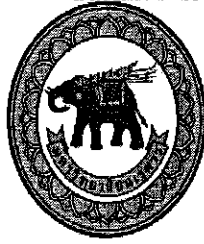


สัญญาเลขที่ R2559C000

อภิธานการ



สำนักหอสมุด

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ชื่อโครงการ

การสังเคราะห์ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ที่มีการเจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชัน  
เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

ดร. ดวงดาว จันท์เนย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร

วันลงทะเบียน 1 ส.ค. 2562

เลขทะเบียน 1020530

เลขเรียกหนังสือ 9 00

181

.C4

01716

2559

สนับสนุนโดย

งบประมาณรายได้มหาวิทยาลัยนเรศวร

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

## ชื่อโครงการ

การสังเคราะห์ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ที่มีการเจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชัน เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

## หัวหน้าโครงการ

ดร. ดวงดาว จันทรเนย

## บทคัดย่อ

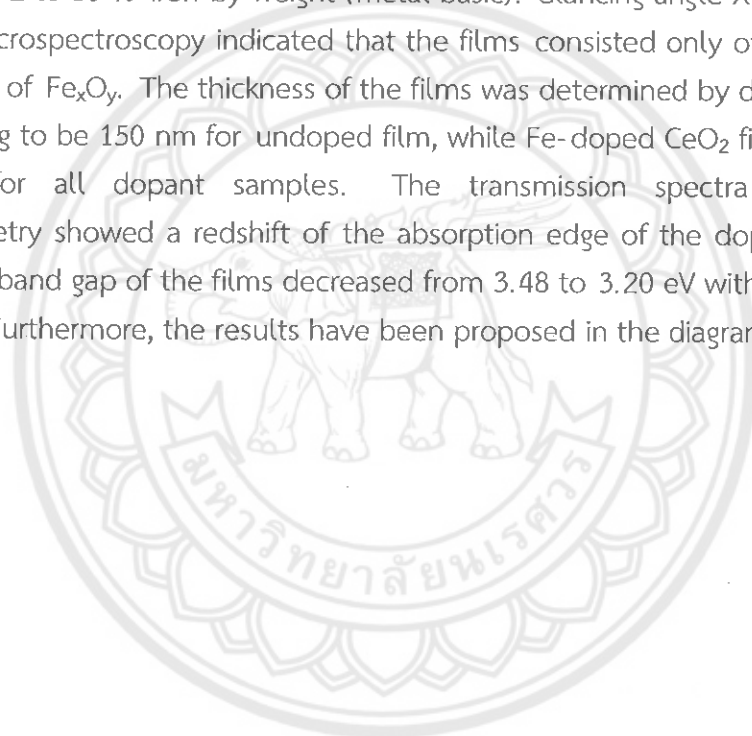
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่เจือด้วยเหล็ก ด้วยเทคนิค spin coating โดยการทดลองนี้ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ การสังเคราะห์ การหาลักษณะเฉพาะ โดยได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight%) ที่ต่างกันโดยวิธี spin coating จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD pattern) พบว่า อนุภาคซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็กร้อยละ 2, 4, 6, 8, และ 10 โดยน้ำหนัก มีโครงสร้างเป็นเฟสเดียวกันทั้งหมด Calcium fluorite structure และมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เหมือนกับซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ (JCPDS No. 340394) นอกจากนี้ยังพบว่าที่ปริมาณการเจือเหล็กเพิ่มขึ้นมีผลต่อ ระดับความเข้มของ XRD peak เนื่องจากมีการแทนที่ของ ไอออนเหล็ก (solid solution) เข้าไปในโครงสร้างผลึกของ ซีเรียมไดออกไซด์ โดยยืนยันได้จาก เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) โดยพบว่าซีเรียมไดออกไซด์มีความเป็นผลึกลดลงอย่างชัดเจนหลังจากการเจือเหล็กที่ปริมาณสูงขึ้น ความหนาของชั้นฟิล์มที่เคลือบอยู่บน FTO substrate วัดได้จาก dual beam focused ion beam milling (FIB) พบว่า ลักษณะของฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ในระหว่างการทดลองนี้ อยู่ในช่วงของขนาดของ ฟิล์มบาง โดย ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์มีความหนา 150 nm ในขณะที่ ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็กที่ทุกความเข้มข้นมีค่าความหนาอยู่ในช่วงเดียวกันคือ 200 nm เมื่อพิจารณาสมบัติการตอบสนองเชิงแสง (optical properties) พบว่า ที่ระดับการเจือเหล็กที่ความเข้มข้นสูงๆ มีผลทำให้ ช่องว่างระดับพลังงาน (band gap,  $E_g$ ) มีค่าลดลง สอดคล้องกับความสามารถในการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่สูงขึ้น (red shift) ซึ่งส่งผลให้ความต้องการใช้พลังงานน้อยลงในการกระตุ้น

**Project Title** Effect of iron doping on the structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> films

**Principal investigator** Dr. Duangdao Channei

### ABSTRACT

Undoped and Fe-doped CeO<sub>2</sub> thin films were fabricated by spin coating on F-doped tin oxide glass substrates followed by annealing at 500 °C for 15 h. The concentration of the dopant was varied from 2 to 10 % iron by weight (metal basic). Glancing angle X-ray diffraction and laser Raman microspectroscopy indicated that the films consisted only of CeO<sub>2</sub> without any impurity phases of Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. The thickness of the films was determined by dual beam focused ion beam milling to be 150 nm for undoped film, while Fe-doped CeO<sub>2</sub> films have thickness of 200 nm for all dopant samples. The transmission spectra from UV-visible spectrophotometry showed a redshift of the absorption edge of the doped films, and the optical indirect band gap of the films decreased from 3.48 to 3.20 eV with increasing dopant concentration. Furthermore, the results have been proposed in the diagram of electron-hole trapping.



## Executive Summary

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก โดยวิธีการทดลองได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ การสังเคราะห์ การหาลักษณะเฉพาะ โดยได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วน 2, 4, 6, 8 และ 10 wt.% Fe-doped CeO<sub>2</sub> โดยวิธี spin coating โดยเตรียมจากสารละลายสารตั้งต้น Cerium chloride. 7H<sub>2</sub>O ใน methanol เคลือบลงบน FTO-coated glass substrate ที่ถูกยึดไว้บน เครื่อง spin coating โดยให้ความเร็วในการปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็ว 2000 รอบต่อนาที จากนั้น นำฟิล์มที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ (undoped CeO<sub>2</sub>) ที่มีลักษณะใส เคลือบอยู่บน FTO substrate กรณีเจือด้วยเหล็กให้เตรียมสารตั้งต้นของเหล็กไอออน โดยใช้ละลาย Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6 H<sub>2</sub>O เป็นสารตั้งต้น ลักษณะฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วยเหล็ก (Fe-doped CeO<sub>2</sub>) จะมีสีเหลืองอ่อน และจะเข้มข้นตามปริมาณการเจือเหล็กที่เพิ่มขึ้น

จาก การหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักเท่ากับ 2, 4, 6, 8, และ 10 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ ตรงกับระนาบ (111), (200), (220) และ (311) และมีเฟสเป็นแบบฟลูออไรต์ (fluorite) เมื่อเปรียบเทียบกับไฟล์ JCPDS จะตรงกับเลขที่ 34-0394 จากการตรวจสอบพีคหลักของซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก เทียบกับข้อมูลมาตรฐาน พบว่าพีคหลักนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งค่ามุม  $2\theta$  ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการเจือด้วยเหล็กในปริมาณต่างๆ เนื่องจากรัศมีไอออนของอะตอมเหล็กและซีเรียมที่ใกล้เคียงกัน คือ รัศมีไอออนของอะตอมเหล็ก (Fe<sup>3+</sup>) เท่ากับ 0.064 nm และรัศมีไอออนของอะตอมซีเรียม (Ce<sup>4+</sup>) เท่ากับ 0.101 nm ซึ่งอะตอมของเหล็กนั้นสามารถเข้าไปเกิดสารละลายของแข็ง (solid solution) กับ อะตอมของซีเรียมได้ โดยมีกลไกการเกิดแบบแทรกสอด (Interstitial solid solution) โดย อะตอมของเหล็ก ที่มีขนาดเล็กกว่า จะแทรกตัว อยู่ตาม ช่องว่าง (holes) ในโครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ ที่มีการจัดเรียงกันแบบชิดที่สุด (hexagonal closed packing) และ สเปกตรัมการกระเจิงแสงแบบรามาน (Raman Spectroscopy) ช่วยยืนยัน กลไกการแทนที่ของไอออนเหล็กในโครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ โดยพบว่าที่ปริมาณการเจือเหล็กสูงขึ้น ความเป็นผลึกของซีเรียมไดออกไซด์จะลดลงตามลำดับอย่างชัดเจน โดยที่ระดับการเจือเหล็กร้อยละ 10 โดยมีผลทำให้พีคที่ 450 cm<sup>-1</sup> ปรากฏขึ้นในสเปกตรัมด้วยระดับความเข้มพีคต่ำที่สุด

จากการวิเคราะห์ความหนาของชั้นฟิล์มและ ลักษณะรูพรุนของฟิล์มด้วยเทคนิค dual beam focused ion beam (FIB) พบว่า เนื้อฟิล์มของซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ มีความหนา 150 nm หลังจากเจือเหล็กลงไป ในซีเรียมไดออกไซด์ พบว่า ความหนาของชั้นฟิล์มเพิ่มขึ้น จาก 150 nm ไปเป็น 200 nm เนื่องจากฟิล์มที่เตรียมได้มีความบางมาก ทำให้ระหว่างกระบวนการเผาให้ความร้อน (annealing process) ไอออนบวก (cations) จาก FTO substrate สามารถแพร่เข้าไปในส่วนของเนื้อฟิล์มได้ ทำให้เกิดการรบกวนการโตของ

ผลึกซีเรียมไดออกไซด์ ในโครงสร้างผลึก (Crystal lattice) ส่งผลให้ค่าดัชนีความเป็นผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ (degree of crystallinity) ลดลง ในขณะที่ฟิล์มบาง ซีเรียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วยไอออนของเหล็กที่ระดับการเจือต่างๆ มีความหนาแน่นกว่าคือ ชั้นของเนื้อฟิล์มหนา 200 nm ทำให้ผลของไอออนบวก ที่แพร่จาก FTO substrate มีผลน้อยกว่า ค่าดัชนีความเป็นผลึกจึงมากกว่า

คุณสมบัติเชิงแสง (optical properties) ของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight%) ที่ต่างกัน โดยใช้เครื่อง Diffuse reflectance UV-vis spectroscopy (DR-UV-vis) ผลการทดลองที่ได้จากการใช้เครื่องนี้ สำหรับฟิล์มบาง จะรายงานผลในรูป Transmission spectra โดยจะดูการความสามารถในการส่องผ่านของแสงที่ปริมาณการเจือเหล็กที่แตกต่างกัน จากผลการทดลองพบว่า Transmission spectra ในช่วงแสง visible ของตัวอย่างซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของเหล็กมีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณการเจือเหล็กสูงขึ้น นอกจากนี้ ตัวอย่างที่เจือเหล็ก มีการเลื่อน (shift) ของ ตำแหน่งค่าการดูดกลืนแสงเริ่มต้น (absorption edge) ไปยังตำแหน่งความยาวคลื่นที่สูงขึ้นในช่วงแสง visible ซึ่งสอดคล้องกับช่องว่างระดับพลังงาน (Band gap,  $E_g$ ) ที่ลดลง จากความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่างๆ กับแถบช่องว่างพลังงาน ของซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ ซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก แสดงให้เห็นว่าการเจือด้วยเหล็กนั้นสามารถช่วยให้มีการดูดกลืนแสงในช่วงของแสงวิสิเบิล และมีแถบช่องว่างพลังงานที่ต่ำลง จึงคาดได้ว่าซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็กนั้นจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ดีกว่า ซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ การที่มีแถบช่องว่างพลังงานที่ต่ำกว่าจะเป็นข้อได้เปรียบสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เนื่องจากใช้พลังงานแสงที่ต่ำกว่าในการกระตุ้นอิเล็กตรอนแล้วเกิดปฏิกิริยา ในทางกลับกันตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแถบช่องว่างพลังงานที่สูงนั้นจึงจำเป็นต้องใช้พลังงานแสงที่สูงจึงสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1. กระบวนการเมื่อสารกึ่งตัวนำออกไซด์ของโลหะถูกกระตุ้นด้วยแสง	4
2. กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำซีเรียมไดออกไซด์	5
3. กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะ	6
4. แบบจำลองเครื่องเคลือบสารชนิดปั่นเหวี่ยง (Spin coating)	10
5. กระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเทคนิค Spin coating	11
6. ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็กที่เคลือบอยู่บน FTP substrate	11
7. รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight%) ที่ต่างกัน	13
8. กลไกการเกิดสารละลายของแข็งแบบแทรกสอด ของ $Fe^{3+}$ ใน ช่องว่างของโครงสร้างผลึก ซีเรียมไดออกไซด์แลตทิซ	14
9. สเปกตรัมการกระเจิงแสงแบบรามานของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight%) ที่ต่างกัน	16
10. ภาพตัดขวางแสดงความหนาของชั้นฟิล์มของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight%) ที่ต่างกัน	17

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
11. Transmission spectra ของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight%) ที่ต่างกัน	18
12. ช่องว่างระดับพลังงาน (Band gap, $E_g$ ) และ adsorption edge ของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight%) ที่ต่างกัน	19
13. กลไกการเคลื่อนย้าย $e^-/h^+$ ของ ซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก (10% wt Fe-doped $CeO_2$ )	20



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1. ความสัมพันธ์ระหว่างการเจือด้วยเหล็กที่ปริมาณต่างๆ กับค่ามุม $2\theta$ และ การเปลี่ยนแปลงปริมาตรหน่วยเซลล์ของโครงสร้างเฟสของซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์ที่เจือด้วยเหล็ก	15
2. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างช่องว่างระดับพลังงาน ของ ซีเรียมไดออกไซด์ที่ปริมาณการเจือเหล็กที่แตกต่างกัน	19





## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
Executive Summary	ค
สารบัญรูป	จ
สารบัญตาราง	ช
<b>สารบัญ</b>	<b>๗</b>
<b>บทที่ 1 การทบทวนวรรณกรรม แนวคิด และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	<b>1</b>
1.1 บทนำ	1
1.2 ทฤษฎี สมมุติฐาน	3
1.3 การทบทวนวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	9
<b>บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย</b>	
2.1 การเตรียมฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ และซีเรียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วยเหล็กโดยวิธีโซล-เจลแบบ Spin coating	10
<b>บทที่ 3 ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย</b>	
3.1 การหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีและเทคนิครามานสเปคโตรสโคปี	12
3.2 การวิเคราะห์ความหนาของชั้นฟิล์มและ ลักษณะรูพรุนของฟิล์มด้วยเทคนิค dual beam focused ion beam (FIB)	16
3.3 คุณสมบัติเชิงแสง (optical properties) ของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight%) ที่ต่างกัน โดยใช้เครื่อง Diffuse reflectance UV-vis spectroscopy (DRS UV-vis)	17
<b>บทที่ 4 สรุปผลการวิจัย</b>	<b>21</b>
เอกสารอ้างอิง	22
ภาคผนวก	26

