวและขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์และให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่ 300°C

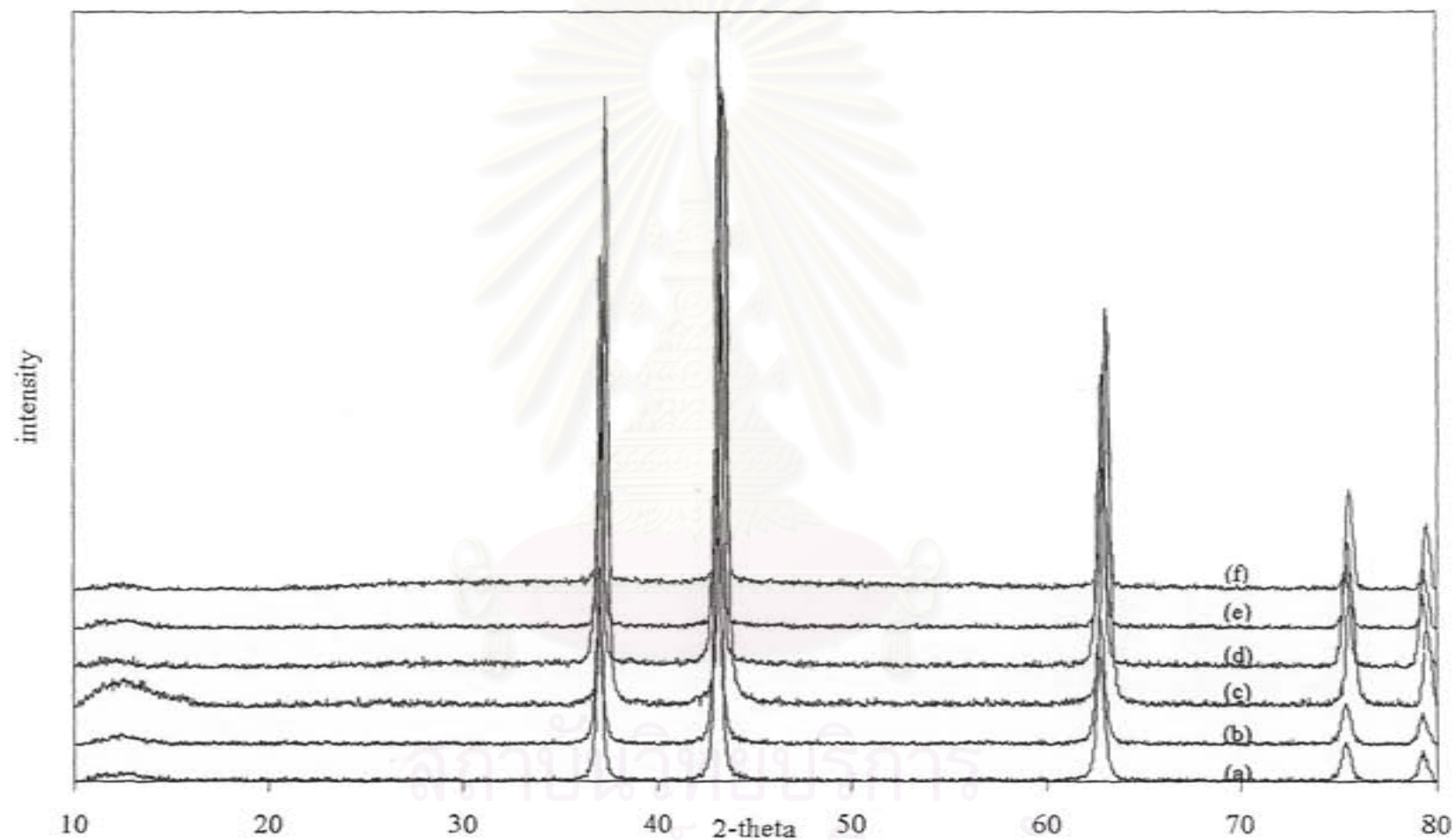
อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา, °C	อุณหภูมิให้ความร้อน, °C	$S_{BET}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$d^b$ (nm)
300	As-synthesized	5.5	24.0
	500	2.1	33.8
	600	1.4	53.2
	700	1.2	70.9
	800	1.1	125.4
	900	0.8	145.1

<sup>a</sup>พื้นที่ผิวBET

<sup>b</sup>ขนาดผลึกจากเส้นกราฟโดยใช้สมการ Scherrer equation.

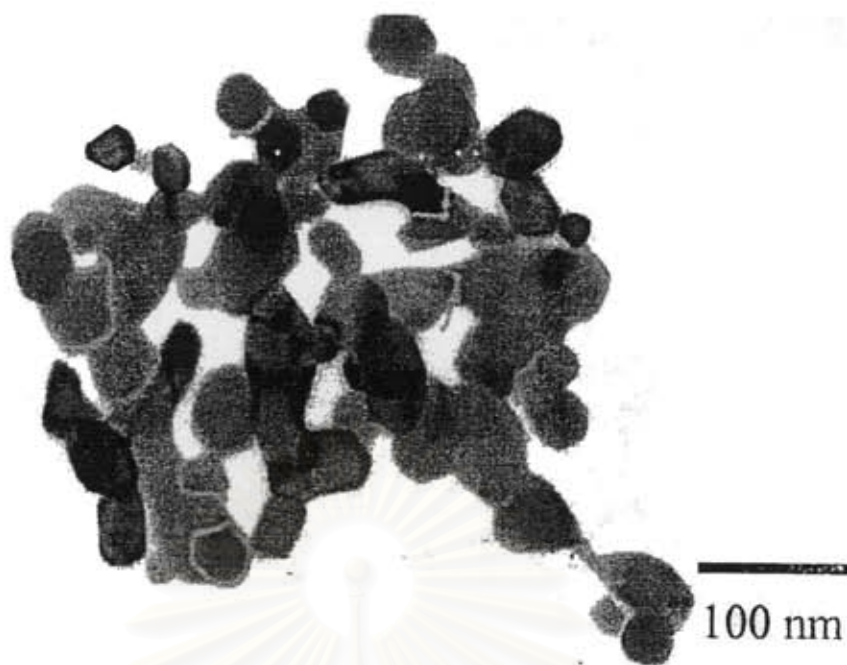
<sup>c</sup>ขนาดผลึกจากรูป TEM

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.31 รูปแบบ XRD ของนิกเจลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300°C ก่อนและหลังจากให้ความร้อนที่ (b) 500 °C (c) 600°C (d) 700 °C (e) 800 °C และ (f) 900°C





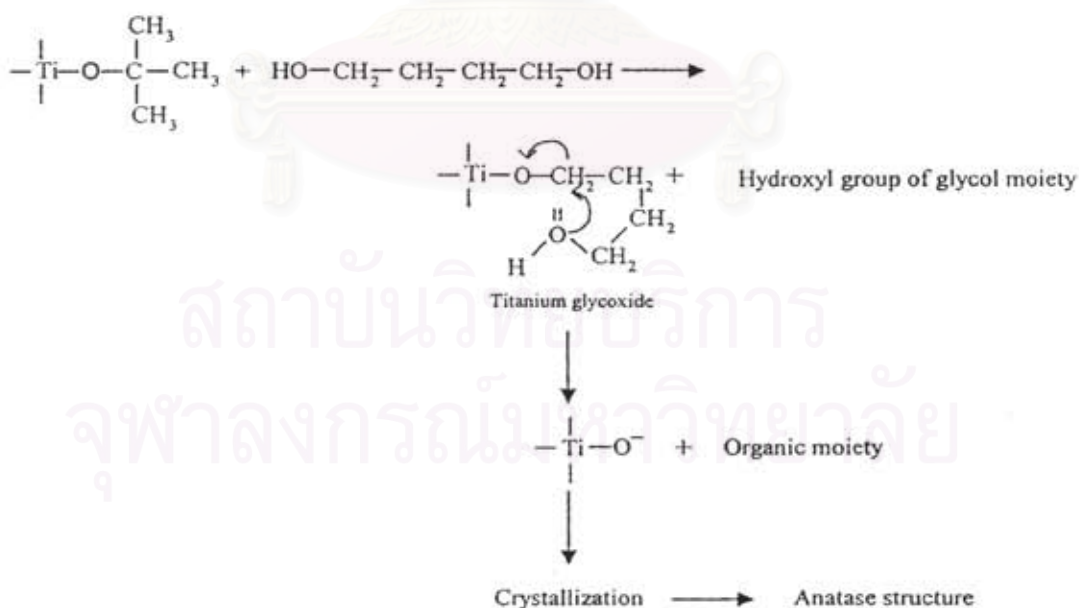
รูปที่ 4.32(a) รูป TEM ของนิกเกิลออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C