## บทที่ 1

### การทบทวนวรรณกรรม แนวคิด และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 1.1 บทนำ

ในปัจจุบันประเทศไทย มีฐานการผลิตต่าง ๆ ในระดับอุตสาหกรรมได้เพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมาก โดยบางโรงงาน อาจมีการจัดการกับน้ำเสียที่เกิดจากขั้นตอนการผลิตที่ได้ประสิทธิภาพ แต่ก็นับเป็นส่วนน้อยเมื่อเทียบกับจำนวนน้ำเสียที่เกิดจากกิจกรรมของมนุษย์ ทั้งภายในบ้านเรือน ชุมชน เกษตรกรรม รวมถึงโรงงานต่าง ๆ ที่ไม่มีประสิทธิภาพด้านการกำจัดน้ำเสีย สารที่ปะปนออกมามีทั้งสารอินทรีย์ และ สารอนินทรีย์ ซึ่งนับวัน ปัญหาทางด้านมลพิษทางน้ำ และยิ่งทวีความรุนแรงมากขึ้นเรื่อย ๆ เป็นต้นเหตุของปัญหาทางด้านสุขภาพของมนุษย์ และ เป็นพิษกับสิ่งมีชีวิตในน้ำ เกิดการเน่าเหม็น เกิดสีทำให้ไม่สามารถใช้อุปโภคบริโภคได้ [1]

ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องมีการแก้ไขปัญหาน้ำเสียเหล่านี้ ซึ่งพบว่ามีอยู่หลายวิธี เช่น วิธีการทำให้สะเทิน (neutralization), วิธีการปรับสภาพ (equalization), วิธีการรวมตัวและวิธีการสมานตะกอน (coagulation and flocculation), วิธีการทำให้เป็นตะกอน (precipitation) และ กรรมวิธีทางชีววิทยา (biological treatment) [2]

นอกจากที่กล่าวมานี้ พบว่า ยังมีอีกวิธีที่น่าสนใจและเป็นวิธีใหม่ในการบำบัดน้ำเสียโดยการใช้ ปฏิริยาเคมีที่มีแสงเป็นตัวกระตุ้น (photochemical reactions) ของตัวเร่งปฏิริยา (catalyst) โลหะออกไซด์ (metal oxide) ซึ่งกระบวนการนี้จัดอยู่ในประเภทของกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (advanced oxidation processes: AOPs) คือเป็นการทำความสะอาดทางเคมีโดยใช้ตัวออกซิไดซ์ ที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ในน้ำได้ สามารถจัดจำแนกได้เป็น 2 ลักษณะ คือ การเร่งปฏิริยาด้วยแสง แบบเอกพันธ์ (homogeneous) และวิวิธพันธ์ (heterogeneous) ความแตกต่างของทั้งสอง ลักษณะนี้ คือ เป็นระบบเฟสเดียว และเป็นระบบสองเฟส ตามลำดับ โดยอยู่บนพื้นฐานของความสามารถในการที่อิเล็กตรอน (electron,  $e^-$ ) และโฮล (hole,  $h^+$ ) ในการเกิดปฏิริยารีดอกซ์ (ปฏิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน) แต่อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพของการเร่งปฏิริยาด้วยแสงในกระบวนการนี้อาจเกิดการยับยั้งจากการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮล (electron/hole recombination) ซึ่งอาจทำให้ปฏิริยารีดอกซ์ สิ้นสุดลงได้

ดังนั้นจึงต้องปรับปรุงกระบวนการ การเร่งปฏิริยาด้วยแสงหรือพัฒนาตัวเร่งปฏิริยา เพื่อลดการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล โดยปกติแล้วความสัมพันธ์ของอัตราการรวมตัวกันใหม่กับปริมาณอิเล็กตรอนและโฮล จะเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง โดยถ้าปฏิริยารีดักชันสามารถเกิดได้อย่างรวดเร็วซึ่งหมายถึง หากที่แถบการนำ (conduction band) มีปริมาณอิเล็กตรอนของอนุภาคที่เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำ (semiconductor) บรรจุอยู่มาก จะมีผลทำให้การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮลมีอัตราลดลง และประสิทธิภาพของปฏิริยาออกซิเดชันจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากโฮลสามารถทำปฏิริยาออกซิเดชันได้มากขึ้นที่แถบวาเลนซ์ (valence band) ผลลัพธ์ที่ได้คือ เป็นการส่งเสริม เกิดปฏิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์ ที่ผิวของตัวเร่งปฏิริยา [3] สารกึ่งตัวนำจากออกไซด์ของโลหะที่ใช้กันมาก สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิริยาเชิงแสง มีหลายชนิดด้วยกัน ได้แก่ ซิงออกไซด์ (ZnO), บิสมัทวานาเดต ( $BiVO_4$ ), ทังสเตนออกไซด์ ( $WO_3$ ), ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ), และ ซีเรียมไดออกไซด์ ( $CeO_2$ ) เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้สนใจการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงโดยใช้ซีเรียมไดออกไซด์ เนื่องจาก สมบัติเด่นของตัว ซีเรียมไดออกไซด์ คือ มีความเสถียรทางเคมีสูง สามารถทนต่อสภาพกรดและด่างได้เป็นอย่างดี เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และราคาไม่แพงมาก [4] และจากการศึกษาคุณสมบัติ พบว่า ซีเรียมไดออกไซด์ มี ะตอมของซีเรียมสามารถมีประจุได้ 2 สถานะ (valence state) คือ +3 และ +4 ทำให้เกิดเป็นซีเรียมไดออกไซด์ได้ 2 ชนิด คือ  $\text{CeO}_2$  (+4) และ  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (+3) โดยที่ซีเรียม ไดออกไซด์ทั้งสองชนิดมีโครงสร้างผลึกเหมือนกัน คือ เป็นแบบฟลูออไรต์ (cubic fluorite structure) และการเปลี่ยนแปลง (transformation) ระหว่างออกไซด์ทั้งสองเกิดขึ้นได้ง่าย [5] นั่นคือ ในสถานะปกติ  $\text{CeO}_2$  จะมีอะตอมลงใน ตำแหน่งต่าง ๆ ของโครงสร้างอย่างสมบูรณ์ แต่เมื่อมีการเปลี่ยนเป็น  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ทำให้มีตำแหน่งว่างของออกซิเจนเกิดขึ้นในโครงสร้าง ดังนั้น จึงเป็นข้อดี ในการนำ ไปประยุกต์ ใช้งานกันอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะ การผลิตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมยานยนต์ คือ มีการใช้ซีเรียมไดออกไซด์ในการผลิตเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic converter) สำหรับการฟอกไอเสียในท่อไอเสียของรถยนต์ โดยการ เปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และน้ำมันเชื้อเพลิงที่เป็นไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) ที่เผาไหม้ไม่หมดในไอเสีย ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) และไอน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) รวมทั้งการเปลี่ยน ไนโตรเจนออกไซด์ ( $\text{NO}_x$ ) กลับมาเป็น ไนโตรเจน [6]

อย่างไรก็ตาม ซีเรียมไดออกไซด์มีข้อจำกัดในการใช้งาน เนื่องจาก ซีเรียมไดออกไซด์ เป็นสารเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงกึ่งตัวนำซึ่งมีแถบช่องว่างพลังงาน 3.2 eV ดังนั้น โดยธรรมชาติแล้วจะตอบสนองการเกิดปฏิกิริยาภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet) ซึ่งครอบคลุมช่วงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเพียง 4–5% ของสเปกตรัมแสงอาทิตย์ และเพื่อขยายช่วงการดูดกลืนแสงและช่วงการใช้งานไปสู่ช่วงความยาวคลื่นที่สูงขึ้นในช่วงตาคนมองเห็นได้ (วิสิเบิล, visible light) ซึ่งครอบคลุมการดูดกลืนแสงมากถึง 42% ของสเปกตรัมแสงอาทิตย์ [7] การพัฒนาและปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของ ออกไซด์ของโลหะ มีหลายวิธี เช่น [8, 9]

- การเจือด้วยโลหะมีสกุล (noble metal)
- การเจือด้วยไอออนโลหะทรานซิชัน (transitional metal ion)
- การตกสะสมด้วยโลหะ (metal deposition)
- การทำเป็นวัสดุผสมกับสีย้อม (dye sensitized metal oxide)
- การ ปลูกฝังไอออนโลหะ (metal ion implantation)
- การทำเป็นสารกึ่งตัวนำคอมโพสิต (composite semiconductor) เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้ จึงสนใจการปรับปรุงประสิทธิภาพของซีเรียมไดออกไซด์ โดยการปรับแต่งพื้นผิวด้วย ไอออนในกลุ่มโลหะทรานซิชัน เพื่อให้ซีเรียมไดออกไซด์ สามารถถูกกระตุ้นด้วยแสงในช่วงแสงที่ตาสามารถมองเห็นได้ (Visible light region) ที่มีความยาวคลื่นในช่วง 400–800 นาโนเมตร โดยของไอออนของโลหะ สามารถช่วยเพิ่ม การถ่ายเทอิเล็กตรอนของซีเรียมไดออกไซด์ทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงมีประสิทธิภาพสูงขึ้น อีกทั้งยังสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เพิ่ม ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงสำหรับการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำ [10] เนื่องจากการนำไอออนของโลหะ มาเจือในซีเรียมไดออกไซด์ สามารถทำให้อิเล็กตรอน และโฮลเกิดการรวมตัวกันยากขึ้น โดยไอออนของโลหะ จะสร้างระดับพลังงานสำหรับ จับอิเล็กตรอนและโฮล (shallow electron/hole trapping) ดังนั้นจึงทำให้อัตราการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลลดลง จึงสามารถเพิ่มอัตราการเคลื่อนย้ายของ อิเล็กตรอนและโฮลไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และเกิดย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ภายในน้ำเสียได้ดี [11]

นอกจากนี้ ลักษณะทางกายภาพของวัสดุ ยังมีผลต่อการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงสนใจการขึ้นรูปวัสดุให้เป็นฟิล์มบาง มีข้อดีคือ ทำให้ง่ายต่อการคัดแยกออกจากเครื่องวัดคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photoreactor) ทำให้นำตัวเร่งกลับมาใช้งานซ้ำได้หลายครั้ง เพื่อประโยชน์ในการช่วยลดต้นทุนการผลิต

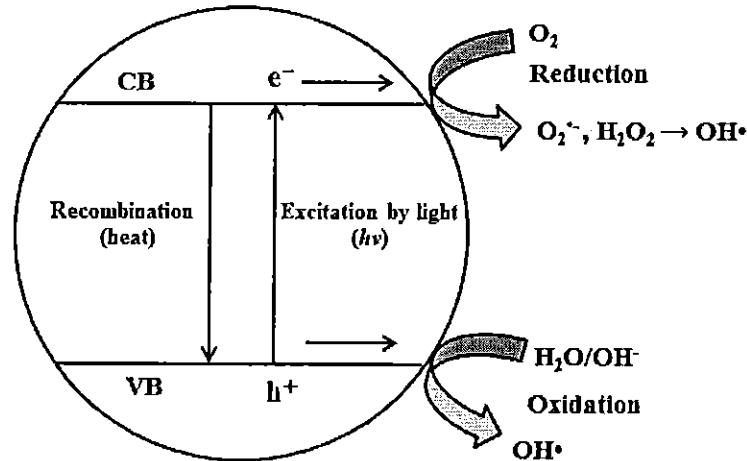
## 1.2 ทฤษฎี สมมุติฐาน (ถ้ามี) และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysis) และ หลักการของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส (Fundamental of photocatalysis reaction)

ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส (photocatalysis) คือ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการใช้แสงและตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา โดยเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นกับอะตอมหรือโมเลกุลที่ถูกฉายด้วยแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต หรือในช่วงวิสิเบิล ที่มีความยาวคลื่น อยู่ในช่วง ระหว่าง 200 ถึง 800 นาโนเมตร ทั้งนี้แสงที่นำมาใช้ต้องเป็นแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมที่จะเข้าไปกระตุ้นการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (band gap) ภายในตัวเร่งปฏิกิริยา จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสขึ้นได้ [12]

ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสต้องมีองค์ประกอบ คือ

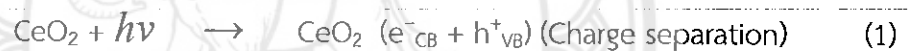
- ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น สารกึ่งตัวนำออกไซด์ของโลหะ (metal oxide semiconductor)
- พลังงานแสง ที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานโฟตอน ( $h\nu$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ออกซิเจน และ สารตัวกลางที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา เช่น ไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical,  $\text{OH}^\cdot$ ) และ ซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (superoxide radical,  $\text{O}_2^\cdot-$ )

องค์ประกอบของสารกึ่งตัวนำ ประกอบด้วยวาเลนซ์แบนด์ (valence band, VB) และคอนดักชันแบนด์ (conduction band, CB) ซึ่งในสารกึ่งตัวนำ ระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์จะไม่ติดกัน โดยเกิดเป็นช่องว่าง ซึ่งเรียกว่าช่องว่างระดับพลังงาน (band gap) ดังแสดงในรูปที่ 1 หลักการโดยทั่วไป คือ เมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ ได้รับพลังงาน โฟตอนจากแสง ( $h\nu$ ) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ในขณะที่เดียวกันที่บริเวณวาเลนซ์แบนด์จะเกิดโฮล ซึ่งเป็นประจุบวกสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระในวาเลนซ์แบนด์ ส่วนอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากแถบวาเลนซ์เคลื่อนที่อย่างอิสระทั่วแถบการนำ เช่นกัน ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน/โฮล สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างช่องว่างระดับพลังงานได้ จึงเป็นสาเหตุให้  $e^-/h^+$  รวมตัวกันใหม่ได้ง่าย ( $e^-/h^+$  pairs recombination) [13]



รูป 1 กระบวนการเมื่อสารกึ่งตัวนำออกไซด์ของโลหะถูกกระตุ้นด้วยแสง

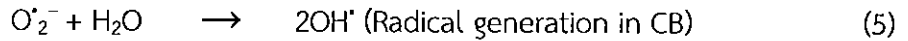
สำหรับกลไกการการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในน้ำ ของซีเรียมไดออกไซด์ เริ่มจากการดูดกลืนแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีพลังงานโฟตอน ( $h\nu$ ) ที่มากกว่าหรือเท่ากับพลังงานของแถบช่องว่างพลังงานของซีเรียมไดออกไซด์ (3.2 eV, ประมาณ 388 นาโนเมตร) [14] อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ให้เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ดังสมการ 1



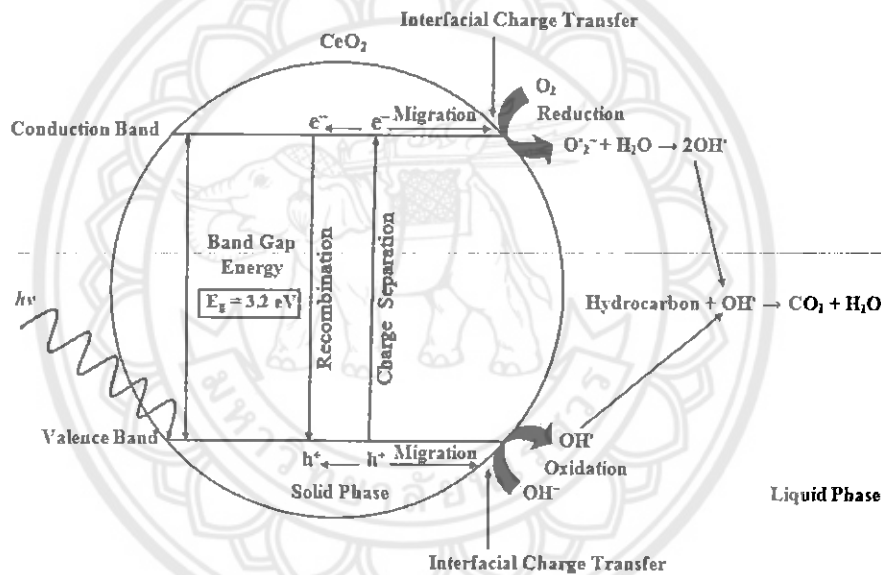
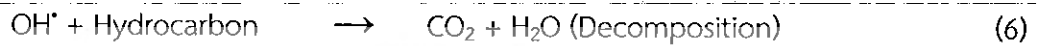
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แถบวาเลนซ์ซึ่งมีโฮล จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) โดยที่โฮลจะทำปฏิกิริยากับน้ำและไฮดรอกไซด์ไอออน (OH<sup>-</sup>) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical, OH<sup>•</sup>) สามารถเขียนเป็นสมการได้ดังสมการที่ 2 และ 3 ซึ่งเป็นตัวออกซิเดนต์ที่แรงมากในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้