รูปที่ 4.32(b) รูป TEM ของแมกนีเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ 300 °C หลังให้ความร้อนที่ 900 °C

#### 4.7 การหาความเสถียรทางความร้อนของผลิตภัณฑ์

คุณสมบัติและความเสถียรทางความร้อนของผลิตภัณฑ์สามารถควบคุมได้โดย การก่อตัวของผลึก (เช่น สภาพของปฏิกิริยา, โครงสร้างของสารตั้งต้น, ชนิดของตัวทำละลาย) กลไกขององค์ประกอบของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกศึกษาโดย Theinkaew [28] ปฏิกิริยาของ titanium tert-butoxide ใน 1,4-butanediol ที่อุณหภูมิ 300°C (ปฏิกิริยาไกลโคเทอร์มอล) ได้ผลเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ ภายใต้สภาวะไกลโคเทอร์มอล titanium tert-butoxide ถูกเปลี่ยนไปเป็นไกลโคไซด์ได้ง่าย การสลายตัวด้วยความร้อนของโมเลกุลไกลโคไซด์ทำได้โดยเกิดการรวมตัวภายในโมเลกุลของหมู่ไฮดรอกซิลหลักของไกลโคไซด์ส่วนหนึ่ง ได้เป็น  $\equiv\text{Ti}-\text{O}^-$  และถูกแทนที่โดยแรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสของไอออนไทเทเนียมกับไอออนอีกอันหนึ่งและผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์แอนาเทส การก่อตัวของ titanium tert-butoxide ใน 1,4-butanediol สามารถอธิบายได้ดังนี้



รูปที่ 4.33 กลไกปฏิกิริยาไกลโคเทอร์มอลสำหรับการก่อตัวไทเทเนียมไดออกไซด์



สำหรับโครเมียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน แสดงข้อมูลดังตารางที่

4.7 และนำข้อมูลระหว่าง  $\log \text{BET}/\text{BET}_0$  และ  $\log T \text{ (K)}/\sqrt{d_0}$  สร้างกราฟแสดงดังรูปที่ 4.35

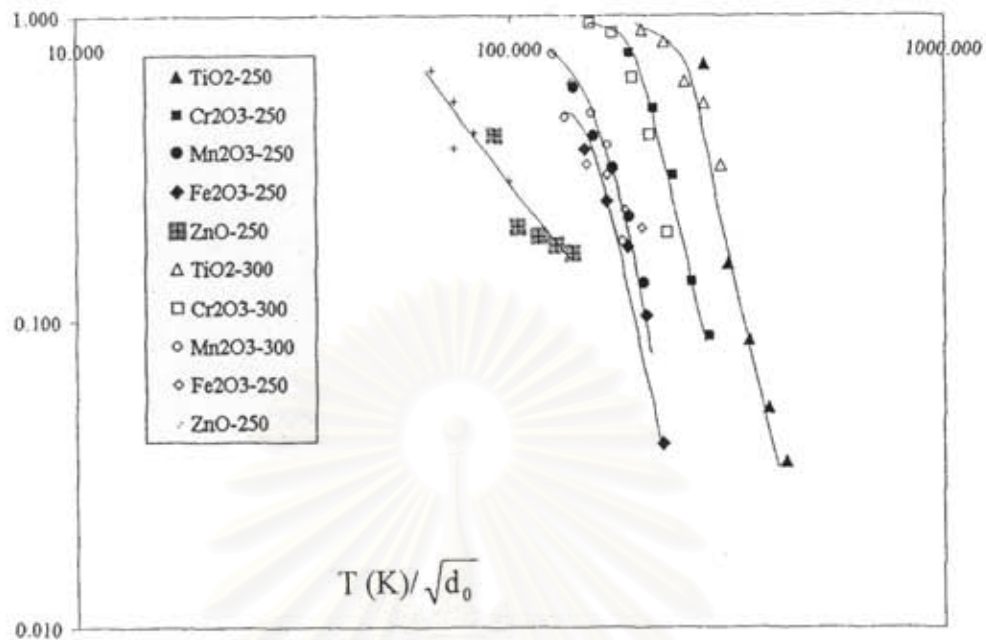
รูปที่ 4.35 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเสถียรทางความร้อนของโครเมียมออกไซด์กับความแตกต่างของขนาดผลึกที่สังเคราะห์ที่มีลักษณะเป็นเส้นตรง เมื่อเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิเดียวกัน ผลิตภัณฑ์ที่ขนาดเล็กจะมีค่าความเสถียรทางความร้อนต่ำ