อีกทางด้านหนึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แถบการนำไฟฟ้า คืออิเล็กตรอนจะเคลื่อนจากแถบการนำไฟฟ้าไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) ในสารละลาย จากนั้นเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ในสภาวะปกติความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้าไม่มีศักยภาพพอที่จะบำบัดสารอินทรีย์ได้ แต่เนื่องจากในระบบบำบัด มีออกซิเจนละลายน้ำอยู่ ออกซิเจนนี้จะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (superoxide radical, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์และเป็นอนุมูลอิสระที่สามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ได้ นอกจากนั้นแล้วเมื่อซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลทำปฏิกิริยาต่อจะสามารถเกิด ไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH<sup>•</sup>) ขึ้นได้เช่นกัน ดังสมการที่ 4 และ 5



ผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการย่อยสลายสารอินทรีย์คือคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งเกิดจาก ปฏิกิริยารีดอกซ์ของ ไฮดรอกไซด์เรดิคัล ( $OH^{\cdot}$ ) ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมไดออกไซด์ ดังสมการ 6 และ แผนผังกลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของซีเรียมไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2

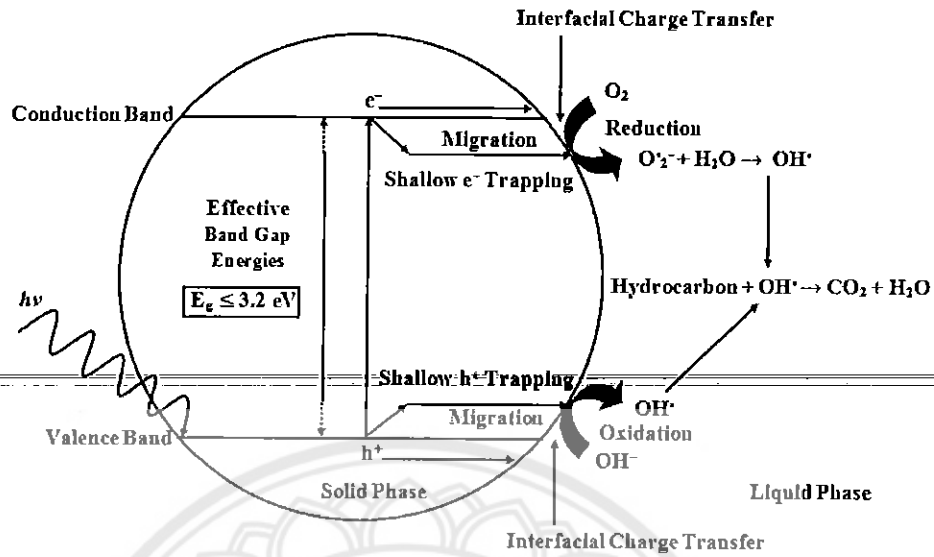


รูป 2 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำซีเรียมไดออกไซด์ [14]

สำหรับกลไกการเร่งปฏิกิริยาการด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะนั้น ไอออนของโลหะที่เจือลงไปจะไปสร้าง ระดับพลังงานย่อย (impurity levels) ภายในช่องว่างแถบพลังงานของซีเรียมไดออกไซด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน หรือ โฮล (shallow electron/hole trapping) เพื่อยับยั้งการรวมตัวกันใหม่ เพราะหากเกิดการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลจะทำประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลดลง เนื่องจาก อิเล็กตรอนและโฮล ไม่สามารถไปเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ [15] ดังแสดงในรูป 3

นอกจากนี้ จะเห็นว่า ระดับพลังงานย่อย ของไอออนของโลหะทำให้แถบช่องว่างพลังงานของซีเรียมไดออกไซด์ แคบลง ซึ่งส่งผลให้ความต้องการใช้พลังงานน้อยลงในการกระตุ้น นั่นคือปกติแล้วซีเรียมไดออกไซด์ต้องใช้พลังงานสูงในช่วงความยาวคลื่นของแสงอัลตราไวโอเล็ตในการกระตุ้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเชิงแสง แต่เมื่อมีชั้น

ของระดับพลังงานย่อยระหว่างแถบการนำไฟฟ้าและแถบวาเลนซ์จะสามารถใช้พลังงานที่อยู่ในช่วงความยาวคลื่นของแสงวิสิเบิลก็เพียงพอสำหรับการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ [16]



รูป 3 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะ

### 1.3 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวกับการปรับปรุงสารกึ่งตัวนำด้วยการเจือด้วยไอออนของโลหะ เพื่อใช้ประโยชน์ ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง นั้น มีการรายงานอย่างแพร่หลาย และ ผ่านการทดลองแล้วว่ามีประสิทธิภาพสูงกว่าสารกึ่งตัวนำแบบบริสุทธิ์ เนื่องจากลักษณะทางกายภาพ คุณสมบัติทางแสงและโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไป ของ สารกึ่งตัวนำนั่นเอง และจากการ ทบทวนวรรณกรรม พบว่า นอกจาก ซีเรียมไดออกไซด์ที่เราสนใจแล้ว การเจือวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) และ บิสมัทวานาเดต ( $\text{BiVO}_4$ ) ด้วยไอออนของโลหะ มีการใช้งานอย่างแพร่หลาย สำหรับ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อย่อยสลายสารอินทรีย์ประเภทสีย้อม (dyes) ในน้ำ ดังตัวอย่างงานวิจัย ในปี ค.ศ. 2008 ของ Xu และคณะ [17] ได้ศึกษาชนิดของโลหะ เหล็ก (Fe), โคบอลต์ (Co),ทองแดง (Cu) ที่มีผลต่อความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ของ บิสมัทวานาเดต ซึ่งเตรียมโดยวิธี อิมเพรคเนชัน และจากการศึกษาหาลักษณะเฉพาะโดยเทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก และพบ เฟสของ เหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),โคบอลต์ออกไซด์ ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) และ คอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) จะอยู่ในพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{M-BiVO}_4$  (M = Fe, Co และ Cu) ตามลำดับ จากการศึกษาสเปกตรัมดูดกลืนที่ในโหมด DRS ในสเปกโตรมิเตอร์ (Diffuse Reflectance Spectroscopy) พบว่าเมื่อเจือโลหะชนิดต่างๆ ในบิสมัทวานาเดตพบว่าการเลื่อนค่าความยาวคลื่นไปยังช่วงของแสงวิสิเบิล และจะเห็นว่าการจากการวิเคราะห์ค่าการเปล่งแสงด้วยโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence) พบว่า บิสมัทวานาเดตที่เจือด้วยโคบอล บิสมัทวานาเดตที่เจือด้วยเหล็ก และ บิสมัทวานาเดตที่เจือด้วยทองแดง จะมีช่วงการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตรและ 800 นาโนเมตร ส่วนความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสำหรับการย่อยสลาย เมธิลีนบลู (Methylene blue) ภายใต้แสงยูวี 250 วัตต์ และ วิสิเบิล 300 วัตต์ พบว่า บิสมัทวานาเดตที่เจือด้วยทองแดง ที่ปริมาณร้อยละ 4 โดยอะตอม จะมีความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเจือโลหะอื่น ๆ

ในปีถัดมา Xu และคณะนักวิจัยกลุ่มเดิม [18] ได้ศึกษาต่อเนื่องถึง การสังเคราะห์วัสดุเร่งปฏิกิริยาบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วยธาตุหายาก (rare earth/ BiVO<sub>4</sub>) เช่น โฮลเมียม (Ho), ซามาเรียม (Sm), เยสเทอร์เบียม (Yb), ยูโรเพียม (Eu), กาโดลิเนียม (Gd), นีโอเมียม (Nd), ซีเรียม (Ce) และ แลนทานัม (La) เตรียมโดยวิธีอิมเพรกเนชัน และเมื่อหาลักษณะเฉพาะโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า บิสมัทวานาเดตและธาตุหายาก ทั้งหมดจะมีเฟสเป็นแบบโมโนคลินิก ส่วนการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและลักษณะทางออสตรูนาวิทยาด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) พบว่า บิสมัทวานาเดตที่เจือด้วยธาตุหายาก ทั้งหมดมีรูปร่างไม่เป็นระเบียบและมีขนาดของเกรน (grain size) โดยเฉลี่ยประมาณ 0.5–1.0 ไมโครเมตร ส่วนกรณีบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ มีลักษณะเป็นแบบทรงกลมและมีขนาดของอนุภาคประมาณ 4–8 ไมโครเมตรและมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 1.89 ตารางเมตรต่อกรัม และจะมีค่าแตกต่างกันไปในกรณีของบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วยธาตุหายาก และ

จากทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วยแกลโดลิเนียมในการย่อยสลายสารเมธิลินบลู ภายใต้แสงยูวี 150 วัตต์ และ วิสิเบิล 150 วัตต์ พบว่า มีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับธาตุในกลุ่มหายากด้วยกัน ซึ่งแปรผันไปตามค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงที่สุด

ต่อมา ในปีเดียวกัน Asiltürk และคณะ [19] ได้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของการย่อยสลาย มาลาโคต์กรีน (malachit green dye, MG) ภายใต้แสงยูวีและแสงวิสิเบิล โดยใช้แสงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) ที่เจือด้วยเหล็ก (Fe<sup>3+</sup>) ตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ด้วยเตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล จากการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่ามีโครงสร้างเฟสเป็นอะนาเทส ซึ่งมีขนาดผลึกใกล้เคียงกันที่ 9 นาโนเมตร และพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือเหล็กที่เพิ่มขึ้นซึ่งอยู่ในช่วง 83–126 ตารางเมตรต่อกรัม นอกจากนี้ ผลของการเจือด้วยไอออนของเหล็ก ทำให้ค่าการดูดกลืนแสงของ ไทเทเนียมไดออกไซด์ เพิ่มขึ้นจาก 387 นาโนเมตร ไปสู่ในช่วง 450–600 นาโนเมตร สำหรับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาแสงสำหรับการย่อยสลาย มาลาโคต์กรีน ภายใต้แสงยูวีและแสงวิสิเบิล พบว่า ที่อัตราส่วนโมลต่อโมลของ Fe<sup>3+</sup> เท่ากับ 0.003 ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงสุด โดยสามารถย่อยสลาย มาลาโคต์กรีน ความเข้มข้น 2.5 มิลลิกรัมต่อลิตร ได้ถึงร้อยละ 81 และ 76 ที่ภายใต้แสงอัลตราไวโอเรตและแสงวิสิเบิล ตามลำดับ ส่วนที่ มาลาโคต์กรีน ความเข้มข้น 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร สามารถย่อยสลายได้ร้อยละ 85 และ 71 สำหรับภายใต้แสงอัลตราไวโอเรตและแสงวิสิเบิล ตามลำดับ นั้นแสดงให้เห็นว่า การเพิ่มปริมาณการเจือไอออนของเหล็กที่มากเกินไป ส่งผล ให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลาย มาลาโคต์กรีน ลดลง

สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวกับการเร่ง ปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้สารกึ่งตัวนำซีเรียมไดออกไซด์นั้น มีมาตั้งแต่ช่วงปี ค.ศ. 2007 โดย Zhai และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาทั้งเรื่องกระบวนการสังเคราะห์ และความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ที่มีแอมโมเนียมไบคาร์บอเนตเป็นตัวตกตะกอนสำหรับนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จากการวิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าค่าความเป็นผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ แปรผกผันกับการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ นั่นคือ การเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์จาก 400°C ไปจนถึง 1000°C แม้จะทำให้ความเป็นผลึกสูงขึ้น แต่ ในขณะเดียวกันขนาดอนุภาคจะมีขนาดเพิ่มขึ้น จากการวิเคราะห์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าขนาดอนุภาคของ ซีเรียมไดออกไซด์ที่เผาที่ 400 มีขนาด 8 นาโนเมตร และสำหรับอุณหภูมิการเผาที่ 1000°C ทำให้ขนาดอนุภาคเพิ่มไปถึง 34 นาโนเมตร นอกจากนี้ อุณหภูมิและขนาดที่เพิ่มขึ้นของซีเรียมไดออกไซด์ ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งลดลง ดังแสดงในผลการทดลองของ



ปฏิกิริยาการฟอกจางสีของสีย้อม อะซิติก แบลค 10b (Acidic black 10B) ภายใต้แสงวิสิเบิล พบว่า อัตราเร็วในการฟอกจางสีสูงถึง 97% ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมของอุณหภูมิการเคลือบที่ 400°C ต่อมา ในปี ค.ศ. 2010 Kadkhodaie และ Pouretedal [21] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ โดยใช้วิธีเดียวกับ Zhai [20] เพื่อเตรียมอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ และจากการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าซีเรียมไดออกไซด์มีขนาดของผลึกเล็กกว่า 50 นาโนเมตร และจากการศึกษา จลนพลศาสตร์ของการย่อยสลายเมธิลีนบลู ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนซีเรียมไดออกไซด์ พบว่า ภายในเวลา 125 นาที ค่าคงที่อัตราการเร่งย่อยสลาย ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตมีค่าเท่ากับ  $16.2 \times 10^{-3}$  นาที<sup>-1</sup> ในขณะที่ ภายใต้แสงอาทิตย์ มีค่าเท่ากับ  $15.7 \times 10^{-3}$  นาที<sup>-1</sup> ภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมนั้นคือ ที่อัตราส่วน ซีเรียมไดออกไซด์ หนึ่ง กรัม ต่อน้ำหนึ่งลิตร ในสภาวะสารละลายเมธิลีนบลูเป็นเบส (pH เท่ากับ 11)

สองปีต่อมา Ji และ คณะ [22] รายงานการเตรียม ซีเรียมไดออกไซด์ โดยวิธีการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นชนิดเดียวกับ Kadkhodaie และ Pouretedal [21] ในงานวิจัยนี้ศึกษาการย่อยสลาย แอซิดออเรนจ์ 7(AO7) ภายใต้แสง วิสิเบิลที่ความยาวคลื่นมากกว่า 420 นาโนเมตร พบว่าหลังจากฉายแสง 12 ชั่วโมง แอซิดออเรนจ์ 7 ถูกย่อยสลายไปร้อยละ 60 ของปริมาณเริ่มต้น และพบว่า ซีเรียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ มีประสิทธิภาพดีกว่าเมื่อเทียบกับ ไทเทเนียมไดออกไซด์อธิบายได้ว่า เมื่อ แอซิดออเรนจ์ 7 ได้รับแสงกระตุ้นสามารถผลิต อิเล็กตรอนได้ และ อิเล็กตรอนเหล่านี้ จะเคลื่อนย้ายไปสู่ Ce 4f ออบิทัล ของ ซีเรียมไดออกไซด์ และช่วยสร้างซูปเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล เพื่อเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวของซีเรียมไดออกไซด์ สำหรับย่อยสลาย แอซิดออเรนจ์ 7 เพิ่มขึ้น และเพื่อที่จะศึกษาถึงผลของการเจือด้วยไอออนของโลหะต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของซีเรียมไดออกไซด์ Borker and Salker [23] ได้เลือก ไอออนของแมงกานีสมาเป็นตัวเจือลงในซีเรียมไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนการเจือแตกต่างกัน ( $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ ,  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  และ 1.0) โดยสังเคราะห์ผ่านวิธีการตกตะกอนร่วม จากการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ที่ปริมาณการเจือไอออนของแมงกานีสเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ความเป็นผลึกลดลงและมีขนาดอนุภาคที่เล็กลง สามารถอธิบายได้จาก ระบบสารละลายแข็ง (Solid solution system) โดยไอออนของแมงกานีส ( $Mn^{4+}$ ) ของไปแทนที่ ไอออนของซีเรียม ( $Ce^{4+}$ ) ในโครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ (Substitutional solid solution) เป็นผลทำให้ ระยะความยาวแลตทิซ (lattice parameters) เปลี่ยนแปลงไป นั่นคือ ซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์มีระยะความยาวแลตทิซ เท่ากับ 5.51 อังสตรอม ในขณะที่ พบว่า ที่ระดับการเจือด้วยแมงกานีสไอออนร้อยละ 0.3 โดยโมล ( $Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_2$ ) มีค่าระยะความยาวแลตทิซเพิ่มขึ้นเป็น 5.57 อังสตรอม ซึ่งกลไกการแทนที่ของไอออนมีประโยชน์ ต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ของ  $Ce^{4+}-Ce^{3+}$  และการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งยืนยันได้จาก ผลการทดลองการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ  $Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_2$  ในการย่อยสลายสีย้อมอะมิโดแบล็ค (NBB) ภายใต้แสงวิสิเบิล พบว่า ประสิทธิภาพการย่อยสลาย สีย้อมอะมิโดแบล็ค สูงถึงร้อยละ 90 ภายในเวลา 4 ชั่วโมง

จากการทบทวนวรรณกรรม สามารถสรุปได้ว่า ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อ กระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสง มีทั้ง ปัจจัยภายนอก (extrinsic parameters) และ ปัจจัยภายใน (intrinsic parameters) ดังนี้

- ปัจจัยภายนอก (extrinsic parameters) คือ ตัวแปรที่ผู้ทำการทดลองสามารถควบคุมได้ ตัวอย่างเช่น ความเข้มของแสงตกกระทบ ความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียที่นำมาทดสอบ อุณหภูมิ ระยะเวลาการทดลอง สภาพความเป็นกรดเบสของสารละลาย และ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่อ ปริมาณสารละลายทั้งหมด เป็นต้น
- ปัจจัยภายใน (intrinsic parameters) คือตัวแปรที่เป็นสมบัติจำเพาะของสารนั้นๆ เช่น โครงสร้าง ผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ และ ขนาดของผลึก เป็นต้น

#### 1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

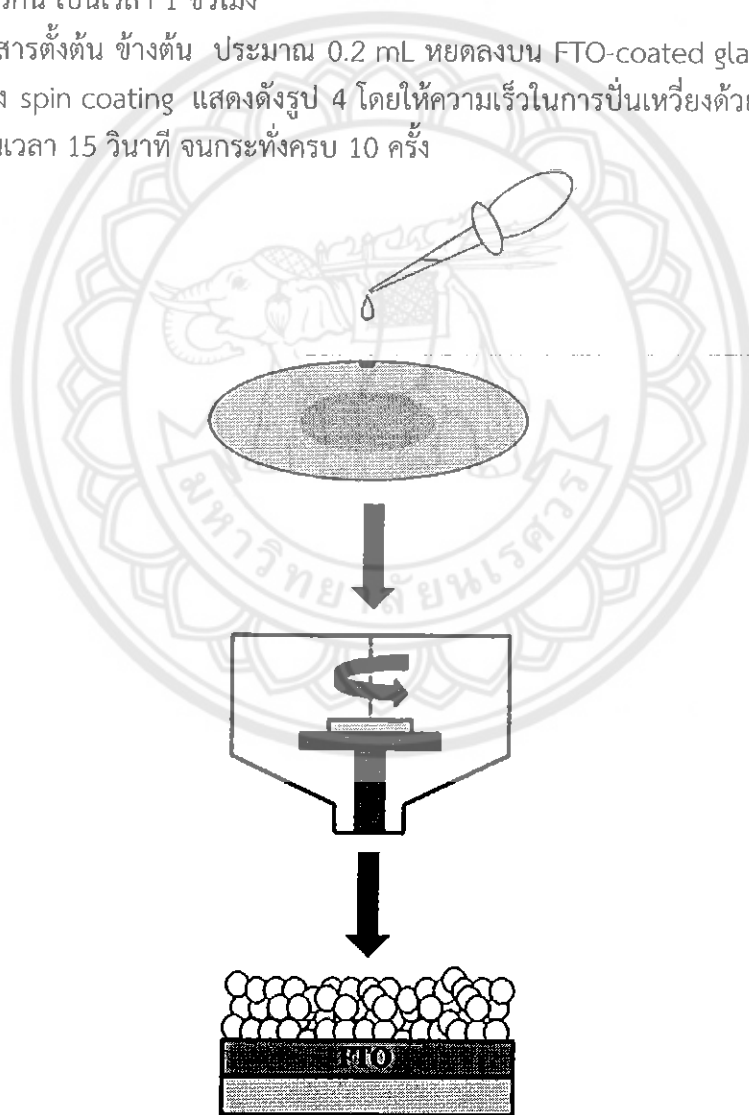
- 1) สังเคราะห์ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่าง ๆ
- 2) ตรวจสอบสมบัติและหาลักษณะเฉพาะทางเคมีและทางกายภาพของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะ
- 3) สามารถวิเคราะห์ได้ถึงลักษณะทางกายภาพต่างๆ และปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางแสงและโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะ
- 4) ศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะ
- 5) สร้าง Thermodynamic stability diagrams เพื่อนำเสนอกลไกการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮล หลังได้รับการกระตุ้นด้วยแสงของซีเรียมไดออกไซด์ และ ความสามารถในการ จับอิเล็กตรอนและโฮล ของซีเรียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วย ไอออนของโลหะ

## บทที่ 2

## วิธีดำเนินการวิจัย

## 2.1 การเตรียมฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ และซีเรียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วยเหล็กโดยวิธีโซล-เจลแบบ Spin coating

- (1) เตรียมสารละลายสารตั้งต้น ซีเรียม ที่ 0.5 M Cerium chloride.  $7\text{H}_2\text{O}$  ใน methanol ทำการเติม 0.02 M-citric acid ลงไปอย่างช้าๆ ในสารละลายที่ถูกคนอยู่ตลอดเวลา จนกระทั่งได้สารละลายที่ใสเป็นเนื้อเดียวกัน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- (2) นำสารผสมสารตั้งต้น ชำงต้น ประมาณ 0.2 mL หยดลงบน FTO-coated glass substrate ที่ถูกยึดไว้บน เครื่อง spin coating แสดงดังรูป 4 โดยให้ความเร็วในการปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็ว 2000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 วินาที จนกระทั่งครบ 10 ครั้ง



รูป 4 แสดงแบบจำลองเครื่องเคลือบสารชนิดปั่นเหวี่ยง (Spin coating)

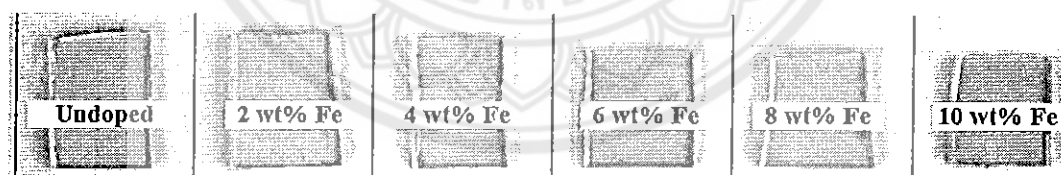
- (3) นำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง บน Hot plate จากนั้น นำฟิล์มที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
- (4) ได้ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ (undoped CeO<sub>2</sub>) ที่มีลักษณะใส เคลือบอยู่บน FTO substrate แสดงดังรูป 5
- (5) กรณีเจือด้วยเหล็กให้เตรียมสารตั้งของเหล็กไอออน โดยละลาย Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O ที่คำนวณเป็นน้ำหนักแล้วจากร้อยละ 2, 4, 6, 8, และ 10 โดยน้ำหนักน้ำกลั่นบริสุทธิ์
- (6) เตรียมสารละลายตามข้อ (1) โดยผสมสารละลาย Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O และ Cerium chloride·7H<sub>2</sub>O เข้าด้วยกัน
- (7) สำหรับกระบวนการทำฟิล์มบางให้ทำตามข้อ (2) - (3) ลักษณะฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วยเหล็ก (Fe-doped CeO<sub>2</sub>) จะมีสีเหลืองอ่อน และจะเข้มขึ้นตามปริมาณการเจือเหล็กที่เพิ่มขึ้น ดังรูป 6

(8)



รูป 5 กระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์

และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก ด้วยเทคนิค Spin coating



รูป 6 ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็กที่เคลือบอยู่บน FTO substrate

สถานที่ทำการทดลอง

- ห้อง TC 412 อาคารมหาธรรมราชา มหาวิทยาลัยนเรศวร
- ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

### บทที่ 3

#### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 การหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) และเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

1) วิเคราะห์โครงสร้างเฟสของสารตัวอย่าง

มุมเริ่มต้น (Start angle) = 20°

มุมสิ้นสุด (End angle) = 80°

ขนาดของขั้นตอน (Step size) = 0.01°

เวลาต่อขั้นตอน (Time/ step) = 3.00 sec

แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ = Cu (K $\alpha$ ) ค่ายไฟฟ้า = 40 kv

กระแสไฟฟ้า = 35 mA

สถานะในการวิเคราะห์ = บรรยากาศปกติ

จากนั้นนำข้อมูลที่ได้เปรียบเทียบกับฐานข้อมูลจาก Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS file)

2) วิเคราะห์องค์ประกอบเฟสและหาการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ unit cell ด้วยวิธี Rietveld refinement โดยใช้โปรแกรม X'Pert High Score Plus เวอร์ชัน 2.0.1

3) ขนาดผลึก การเปลี่ยนแปลงแลททิซพารามิเตอร์ a, c และ c ในโครงสร้าง faced center cubic ของซีเรียมไดออกไซด์ และปริมาตรหน่วยเซลล์ (a<sup>3</sup>) สามารถวิเคราะห์ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ โดยใช้สมการของ Scherrer ดังสมการ (1) ถึง (4)

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta_{(anatase,rutile)} \cos \theta} \quad (1)$$

$$d\text{-spacing} = \frac{1.54}{2(\sin \theta)} \quad (2)$$

$$\text{Lattice parameter (a)} = \sqrt{\frac{d^2}{h^2+l^2+k^2}} \quad (3)$$

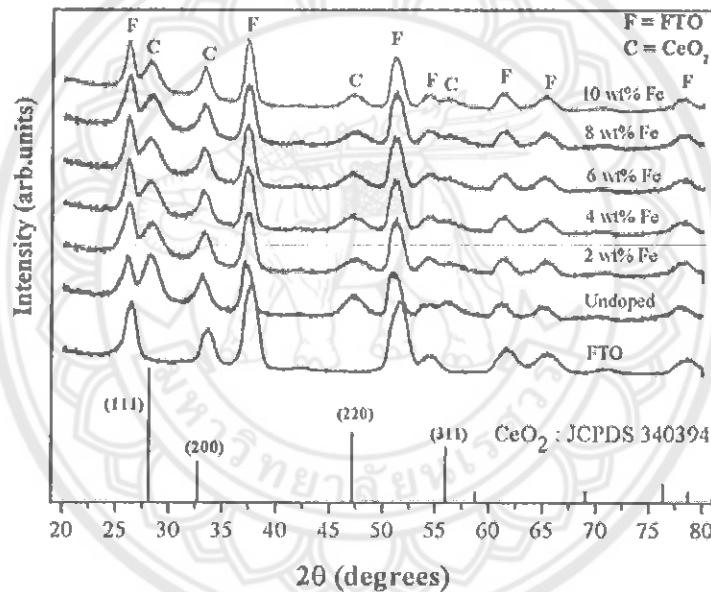
$$\text{Unit cell volume} = a^3 \quad (4)$$

เมื่อ	$D$	คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย
	$\lambda$	คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เรย์ที่ใช้
	$\theta$	คือ Bragg angle (เรเดียน)

$\beta$  คือ half width of the full maximum, HWFM  
 hkl คือ ระนาบผลึกที่มีความเข้มสูงสุด (200)  
 a คือ lattice parameter (ความยาวด้าน a, b, c ของ Unit cell ที่เป็นแบบลูกบาศก์)

$d$ -spacing คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

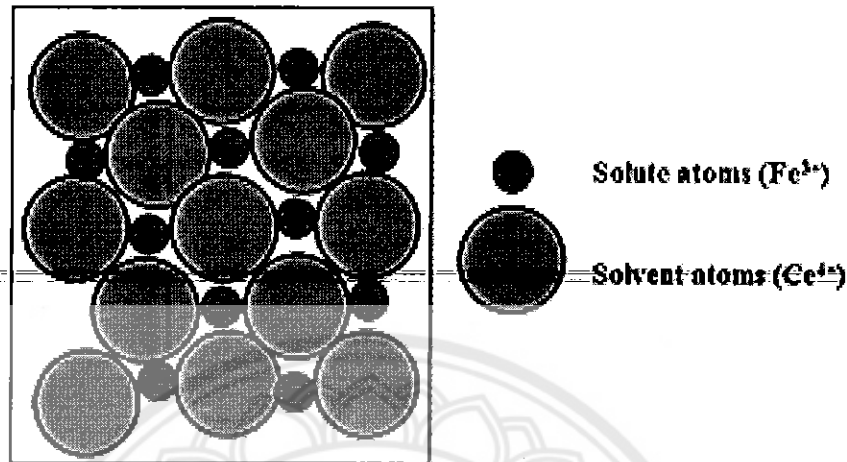
จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก ที่อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักเท่ากับ 2, 4, 6, 8, และ 10 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ ปรากฏที่  $2\theta = 28.5^\circ, 33^\circ, 47.4^\circ$  และ  $56.3^\circ$  ตามลำดับ ซึ่งตรงกับระนาบ (111), (200), (220) และ (311) และมีเฟสเป็นแบบฟลูออไรต์ (fluorite) เมื่อเปรียบเทียบกับไฟล์ JCPDS จะตรงกับเลขที่ 34-0394 แสดงดังรูป 7