ตารางที่ 4.7 ข้อมูลค่าความเสถียรทางความร้อนสำหรับโครเมียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างกัน

โลหะออกไซด์	สังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่ 250°C		สังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่ 300°C	
	T (K)/ $\sqrt{d_0}$	BET/BET <sub>0</sub>	T (K)/ $\sqrt{d_0}$	BET/BET <sub>0</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	192.053	0.745	154.507	0.944
	216.899	0.490	174.495	0.874
	241.744	0.296	194.483	0.622
	266.589	0.133	214.471	0.402
	291.434	0.088	234.459	0.192
TiO <sub>2</sub>	285.957	0.686	204.661	0.893
	322.950	0.153	231.137	0.815
	359.943	0.086	257.614	0.603
	396.936	0.052	284.090	0.511
	433.929	0.034	310.566	0.320



	141.742	0.575	126.535	0.744
	157.979	0.400	141.029	0.592
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	174.215	0.311	155.524	0.475
	190.451	0.218	170.018	0.370
	206.687	0.132	184.512	0.181
	150.161	0.360	134.562	0.461
	169.587	0.245	151.970	0.321
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	189.012	0.173	169.378	0.298
	208.438	0.104	186.785	0.229
	227.864	0.040	204.193	0.200
	92.325	0.401	65.494	0.660
	104.269	0.203	73.967	0.518
ZnO	116.213	0.188	82.440	0.407
	128.157	0.177	73.967	0.362
	140.100	0.166	99.385	0.284



รูปที่ 4.35 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\log \text{BET}/\text{BET}_0$  และ  $\log T(K)/\sqrt{d_0}$  ของโลหะออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน

ในส่วนอื่น ได้ทำการเปรียบเทียบค่าความเสถียรทางความร้อนระหว่างโลหะออกไซด์ที่แตกต่างกัน โดยนำขนาดผลึกของผลิตภัณฑ์มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $d/d_0$  กับ  $d_0$  แสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้

## สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

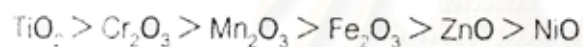
$$\text{ค่าความเสถียรทางความร้อน} = d/d_0$$

โดย  $d$  = ขนาดผลึกของผลิตภัณฑ์หลัง calcine ที่  $900^\circ\text{C}$

$d_0$  = ขนาดผลึกของผลิตภัณฑ์ก่อน calcine ที่  $900^\circ\text{C}$

สาเหตุการเปลี่ยนขนาดผลึกหลังจากการให้ความร้อนกับผลิตภัณฑ์ที่ค่าความเสถียรทางความร้อนสูง ขนาดผลึกเปลี่ยนน้อยมาก  $D_0$  ที่ใช้ในรูปแบบเป็นขนาดผลึกผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์และให้ความร้อนที่

อุณหภูมิในการให้ความร้อนต่ำกว่า 900°C การเปรียบเทียบของค่าความเสถียรทางความร้อนระหว่างโลหะออกไซด์ที่ต่างกันจะพิจารณาที่ขนาดผลึกเดียวกันที่ได้จากการสังเคราะห์ จากรูปไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าความเสถียรทางความร้อนสูงเพราะว่าที่ขนาดผลึกเดียวกันเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะอื่นไทเทเนียมไดออกไซด์มีอัตราการโตของขนาดผลึกต่ำที่สุด และนิกเกิลออกไซด์มีอัตราการโตของขนาดผลึกสูง ดังนั้นนิกเกิลออกไซด์ไวต่อการเพิ่มขนาดผลึกมากกว่าโลหะออกไซด์อื่น โครงสร้างสไปเนลที่ได้จากการสังเคราะห์และหลังจากให้ความร้อนที่ 900°C พบว่าประพฤติกรรมเหมือนเดิม แสดงให้เห็นว่าหลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงโครงสร้างสไปเนลก็ยังประพฤติกรรมเหมือนเดิม ค่าความเสถียรทางความร้อนจัดเรียงตามลำดับตามขนาดผลึกได้ดังนี้