รูป 7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight%) ที่ต่างกัน

จากการตรวจสอบพีคหลักของซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก เทียบกับข้อมูลมาตรฐาน พบว่าพีคหลักนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งค่ามุม  $2\theta$  ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการเจือด้วยเหล็กในปริมาณต่างๆ เนื่องจากรัศมีไอออนของอะตอมเหล็กและซีเรียมนั้นใกล้เคียงกัน คือ รัศมีไอออนของอะตอมเหล็ก ( $Fe^{3+}$ ) เท่ากับ 0.064 nm และรัศมีไอออนของอะตอมซีเรียม ( $Ce^{4+}$ ) เท่ากับ 0.101 nm ซึ่งอะตอมของเหล็กนั้นสามารถเข้าไปเกิดสารละลายของแข็ง (solid solution) กับ อะตอมของซีเรียมได้ โดยมีกลไกการเกิดแบบแทรกสอด (Interstitial solid solution) โดย อะตอมของเหล็ก ที่มีขนาดเล็กกว่า จะแทรกตัว อยู่ตาม ช่องว่าง (holes)

ในโครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ ที่มีการจัดเรียงกันแบบชิดที่สุด (hexagonal closed packing) ดังแสดงแผนภาพในรูป 8



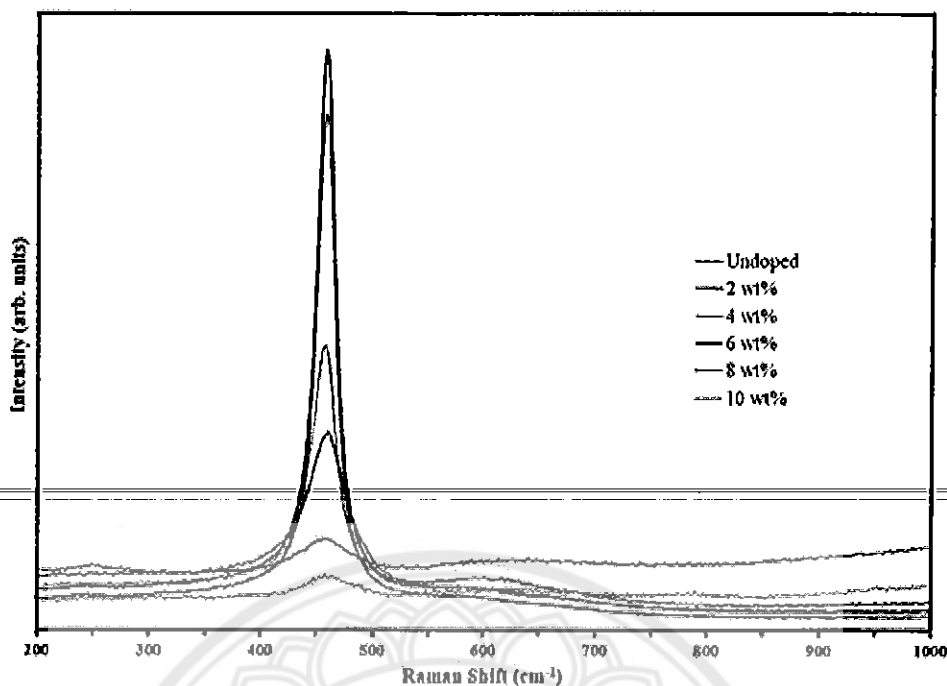
รูป 8 กลไกการเกิดสารละลายของแข็งแบบแทรกสอด (interstitial solid solution) ของ  $\text{Fe}^{3+}$  ใน ช่องว่างของ โครงสร้างผลึก ซีเรียมไดออกไซด์แลตทิซ

ซึ่ง การเปลี่ยนแปลงตำแหน่งพีคหลักนั้น เป็นผลเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเลททิซพารามิเตอร์  $a$ ,  $c$  และ  $c$  ในโครงสร้าง faced center cubic ของซีเรียมไดออกไซด์ ซึ่งส่งผลทำให้ปริมาตรหน่วยเซลล์ในโครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็กนั้นมีปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไปด้วย ผลการคำนวณแสดงในตาราง 1 กลไกการแทนที่ของไอออนเหล็กในโครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ ยืนยันได้จากสเปกตรัมการกระเจิงแสงแบบรามาน โดยจะพบว่าที่ปริมาณการเจือเหล็กสูงขึ้น ความเป็นผลึกของซีเรียมไดออกไซด์จะลดลงตามลำดับอย่างชัดเจน โดยที่ระดับการเจือเหล็กร้อยละ 10 โดยมวล มีผลทำให้พีคที่  $450 \text{ cm}^{-1}$  ปรากฏขึ้นในสเปกตรัมด้วยระดับความเข้มพีคต่ำที่สุด ดังแสดงในรูป 9

ตาราง 1 ความสัมพันธ์ระหว่างการเจือด้วยเหล็กที่ปริมาณต่างๆ กับค่ามุม  $2\theta$  และ การเปลี่ยนแปลงปริมาตรหน่วยเซลล์ของโครงสร้างเฟสของซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์ ที่เจือด้วยเหล็ก

Fe doping concentration (wt%)	200 plane			
	$2\theta$ (degree)	d-spacing (nm)	Lattice parameter (nm)	Unit cell volume (nm <sup>3</sup> )
0	32.9956	0.2711	0.4696	0.1036
2	33.2051	0.2695	0.4668	0.1017
4	33.2663	0.2690	0.4659	0.1011
6	33.2663	0.2690	0.4659	0.1011
8	33.3281	0.2685	0.4651	0.1006
10	33.4576	0.2675	0.4633	0.0995

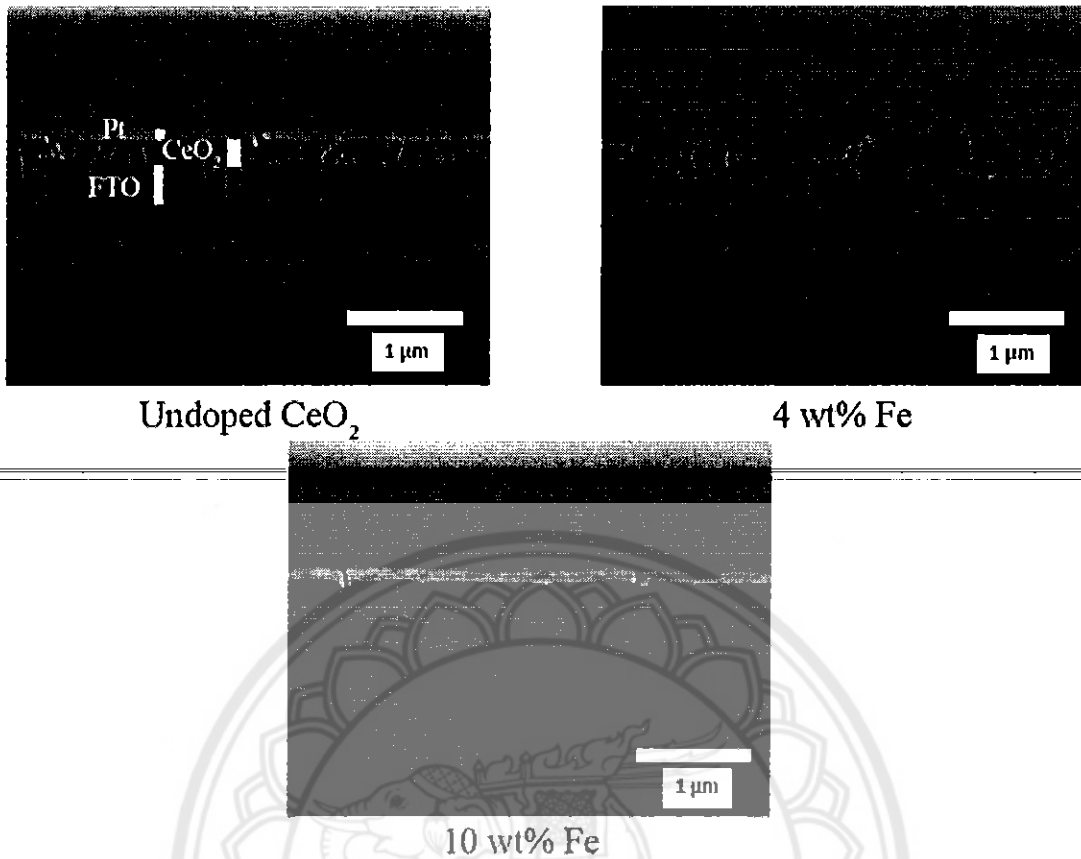




รูป 9 สเปกตรัมการกระเจิงแสงแบบรามานของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight%) ที่ต่างกัน

### 3.2 การวิเคราะห์ความหนาของชั้นฟิล์มและ ลักษณะรูพรุนของฟิล์มด้วยเทคนิค dual beam focused ion beam (FIB)

รูป 10 แสดงภาพตัดขวางของฟิล์ม ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค spin coating พบว่า ชั้นล่างสุดเป็นส่วนของ FTO substrate ที่เคลือบด้วย เนื้อฟิล์มของซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ มีความหนา 150 nm หลังจากเจือเหล็กลงไปในซีเรียมไดออกไซด์ พบว่า ความหนาของชั้นฟิล์มเพิ่มขึ้น จาก 150 nm ไปเป็น 200 nm อย่างไรก็ตามที่ระดับการเจือเหล็กที่แตกต่างกัน ไม่มีผลต่อความหนาของชั้นฟิล์มอย่างมีนัยสำคัญ โดยยังคงความหนาอยู่ในช่วง 200 nm ซึ่งความหนาของฟิล์มที่แตกต่างกันนี้ มีผลต่อค่าความเป็นผลึกของวัสดุที่เตรียมได้ เนื่องจากฟิล์มบาง ซีเรียมไดออกไซด์ บริสุทธิ์ ที่เตรียมได้มีความหนาจัดอยู่ในประเภท thin film (150 nm) ระหว่างกระบวนการเผาให้ความร้อน (annealing process) ไอออนบวก (cations) จาก FTO substrate สามารถแพร่เข้าไปในส่วนของเนื้อฟิล์มได้ ซึ่งไอออนบวกเหล่านี้ จะไปรบกวนการโตของผลึกซีเรียมไดออกไซด์ ในโครงสร้างผลึก (Crystal lattice) ทำให้ Lattice เกิดการถูกรบกวน และ บิดเบี้ยว มีผลทำให้ค่าดีกรีความเป็นผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ (degree of crystallinity) ลดลง ในขณะที่ ฟิล์มบาง ซีเรียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วยไอออนของเหล็กที่ระดับการเจือต่างๆ มีความหนามากกว่าคือ ชั้นของเนื้อฟิล์มหนา 200 nm ทำให้ผลของไอออนบวก ที่แพร่จาก FTO substrate มีผลน้อยกว่า ค่าดีกรีความเป็นผลึกจึงมากกว่า ดังแสดงในผลเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์

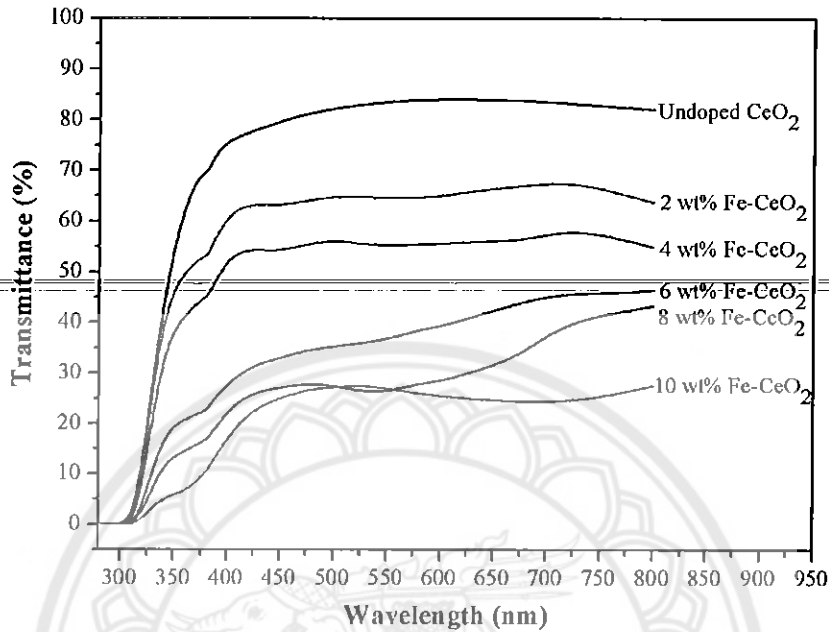


รูป 10 ภาพตัดขวางแสดงความหนาของชั้นฟิล์มของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight%) ที่ต่างกัน

3.3 คุณสมบัติเชิงแสง (optical properties) ของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight%) ที่ต่างกัน โดยใช้เครื่อง Diffuse reflectance UV-vis spectroscopy (DRS UV-vis)

เนื่องจาก ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เป็นฟิล์ม จึงไม่สามารถใช้เครื่อง UV-vis ทั่วไปได้ เนื่องจาก เครื่องเหล่านั้นเหมาะสำหรับการวัด ตัวอย่างที่เป็นของเหลว ในงานวิจัยนี้ จึงได้ใช้ เครื่อง UV-vis สำหรับการวัดตัวอย่างที่เป็นของแข็งหรือเป็นฟิล์ม เรียกว่าเครื่อง Diffuse reflectance UV-vis spectroscopy (DR-UV-vis) ในส่วนของการใช้งานของเครื่องนั้น จะเหมือนกับเครื่องที่ใช้วัดตัวอย่างของเหลว (dual beam UV-vis) แตกต่างกันที่ ช่องใส่ตัวอย่าง (sample holder) และหัววัด (detector) โดยเครื่อง DRS-UV-vis จะต่อเข้ากับ Integrating sphere ผลการทดลองที่ได้จากการใช้เครื่องนี้ สำหรับฟิล์มบาง จะรายงานผลในรูป Transmission spectra โดยจะดูการความสามารถในการส่องผ่านของแสงที่ปริมาณการเจือเหล็กที่แตกต่างกัน จากผลการทดลองพบว่า Transmission spectra ในช่วงแสง visible ของตัวอย่างซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของเหล็กมีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณการเจือเหล็กสูงขึ้น เนื่องจากสีของฟิล์มที่เตรียมได้ มีความเป็นสีเหลืองความเข้มข้น

เรื่อยๆ ตามระดับการเจือเหล็กที่สูงขึ้น ในขณะที่ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ แผ่นฟิล์มมีลักษณะโปร่งใส (transparent) แสงจึงทะลุผ่านได้มาก ค่า % Transmission จึงสูงสุด ดังแสดงในรูป 11



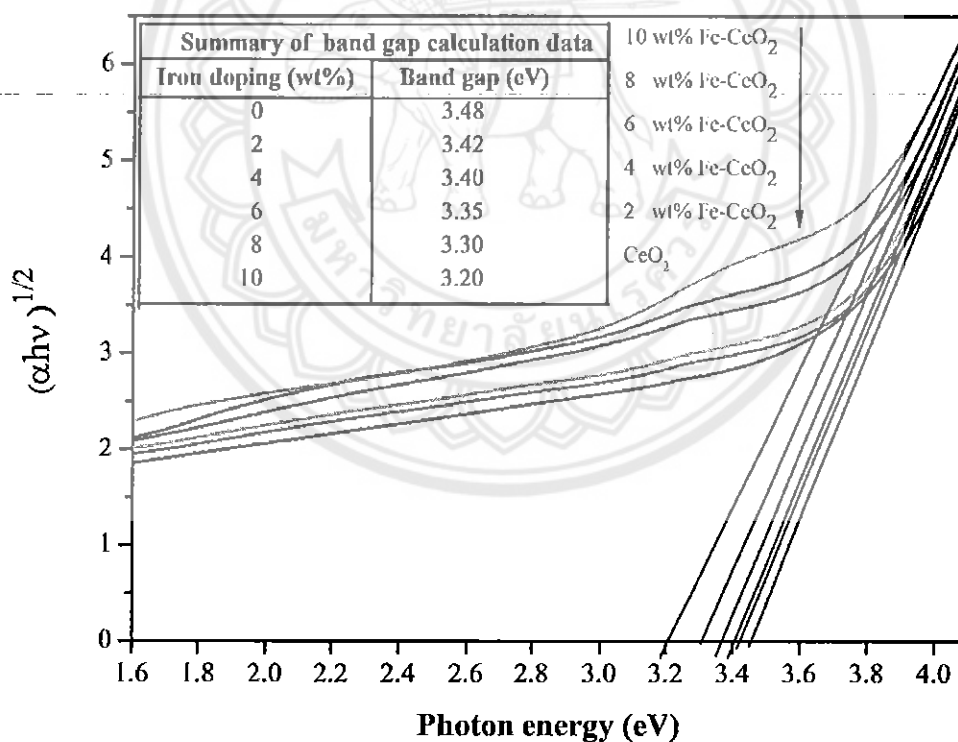
รูป 11 Transmission spectra ของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight%) ที่ต่างกัน

นอกจากนี้ สีเหลืองที่เข้มข้นของตัวอย่างที่เจือเหล็ก มีผลทำให้ เกิดการเลื่อน (shift) ของ ตำแหน่งค่าการดูดกลืนแสงเริ่มต้น (absorption edge) ไปยังตำแหน่งความยาวคลื่นที่สูงขึ้นในช่วงแสง visible ซึ่งสอดคล้องกับช่องว่างระดับพลังงาน (Band gap,  $E_g$ ) ที่ลดลง ดังแสดงในรูป 12

การคำนวณค่าช่องว่างระดับพลังงาน ทำได้โดยใช้สมการของ Tauc โดยใช้ข้อมูลจาก Transmission spectra คำนวณให้เป็น Absorption spectra จากนั้น จึงคำนวณต่อเนื่องให้ได้เป็นค่า ช่องว่างระดับพลังงาน โดยจากการคำนวณพบว่าช่องว่างระดับพลังงานของซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ลดลงเรื่อยๆ จาก 3.48 ไปถึงค่า 3.20 eV ที่ระดับการเจือเหล็กที่สูงที่สุด (10 wt% Fe doped-CeO<sub>2</sub>) ดังแสดงใน ตาราง 2

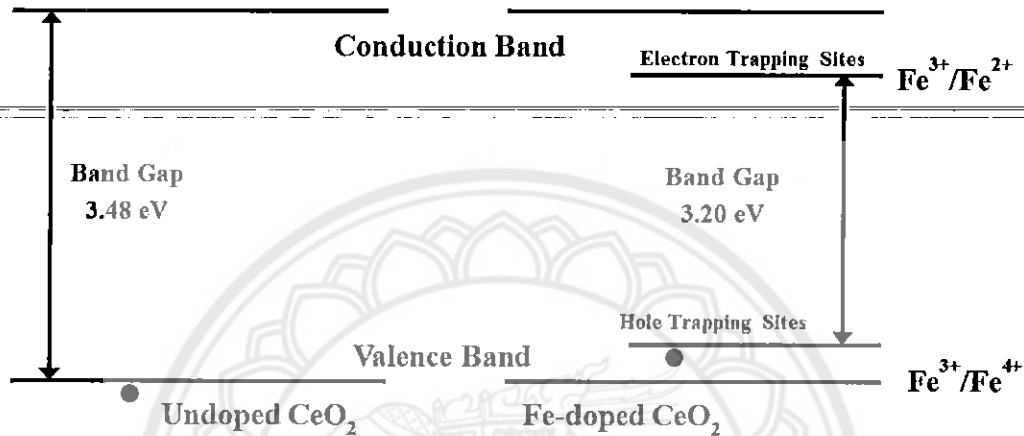
ตาราง 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างช่องว่างระดับพลังงาน (Band gap,  $E_g$ ) ของ ซีเรียมไดออกไซด์ที่ปริมาณการเจือเหล็กที่แตกต่างกัน

สารตัวอย่าง	Band gap (eV)
Bare CeO <sub>2</sub>	3.48
2 wt% Fe-doped CeO <sub>2</sub>	3.42
4 wt% Fe-doped CeO <sub>2</sub>	3.40
6 wt% Fe-doped CeO <sub>2</sub>	3.35
8 wt% Fe-doped CeO <sub>2</sub>	3.30
10 wt% Fe-doped CeO <sub>2</sub>	3.20



รูป 12 ช่องว่างระดับพลังงาน (Band gap,  $E_g$ ) และ adsorption edge ของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight%) ที่ต่างกัน

สำหรับกลไกการเร่งปฏิกิริยาการด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะนั้น ไอออนของโลหะที่เจือลงไปจะไปสร้าง ระดับพลังงานย่อย (impurity levels) ภายในช่องว่างแถบพลังงานของซีเรียมไดออกไซด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน หรือ โฮล (shallow electron/hole trapping) เพื่อยับยั้งการรวมตัวกันใหม่ เพราะหากเกิดการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลจะทำประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลดลง เนื่องจาก อิเล็กตรอนและโฮล ไม่สามารถไปเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังแสดงในรูป 13



รูป 13 กลไกการเคลื่อนย้าย  $e^-/h^+$  ของ ซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และ ซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก (10% wt Fe-doped  $\text{CeO}_2$ )

นอกจากนี้ จะเห็นว่า ระดับพลังงานย่อย ของไอออนของโลหะทำให้แถบช่องว่างพลังงานของซีเรียมไดออกไซด์ แคบลง (3.20 eV) ซึ่งส่งผลให้ความต้องการใช้พลังงานน้อยลงในการกระตุ้น นั่นคือปกติแล้วซีเรียมไดออกไซด์ ต้องใช้พลังงานสูงในช่วงความยาวคลื่นของแสงอัลตราไวโอเล็ตในการกระตุ้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเชิงแสง แต่เมื่อมีชั้นของระดับพลังงานย่อยระหว่างแถบการนำไฟฟ้าและแถบวาเลนซ์จะสามารถใช้พลังงานที่อยู่ในช่วงความยาวคลื่นของแสงวิสิเบิลก็เพียงพอสำหรับการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้

## บทที่ 4

### สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วยเหล็ก สังเคราะห์ด้วยวิธี spin coating นำฟิล์มที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่เคลือบอยู่บน FTO substrate มีลักษณะใส เป็นเนื้อเดียวกัน ส่วนฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็กมีลักษณะเป็นสีเหลืองอ่อนไปจนถึงเหลืองเข้ม โดยที่สีจะเข้มขึ้นเมื่อเพื่อปริมาณการเจือเหล็กในร้อยละที่เพิ่มขึ้น จากการวิเคราะห์ผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

- 1) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก มีโครงสร้างเฟสเป็นเฟสเดียวของซีเรียมไดออกไซด์ โดยที่ความเป็นผลึกของซีเรียมไดออกไซด์ลดลงเมื่อเจือเหล็กในปริมาณร้อยละโดยมวลที่เพิ่มขึ้น และพบว่า ปริมาตรหน่วยเซลล์มีการเปลี่ยนแปลงอาจมาจากอะตอมของเหล็กเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของอะตอมซีเรียมในโครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ เพราะว่าอะตอมของเหล็กนั้นมีรัศมีไอออนของอะตอมที่ใกล้เคียงกัน
- 2) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DRS UV-vis พบว่าการเจือด้วยเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์นั้นสามารถช่วยให้มีการดูดกลืนแสงในช่วงของแสงวิสิเบิล และทำให้แถบช่องว่างพลังงานมีพลังงานที่ลดลงด้วย โดยที่ซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็กร้อยละ 10 โดยมีมวลนั้นมีแถบช่องว่างพลังงานต่ำสุดประมาณ 3.20 eV ในขณะที่ซีเรียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ มีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.48 eV
- 3) การตรวจสอบความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิค FIB แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ในการทดลองนี้มีความหนาอยู่ในช่วง 150-200 nm ซึ่งฟิล์มที่มีความหนาในช่วงนี้จำแนกได้อยู่ในกลุ่ม ฟิล์มบาง (thin film)
- 4) สำหรับกลไกการเร่งปฏิกิริยาการด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะนั้น ไอออนของโลหะที่เจือลงไปจะไปสร้าง ระดับพลังงานย่อย (impurity levels) ภายในช่องว่างแถบพลังงานของซีเรียมไดออกไซด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน หรือ โฮล (shallow electron/hole trapping) เพื่อยับยั้งการรวมตัวกันใหม่ เพราะหากเกิดการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลจะทำประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลดลง เนื่องจาก อิเล็กตรอนและโฮล ไม่สามารถไปเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

ดังนั้น โลหะทรานซิชันที่เจือเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์ด้วยปริมาณที่เหมาะสมนั้นจะช่วยให้สมบัติทางกายภาพนั้นดีขึ้น เช่น ขนาดอนุภาคเล็กลง พื้นที่ผิวจำเพาะสูง ดูดกลืนแสงในช่วงของแสงวิสิเบิล และมีแถบช่องว่างพลังงานที่ต่ำ ซึ่งสมบัติที่ดีขึ้นเหล่านี้จะช่วยให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้นดีขึ้นด้วย

### เอกสารอ้างอิงของโครงการวิจัย

- [1] Shaktivel S., Neppolian B., Shankar M.V., Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 2003, **77**, 65–82.
- [2] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical process for water treatment, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 671–698.
- [3] Sanchez E., Lopez T., Effect of the preparation method on the band gap of titania and platinum-titania sol-gel materials, *Mater. Lett.*, 1995, **25**, 271–275.
- [4] Choi W., Termin A., Hoffmann M.R., Role of metal-ion dopants in quantum sized TiO<sub>2</sub> and correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 13669–13679.
- [5] Li Y., Fu Q., Flytzani-Stephanopoulos M., Low-temperature water-gas shift reaction over Cu-and Ni-loaded cerium oxide catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, 2000, **27**, 179–191.
- [6] Kašpar J., Fornasiero P., Hickey N., Automotive catalytic converters: Current status and some perspectives, *Catal. Today*, 2003, **77**, 419–449.
- [7] Goslich R., Dillert R., Bahnemann D., Solar water treatment principles and reactors, *Water. Sci. Technol.*, 1997, **35**, 137–148.
- [8] Kaur S., Singh V., Visible light induced sonophotocatalytic degradation of reactive red dye 198 using dye sensitized TiO<sub>2</sub>, *Ultrason. Sonochem.*, 2007, **14**, 531–537.
- [9] Grätzel M.P., Photoelectrochemical cells, *Nature*, 2001, **414**, 338–344.
- [10] Maensiri S., Phokha S., Laokul P., Seraphin S., Room temperature ferromagnetism in Fe-doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2009, **9**, 6415–6420.
- [11] Arañ J., González Díaz O., Miranda Saracho M., Doña Rodríguez J.M., Herrera Melián J.A., Pérez Peña J., Photocatalytic degradation of formic acid using Fe/TiO<sub>2</sub> catalysts: the role of Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> ions in the degradation mechanism, *Appl. Catal. B*, 2001, **32**, 49–61.
- [12] Tuprakay S., Liengcharemsit W., Lifetime and regeneration of immobilized titania for photocatalytic removal of aqueous hexavalent chromium, *J. Hazard. Mater.*, 2005, **124**, 53–58.
- [13] Ho C., Yu J.C., Kwong Y., Mak A.C., Lai S., Morphology-controllable synthesis of mesoporous CeO<sub>2</sub> nano-and microstructures, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 4514–4522.
- [14] Litter M.I., Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems, *Appl. Catal. B*, 1999, **23**, 89–114.
- [15] Iliev V., Tomova D., Bilyarska L., Tyuliev G., Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO<sub>2</sub> upon the photocatalytic destruction of oxalic acid, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2007, **263**, 32–38.

- [16] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 69–96.
- [17] Xu H., Li H., Wu C., Chu J., Yan Y., Shu H., Preparation, characterization and photocatalytic activity of transition metal-loaded  $\text{BiVO}_4$ , *Mater.Sci. Eng. B.*, 147, 2008, 52–56.
- [18] Xu H., Wu C., Li H., Chu J., Sun G., Xu Y., Yan Y., Synthesis, characterization and photocatalytic activities of rare earth-loaded  $\text{BiVO}_4$  catalysts, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 2009, 597–602.
- [19] M. Asiltürk, F. Sayılkan and E. Arpaç, Effect of  $\text{Fe}^{3+}$  ion doping to  $\text{TiO}_2$  on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation, *J. Photoch. Photobio. A*, 203, 2009, 64–71.
- 
- [20] Zhai Y., Zhang S., Pang H., Preparation characterization and photocatalytic activity of  $\text{CeO}_2$  nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant, *Mater. Lett.*, 2007, 61, 1863 –1866.
- [21] Pouretedal H.R., Kadkhodaie A., Synthetic  $\text{CeO}_2$  nanoparticle catalysis of methylene blue photodegradation: Kinetics and mechanism, *Chin. J. Catal.*, 2010, 31, 1328 –1334.
- [22] Ji P., Tian B., Chen, F., Zhang J., Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of  $\text{CeO}_2$  under visible light irradiation, *Appl. Catal.B*, 2012, 85, 148 –154.
- [23] Borker P., Salker A.V., Solar assisted photocatalytic degradation of naphthol blue black dye using  $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ , *Mater. Chem. Phys.*, 2007, 103, 366– 370.