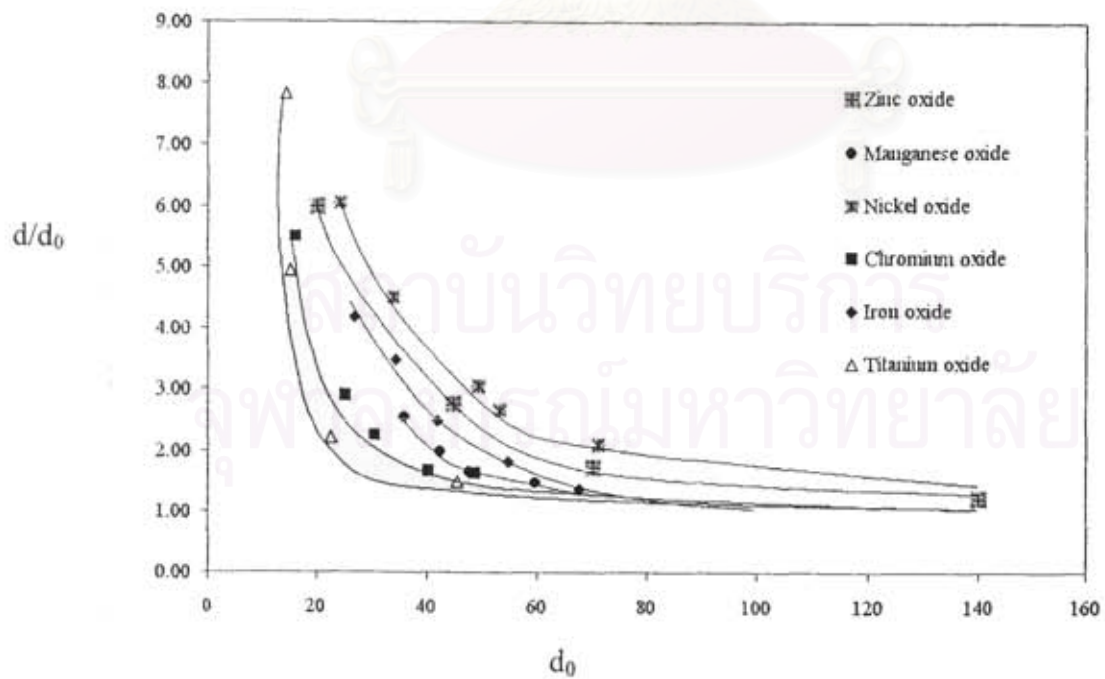
จากผลข้างต้นสามารถอธิบายได้โดยผลของโครงสร้างผลึก ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล [29] สำหรับโครเมียมออกไซด์, แมงกานีสออกไซด์และเหล็กออกไซด์มีโครงสร้างแบบ corundum ปัจจัยที่มีผลต่อค่าความเสถียรทางความร้อนของโลหะออกไซด์คือความแข็งแรงของพันธะระหว่างประจุโลหะและออกซิเจน เพราะว่าการโตของขนาดผลึกสัมพันธ์ต่อการสร้างพื้นผิวออกไซด์ [17] จึงดีออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลและนิกเกิลออกไซด์มีโครงสร้างแบบคิวบิก

ตารางที่ 4.8 ข้อมูลขนาดผลึกของผลิตภัณฑ์ก่อนให้ความร้อน ( $d_0$ ) และหลังให้ความร้อนที่  $900^{\circ}\text{C}$  ( $d$ )

Metal oxides	$d_0$	$d$
$\text{TiO}_2$	14.27	111.59
	14.99	74.06
	22.54	49.73
	34.93	52.3
	45.28	67.32
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	16.09	88.30
	25.03	72.36
	30.48	68.45
	40.10	66.73
	48.50	79.04
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	35.92	91.36
	42.13	83.13
	47.63	78.3
	59.6	87.33
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	26.84	112.26
	34.08	118.7
	41.8	103.7
	54.5	99.4
	67.5	92.6



ZnO	20.2	120.3
	44.6	123.1
	70.1	121.6
	139.3	178.0
NiO	24.04	145.4
	33.82	152.5
	49.11	149.8
	53.2	140.7
	71.1	148.5



รูปที่ 4.36 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $d/d_0$  ต่อ  $d_0$  ของโลหะออกไซด์ที่ต่างกัน

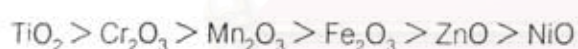
## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

สรุปผลการทดลองของงานวิจัย

- 1) อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาของการเกิดผลึกสามารถควบคุมคุณสมบัติทางกายภาพและค่าความเสถียรทางความร้อนของโลหะออกไซด์
- 2) ขนาดผลึกมีผลต่อค่าความเสถียรทางความร้อน ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กจะมีค่าความเสถียรทางความร้อนต่ำกว่าผลึกขนาดใหญ่
- 3) การเปรียบเทียบค่าความเสถียรทางความร้อนของโลหะออกไซด์ทรานซิชันกับอัตราการโตของผลึก แสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้



#### 5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับการศึกษาต่อ

จากการสรุปข้างต้น ข้อเสนอแนะในการทำการศึกษาต่อมีดังนี้

- 1) ศึกษากลไกของผลึกของโครเมียมออกไซด์จากวิธีไกลโคเลเทอร์มอล
- 2) ศึกษาการนำผลิตภัณฑ์จากวิธีไกลโคเลเทอร์มอลมาประยุกต์ใช้ในงานตัวเร่งปฏิกิริยาโดยหา activity และ เปรียบเทียบกับวิธีอื่น

หลายงานวิจัยนำไปทดลองกับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม เช่น  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

ดังนั้นจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจที่จะใช้วิธีไปเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- [28] S. Theinkaew, Synthesis of large-surface area silica modified titanium (IV) oxide ultra fine particles. Master degree, Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering Chulalongkorn University, 2000.
- [29] D. L. Trimm, Design of Industrial Catalysts, Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## เอกสารอ้างอิง

- [1] P. Moriceau, B. Grzybowska, Y. Barbaux, G. Wrobel and G. Hecquet. Oxidative dehydrogenation of isobutane on Cr-Ce-O oxide: I. Effect of the preparation method and of the Cr content. *Appl. Catal. A* 168(1998): 269-277.
- [2] S. DeRossi, G. Ferraris, S. Fremiotti, V. Indovina and A. Cimino. Isobutane dehydrogenation on chromia/zirconia catalysts. *Appl. Catal. A* 106(1993): 125-141.
- [3] S. DeRossi, G. Ferraris, S. Fremiotti, E. Garrone, G. Ghiotti, M. Campa and V. Indovina. Propane dehydrogenation on chromia silica and chromia alumina catalysts. *J. Catalysis* 148(1994): 36-46.
- [4] S. Udonsak, R. Anthony. Isobutane dehydrogenation on chromia/silica-titania mixed oxide and chromia/gamma-alumina catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35(1996): 47-53.
- [5] F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifiro, A. Bartolini, D. Ghisletti, R. Iezzi, A. Santucci and G. DelPiero. Chemical and physical characterization of alumina-supported chromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane. *J. Catalysis* 158(1996): 236-250.
- [6] B. Grzybowska, J. Sloczynski, R. Grabowski, K. Wcislo, J. Stoch and A. Kozlowska. Chromium oxide/Alumina catalysts in oxidative dehydrogenation of isobutane. *J. Catalysis* 178(1998): 687-700.
- [7] L. R. Mentastay, O. F. Gorris and L. E. Cadus. Chromium oxide supported on different  $Al_2O_3$  supports: catalytic propane dehydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38(1999): 396-404.
- [8] J. Engweiler, J. Nickl, A. Baiker, K. Kohler, C. W. Schlapfer and A. Vonzelewsky. Chromia supported on titania. 2. Morphological properties and catalytic behavior in the selective reduction of nitric-oxide by ammonia. *J. Catalysis* 145(1994): 141-150.
- [9] T. A. Ramanarayanan, J. D. Mumford, C. M. Chun and R. Petkovic. Transport through chromia films. *Solid State Ionics* 136(2000): 89-90.
- [10] M. Chatterjee, B. Siladitya and D. Ganguli. Chromia microspheres by the sol-gel technique. *Mat. Lett.* 25(1995): 261-263.
- [11] H. Edward Curry-Hyde and A. Baiker. Catalytic reduction of nitric oxide over amorphous and crystalline chromia. *Appl. Catal. A* 90(1992): 183-197.
- [12] T. Tsuzuki, and P. G. McCormick. Synthesis of  $Cr_2O_3$  nanoparticles by mechanochemical processing. *Acta Materialia* 48(2000): 2795-2801.