ก. ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ : ผลการทดลอง เป็นไปตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ทุกข้อ ดังนี้

สำนักหอสมุด

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัยที่กำหนดไว้	กิจกรรมที่ดำเนินการตลอดโครงการนี้
1) สังเคราะห์ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่าง ๆ	ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็กที่ความเข้มข้น 2, 4, 6, 8 และ 10 wt.% ด้วยเทคนิค spin coating
2) ตรวจสอบสมบัติและหาลักษณะเฉพาะทางเคมีและทางกายภาพของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะ	ตรวจสอบคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD, FIB, Raman, และ DRS UV-vis
3) สามารถวิเคราะห์ได้ถึงลักษณะทางกายภาพต่างๆ และปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางแสงและโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะ	จากการวิเคราะห์คุณสมบัติการตอบสนองเชิงแสง (optical properties) ด้วยเทคนิค DRS UV-vis พบว่าการเจือด้วยเหล็กเข้าไปในซีเรียมไดออกไซด์นั้นสามารถช่วยให้มีการดูดกลืนแสงในช่วงของแสงวิสิเบิล และทำให้แถบช่องว่างพลังงานมีพลังงานที่ลดลงด้วย นอกจากนี้ ยังมีผลทำให้สมบัติความเป็นผลึกลดลงของซีเรียมไดออกไซด์ด้วย เนื่องจาก เนื่องมาจากอะตอมของเหล็กเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของอะตอมซีเรียมในโครงสร้างของซีเรียมไดออกไซด์ เพราะอะตอมของเหล็กนั้นมีรัศมีไอออนของอะตอมที่ใกล้เคียงกัน
4) ศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของฟิล์มบางซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะ	สำหรับกลไกการเร่งปฏิกิริยาการด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำซีเรียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะนั้น ไอออนของโลหะที่เจือลงไปจะไปสร้าง ระดับพลังงานย่อย (impurity levels) ภายในช่องว่างแถบพลังงานของซีเรียมไดออกไซด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน หรือ โฮล (shallow electron/hole trapping) เพื่อยับยั้งการรวมตัวกันใหม่ เพราะหากเกิดการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลจะทำประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลดลง
5) สร้าง Thermodynamic stability diagrams เพื่อนำเสนอกลไกการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮล หลังได้รับการกระตุ้นด้วยแสงของซีเรียมไดออกไซด์ และ ความสามารถในการ จับอิเล็กตรอนและโฮล ของซีเรียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วย ไอออนของโลหะ	จากแผนภาพ Thermodynamic stability diagrams ที่ได้พบว่า ไอออนของเหล็กที่เจือลงไป ในโครงสร้างผลึกของซีเรียมไดออกไซด์มีประจุ $Fe^{3+}$ เทียบกับ ซีเรียมที่มีประจุ $Ce^{4+}$ มีประโยชน์ในการทำนายกลไกการเกิด solid solution ได้

ส.ค. 2562

อ.ดร.  
181  
04  
01915  
2562

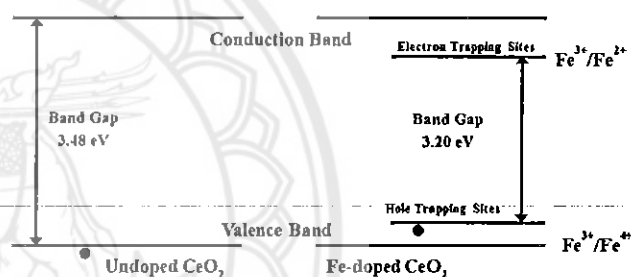
# Effect of iron doping on the structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> films

Duangdao Channei<sup>1,2</sup> · Auppatham Nakaruk<sup>3</sup> · Sukon Phanichphant<sup>4</sup> · Pramod Koshy<sup>5</sup> · Charles Christopher Sorrell<sup>5</sup>

Received: 19 June 2015 / Accepted: 17 March 2016 / Published online: 25 March 2016  
© Springer Science+Business Media New York 2016

**Abstract** Undoped and Fe-doped CeO<sub>2</sub> thin films were fabricated by spin coating on F-doped tin oxide glass substrates followed by annealing at 500 °C for 15 h. The concentration of the dopant was varied from 2 to 10 % iron by weight (metal basic). Glancing angle X-ray diffraction and laser Raman microspectroscopy indicated that the films consisted only of CeO<sub>2</sub> without any impurity phases of Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. The thickness of the films was determined by dual-beam focused ion beam milling to be ~150 nm for undoped film, while Fe-doped CeO<sub>2</sub> films have thickness of ~200 nm for all dopant samples. The transmission spectra from UV–visible spectrophotometry showed a redshift of the absorption edge of the doped films, and the optical indirect band gap of the films decreased from 3.48 to 3.20 eV with increasing dopant concentration. Furthermore, the results have been proposed in the diagram of electron–hole trapping.

## Graphical Abstract



**Keywords** Cerium dioxide · Spin coating · Thin film · Optical properties · Crystallinity

## 1 Introduction

CeO<sub>2</sub> has been widely applied in recent years for many applications such as heterogeneous catalysts for automobile exhaust gas emission control [1], catalysts for water purification [2], electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFC) [3], and thin-film barrier layers [4]. The increased applicability of CeO<sub>2</sub> is due to its excellent physical and chemical properties, such as high oxygen storage capacity (OSC) [5], high optical transparency in the visible region [6], and high refractive index [7]. For photocatalytic processes, it is commonly known that electron–hole pair generation is very essential, and for this purpose, the energy of the incident photon energy has to be at least equal to the band gap of the materials [8, 9]. CeO<sub>2</sub> is a wide-band-gap semiconductor with a band gap of 3.2 eV, and thus, it can only be activated with ultraviolet light (UV light) which comprises only 3–5 % of the complete incident

✉ Duangdao Channei  
duangdaoc@nu.ac.th

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

<sup>2</sup> Research Center for Academic Excellence in Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

<sup>3</sup> Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Center of Excellence for Innovation and Technology for Water Treatment, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

<sup>4</sup> Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

<sup>5</sup> School of Materials Science and Engineering, Faculty of Science, UNSW Australia, Sydney, NSW 2052, Australia

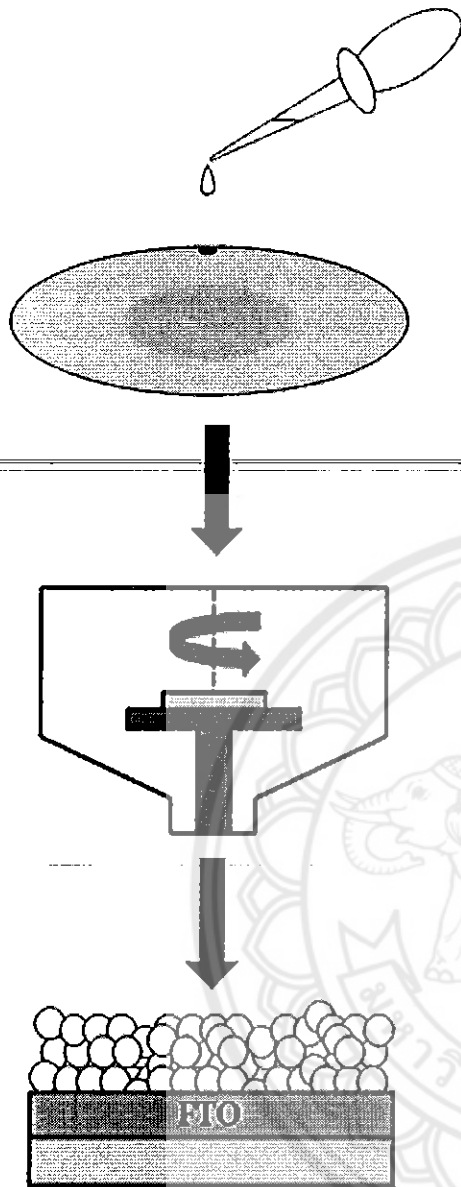


Fig. 1 Sol-gel spin coating process for fabrication CeO<sub>2</sub> or Fe-doped CeO<sub>2</sub> films

to the lattice distortion effects associated with doping with a smaller cation such as Fe<sup>3+</sup> (Table 1; parameters were calculated using Eqs. 1–3 [37]).

$$d - \text{spacing} = \frac{1.54}{2 \sin \theta} \tag{1}$$

$$\text{Lattice parameter}(a) = \sqrt{\frac{d^2}{h^2 + l^2 + k^2}} \tag{2}$$

$$\text{Unit cell volume} = a^3 \tag{3}$$

where  $a$  = lattice parameter (side of cubic cell,  $a = b = c$  axis),  $\theta$  = angle of (200) plane, and  $(hkl)$  plane =  $hkl$  plane at the selected diffraction peak.

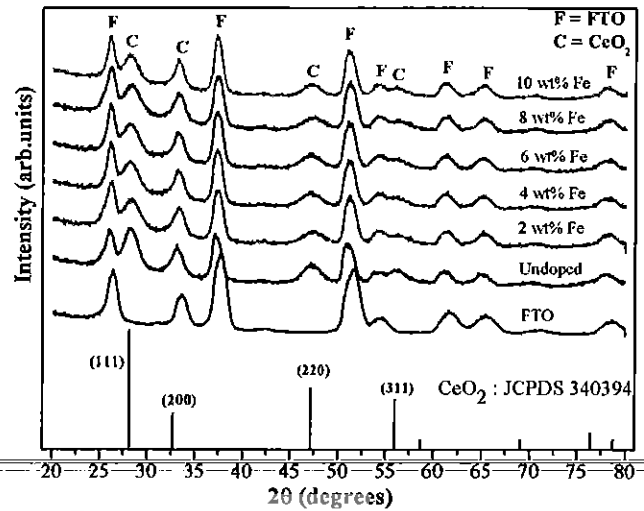


Fig. 2 Glancing angle X-ray diffraction data of undoped and Fe-doped CeO<sub>2</sub> films

The glancing incident X-ray beam has a depth of penetration of ~300 nm [38, 39], and since the CeO<sub>2</sub> thin films are only ~200 nm in thickness, the clear peaks of the FTO substrate are seen in the XRD pattern (see Fig. 2). It is interesting to note that there is also a shift in the FTO peak position (~37° 2θ) compared to the uncoated and unannealed substrate. The effect of contaminant diffusion from the substrate to the film is often overlooked even though it can have a significant impact on the performance of the films. The change in characteristics of the FTO layer is expected to have implications for the optical properties of the coated and annealed films.

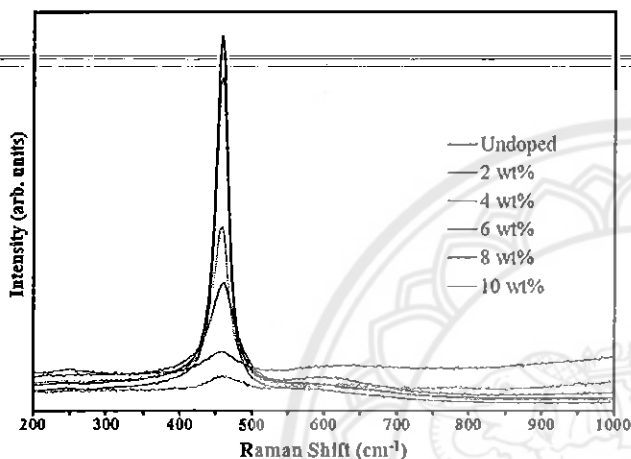
This suggests that the heat treatment temperature of 500 °C had an effect on modifying the crystallographic properties of the substrate, and this could be attributed to the diffusion of silicon and sodium cations to diffuse into FTO and also CeO<sub>2</sub> thin film [40]. In addition, tin cation can also diffuse from FTO into CeO<sub>2</sub> thin film. These cation ions (silicon, sodium, and tin) also act as inhibitor to prevent the grain growth, resulting in small crystallite size. The latter also acts to increase the optical band gap.

Laser Raman spectroscopy (see Fig. 3) was used to obtain further information on the mineralogical characteristics of the films since this technique is more sensitive than XRD. The results show that the peak intensity of the major CeO<sub>2</sub> peak decreased significantly with increasing Fe dopant levels, and this suggest that increasing addition of Fe dopant results in amorphization of the films. This also confirms that Fe dopants are potentially present at the grain boundaries and is hindering the recrystallization of CeO<sub>2</sub> at high concentrations, leading to a decline in the intensity of the CeO<sub>2</sub> peak.

The cross-sectional image of Fe-doped CeO<sub>2</sub> and undoped CeO<sub>2</sub> thin films is shown in Fig. 4. The average

**Table 1** Calculated *d*-spacing, lattice parameters, and unit cell volume for undoped and Fe-doped CeO<sub>2</sub> thin films

Fe doping concentration (wt%)	200 plane			
	2θ (degree)	<i>d</i> -spacing (nm)	Lattice parameter (nm)	Unit cell volume (nm <sup>3</sup> )
0	32.99	0.27	0.47	0.10
2	34.21	0.26	0.47	0.10
4	34.27	0.26	0.46	0.10
6	34.33	0.26	0.46	0.10
8	34.46	0.25	0.45	0.09
10	34.62	0.25	0.45	0.09

**Fig. 3** Raman spectra for undoped and Fe-doped CeO<sub>2</sub> films

thickness of the films was calculated in respect of the vertical (usually at a tilt of 52°) [41]. The undoped CeO<sub>2</sub> film deposited on FTO substrate had a thickness of ~150 nm CeO<sub>2</sub>, while Fe-doped CeO<sub>2</sub> films had thicknesses of ~200 nm, irrespective of the dopant content.

Furthermore, the change in film thickness may be correlated with the diffusion of cations from the substrate toward the growing film. For thinner films, the cation ion diffusion from the substrates to the films is much higher than in the thick films, which limits the degree of crystallinity of CeO<sub>2</sub>.

However, the effect of the Fe<sup>3+</sup> cation dopant cannot be neglected. The XRD result suggested that Fe<sup>3+</sup> cation is a more effective grain growth inhibitor than the cation diffusion from the substrate. Since the degree of crystallinity growth is dependent on grain boundary diffusion, doping with Fe<sup>3+</sup> cation would inhibit grain growth and decrease the degree of crystallinity of CeO<sub>2</sub> upon increasing the Fe<sup>3+</sup> dopant content [42].

Thermodynamic stability diagrams were calculated to determine the stability regions for ions of different valences (corresponding oxides) as a function of temperature and pressure (Fig. 5). Consequently, these diagrams are

useful in estimating the potential valence states of Ce and Fe species after film processing under certain experimental conditions.

Since the atmospheric pressure is 0.10 MPa (1.00 atm) and air composition is approximately 20 vol% O<sub>2</sub>, the oxygen partial pressure (pO<sub>2</sub>) of air is ~0.02 MPa (~0.20 atm). The calculated thermodynamic stability diagram of Ce–O and Fe–O under the annealing conditions of 500 °C in air (log pO<sub>2</sub> = –0.69) shows that the cations would be present in the form of Ce<sup>4+</sup> and Fe<sup>3+</sup>, respectively.

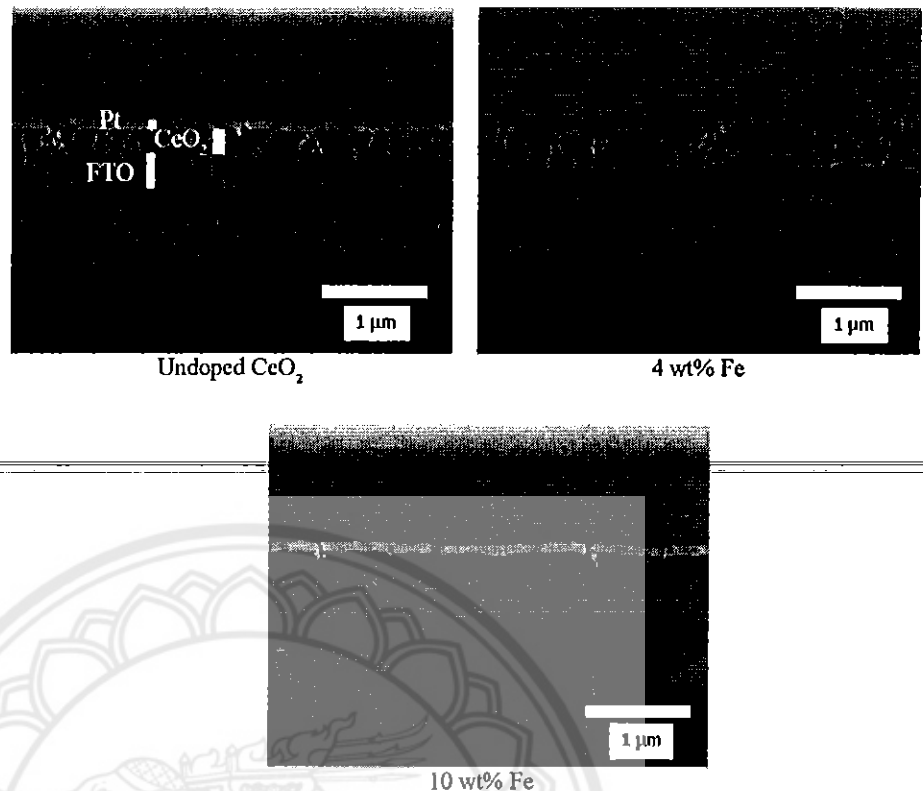
Based on the thermal stability diagrams, it can be assumed that Fe<sup>3+</sup> is present in the films. Based on this assumption, it is possible to predict the mechanism of electron–hole trapping in the Fe-doped CeO<sub>2</sub> samples.