- [13] J. Mougín, T. Le Bihan and G. Lucazeau. High pressure study of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  obtained by high temperature oxidation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *J. Phy. Chem. Solids*, 62(2001): 553-563.
- [14] A. E. Gash, T. M. Tillotson, J. H. Satcher Jr., L. W. Hrubesh, and R. L. Simpson. New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salts precursors. *J. Non-Cryst. Solids*, 285(2001): 22-28.
- [15] J. Kirchnerova, D. Klvana, and J. Chaouki. Preparation and characterization of alumina and chromia cryogel-based catalysts. *Appl. Catal. A* 196(2000): 191-198.
- [16] N. Arul Dhas, Y. Koltypin and A. Gedanken. Sonochemical preparation and characterization of ultrafine chromium oxide and manganese oxide powders. *Chem. Mater*, 9(1997): 3159-3163.
- [17] H. H. Kung, *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*, Elsevier Science Publishers (1991).
- [18] Y. Oguri, R. E. Riman and H. K. Bowen. Processing of anatase prepared from hydrothermally treated alkoxy-derived hydrous titania. *J. Mater. Sci*, 23(1988): 2897-2904.
- [19] M. Kondo, K. Shinozaki, R. Ooki and N. Mizutani. Crystallization behavior and microstructure of hydrothermal treated monodispersed titanium dioxide particles. *J. Cerm. Soc. Japan* 102(1994): 740-744.
- [20] M. Inoue, Y. Kondo and T. Inui. An ethylene glycol derivative of boehmite. *Inorg. Chem*, 27(1988): 215-221.
- [21] M. Inoue, and H. Tanino. Formation of microcrystalline  $\alpha$ -alumina by glycothermal treatment of gibbsite. *J. Am. Cerm. Soc.* 72(1989): 352-353.
- [22] M. Inoue, and H. Kominami. Thermal transformation of  $\alpha$ -alumina formed by thermal decomposition of aluminum alkoxide in organic media. *J. Am. Cerm. Soc.* 75(1992): 2597-2598.
- [23] M. Inoue, and H. Kominami. Novel synthetic method for the catalytic use of thermally stable zirconia: Thermal decomposition of zirconium alkoxide in organic media. *Appl. Catal. A* 97(1993): L25-L30.
- [24] M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami and T. Inui. Synthesis of submicron spherical crystals of gadolinium gallium garnets by the glycothermal method. *J. Mater. Sci. Lett.* 14(1995): 1303-1305.
- [25] M. Inoue, H. Otsu and T. Inui. Glycothermal synthesis of rare earth aluminum garnets. *J. Alloys Comp.* 226(1995): 146-151.
- [26] H. Kominami, J. Kato, and Y. Takada. Novel synthesis of microcrystalline titanium (IV) oxide having high thermal stability and ultra high photocatalytic activity: Thermal decomposition of titanium alkoxide in organic solvent. *J. Catal. Lett.* 46(1997): 235-240.
- [27] H. Kominami, M. Kohno, and Y. Takada. Hydrolysis of titanium alkoxide in organic solvent at high temperature: A new synthetic method for nanosized, thermally stable titanium (IV) oxide. *J. Ind. Chem. Res.* 38(1999) 3925-3931.