Since the crystal radii of Fe<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, and O<sup>2-</sup> in sixfold coordination are 0.072, 0.101, and 0.126 nm, respectively [43]; therefore, there are two possible routes for substitution that could occur and the mechanisms involved can be explained further as follows:

- Fe<sup>3+</sup> ion substitution for Ce<sup>4+</sup> ion results in the production of a structure with holes in the CeO<sub>2</sub> structure; this results in the creation of electron acceptor levels of Fe<sup>3+</sup> inside CeO<sub>2</sub> band structure (shallow hole trapping).
- An unlikely possibility is the substitution of O<sup>2-</sup> ion by Fe<sup>3+</sup> ion, which results in the formation of an ionic bond. The free electrons of Fe<sup>3+</sup> (non-bonding one) can function as electron donors by creating a new energy level at the bottom of conduction band of CeO<sub>2</sub> (shallow electron trapping).

However, substitution by metals of ionic radii differing by more than 15 % from that of the parent metal is unlikely to happen. The crystal radii data show that the difference in radii between Ce<sup>4+</sup> and Fe<sup>3+</sup> is ~28 %. It is likely that the interstitials of the Ce–O structure would be occupied by the Fe<sup>3+</sup> ion; in this case, electrons from Fe<sup>3+</sup> are free to move within the CeO<sub>2</sub> lattice. The creation of electron trapping sites in the CeO<sub>2</sub> band structure (by doping) can serve as electron donors. From the XRD peak shift in Fig. 2, these

**Fig. 4** Cross-sectional images showing the thickness of undoped and Fe-doped  $\text{CeO}_2$  thin films on FTO-coated glass substrates



observations could be ascribed to the interstitials of  $\text{Ce}^{4+}$  ions (0.101 nm) being occupied by  $\text{Fe}^{3+}$  ions (0.072 nm), as shown in Fig. 6.

The transmission spectra for undoped and Fe-doped  $\text{CeO}_2$  thin films were in good agreement and support the possible explanation for interstitial solid solutions. The undoped  $\text{CeO}_2$  film showed a high transmittance in the visible range of  $\sim 85\%$ . The extent of transmission decreased significantly with increasing doping levels (see Fig. 7). A possible explanation is that  $\text{Fe}^{3+}$  is a major factor affecting the reduction yield of effective light transmission. This can be attributed to the formation of an interstitial solid solution of  $\text{Fe}^{3+}$  within the  $\text{CeO}_2$  lattice, resulting in a poorly crystalline structure leading to enhanced scattering of photons [44, 45].

Since  $\text{CeO}_2$  is known to be a transparent conductive oxide, undoped  $\text{CeO}_2$  thin films are transparent to visible light (400–800 nm). However, Fig. 7 shows that the transmission in the visible region decreased with increasing Fe dopant level since there was a slight increase in the thickness of the films containing dopants although this is not believed to significantly affect the transmission. A significant factor is the color of the films; Fe doping caused a change in color of the films from colorless (transparent) to dark yellow. This would result in absorption of light in the visible range, and resultantly, there would be a lowering of the transmission. Furthermore, doping with Fe was

observed to shift the absorption edge toward longer wavelengths. The optical indirect band gap ( $E_g$ ) of the films calculated using the Tauc method (Fig. 8) showed that optical indirect band gap decreased from 3.48 eV for undoped  $\text{CeO}_2$  to 3.20 eV for 10 wt% Fe-doped  $\text{CeO}_2$ .

Prior studies have been conducted on the deposition of  $\text{CeO}_2$  films using different techniques such as spray pyrolysis, sol-gel, magnetron sputtering, electron beam evaporation, and PLD [46–49]. All these studies have shown that the band gap and electronic structure of the films can be modified by Fe doping. However, in the present work, the value of the indirect band gap obtained is lower than those observed in prior work; furthermore, in prior work, the band gaps were observed to increase with increasing doping levels, which is in contradiction to the present results.

Chen and Chang [50] reported band gap values ranging from 3.56 to 3.71 eV for  $\text{CeO}_2$  nanoparticles synthesized by precipitation method at different calcination temperatures. Maensiri et al. [51] presented band gap values ranging from 3.67 to 3.61 eV for  $\text{CeO}_2$  synthesized by the sol-gel method using egg white. Similarly, Masui et al. [52] reported band gap values of undoped  $\text{CeO}_2$  prepared using reverse micelles to be 3.44 eV.

However, the optical band gap value determined (3.48 eV) was in the range of other reports [53–55]. The explanation of high band gap value is the result of quantum

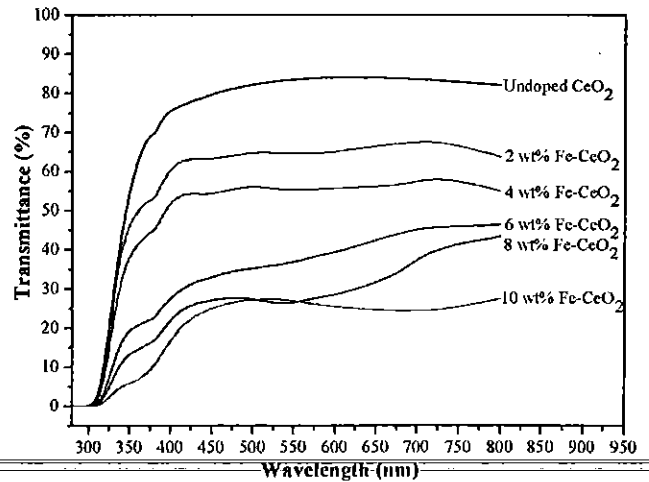
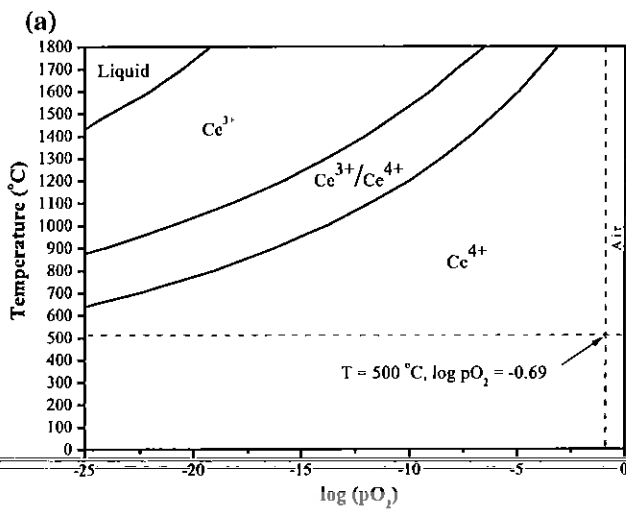


Fig. 7 UV-visible spectra of undoped and Fe-doped CeO<sub>2</sub> films

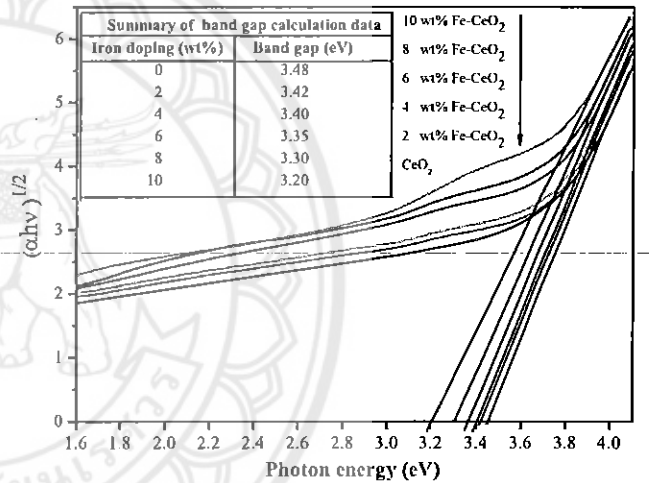
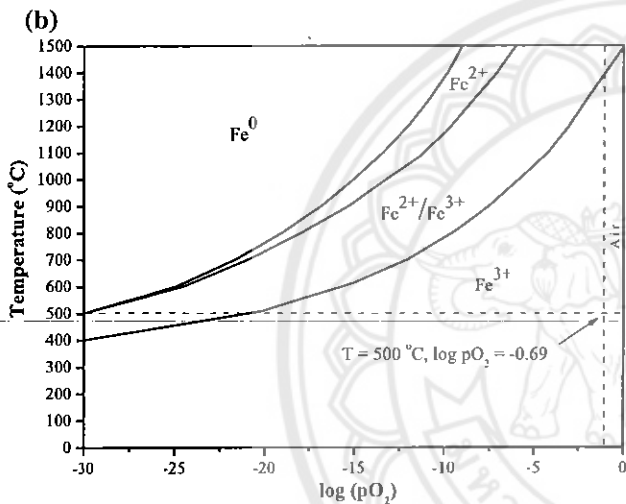


Fig. 5 Calculated thermal stability diagrams of a Ce-O and b Fe-O

Fig. 8 Optical indirect band gap data for undoped and Fe-doped CeO<sub>2</sub> films

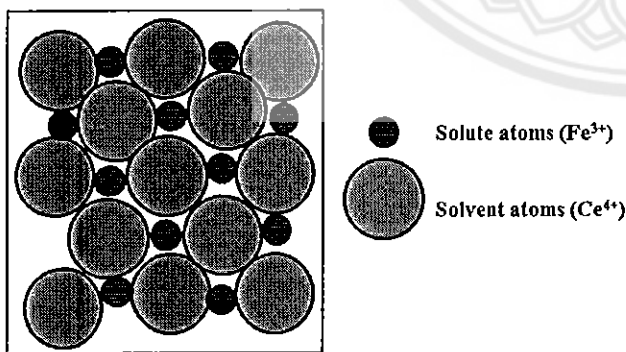


Fig. 6 Schematic illustrating the formation of interstitial solid solution by Fe<sup>3+</sup> in CeO<sub>2</sub> lattice

confinement effect. Ansari [55] stated that the valence state of the Ce ion following charge transfer and also due to the quantum size effect by decreasing the crystallite size.

Based on the results, it can be concluded that incorporation of Fe<sup>3+</sup> ions into the CeO<sub>2</sub> lattice either by shallow electron trapping or by shallow hole trapping would reduce the potential for electron-hole recombination [56–58]. The proposed band structure of undoped CeO<sub>2</sub> and 10 wt% Fe-doped CeO<sub>2</sub> is shown in Fig. 9. Since Fe<sup>3+</sup> is known to create shallow trapping sites at the donor and acceptor levels, Fe<sup>3+</sup> doping may decrease the band gap by electron trapping process owing to the substitution of Ce<sup>4+</sup> or O<sup>2-</sup> ions by Fe<sup>3+</sup> ions, and/or by hole trapping in the case of interstitial presence of Fe<sup>3+</sup> ions in the CeO<sub>2</sub> lattice. Additionally, the increase in the amount of Fe<sup>3+</sup> dopant can be effective in decreasing the band gap of CeO<sub>2</sub> which would enhance the range of wavelengths that can be absorbed and increase the lifetime of electron-hole separation.

18. Kumar S, Kim YJ, Koo BH, Choi H, Lee CG (2009) Structural and magnetic properties of Co doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *IBEE Trans Magn* 45:2439–2441
19. Kumar S, Kim YJ, Koo BH, Lee CG (2010) Structural and magnetic properties of Ni doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *J Nanosci Nanotechnol* 10:7204–7207
20. Neiva LS, Leal E, Melo Costa ACF, Mascarenhas AJS, Andrade HMC, Gama L (2010) Evaluation of the Cu doping effects in CeO<sub>2</sub> catalytic supports obtained by combustion reaction. *Mater Sci Forum* 660:899–903
21. Huang J, Yang L, Mao Z (2007) Advanced hybrid ion conducting ceramic composites and applications in new fuel cell generation. *Key Eng Mater* 336–338:413–418
22. Abe T, Suzuki E, Nagoshi K, Miyashita K, Kaneko M (1999) Electron source in photoinduced hydrogen production on Pt-supported TiO<sub>2</sub> particles. *J Phys Chem B* 103:1119–1123
23. Subramanian V, Wolf EE, Kamat PV (2003) Green emission to probe photoinduced charging events in ZnO–Au nanoparticles: charge distribution and fermi-level equilibration. *J Phys Chem B* 105:7479–7485
24. Teoh WY, Madler L, Beydoun D, Pratsinis SE, Amal R (2005) Direct (one-step) synthesis of TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic mineralisation of sucrose. *Chem Eng Sci* 60:5852–5861
25. Cossarutto L, Chaoui N, Millon E, Muller JF, Lambert J, Alnot M (1998) CeO<sub>2</sub> thin films on Si (100) obtained by pulsed laser deposition. *Appl Surf Sci* 126:352–355
26. Becht M, Morishita T (1996) Thin film growth and microstructure analysis of CeO<sub>2</sub> prepared by MOCVD. *Chem Vap Depos* 2:191–197
27. Zheng SY, Andersson-Faldt AM, Stjerna B, Granqvist CG (1993) Optical properties of sputter-deposited cerium oxyfluoride thin films. *Appl Opt* 32:6303–6309
28. Azens A, Kullman L, Ragan DD, Granqvist CG (1998) Optically passive counter electrodes for electrochromic devices: trans metal-cerium oxide thin films. *Sol Energy Mater Sol Cells* 54:85–91
29. Djanovski G, Beshkova M, Velinova S, Mollov D, Vlaev P, Kovacheva D, Vutova K, Mladenov G (2006) Deposition of CeO<sub>2</sub> films on Si(100) substrates by electron beam evaporation. *Plasma Process Polym* 3:197–200
30. Elidrisi B, Addou M, Regragui M, Monty C, Bougrine A, Kachouane A (2000) Structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 379:23–27
31. Kozjek Skofic I, Sturm S, Ceh M, Bukovec N (2002) CeO<sub>2</sub> thin films obtained by sol–gel deposition and annealed in air or argon. *Thin Solid Films* 422:170–175
32. Kwak DJ, Moon BH, Lee DK, Park CS, Sung YM (2001) Comparison of transparent conductive indium tin oxide, titanium-doped indium oxide, and fluorine-doped tin oxide films for dye-sensitized solar cell application. *J Electr Eng* 6:684–687
33. Yang JH, Bark CW, Kim KH, Choi HW (2014) Characteristics of the dye-sensitized solar cells using TiO<sub>2</sub> nanotubes treated with TiCl<sub>4</sub>. *Materials* 7:3522–3532
34. Petrova NL, Todorovska RV, Todorovsky DS (2006) Spray-pyrolysis deposition of CeO<sub>2</sub> thin films using citric or tartaric complexes as starting materials. *Solid State Ion* 177:613–621
35. Tauc J, Mentha A (1972) States in the gap. *J Non-Cryst Solids* 8–10:569–585
36. Mitsunaga T (2009) X-ray thin-film measurement technique. *Rigaku J* 25:7–12
37. Nakaruk A, Ragazzon D, Sorrell CC (2010) Anatase–rutile transformation through high-temperature annealing of titania films produced by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 518:3735–3742
38. Khare A, Choudhary RJ, Bapna K, Phase DM, Sanyal SP (2010) Resonance photoemission studies of (111) oriented CeO<sub>2</sub> thin film grown on Si (100) substrate by pulsed laser deposition. *J Appl Phys* 108:1–5
39. Sharma SK, Knobel M, Meneses CT (2009) Ferromagnetic properties of bulk Fe-doped CeO<sub>2</sub> dilute magnetic semiconductors. *J Korean Phys Soc* 55:1018–1021
40. Tomaszewski H, Eufinger K, Poelman H, Poelman D, Gryse RD, Marin GB (2007) Effect of substrate sodium content on crystallization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films prepared by DC magnetron sputtering. *Int J Photoenergy* 95213:1–5
41. Ragazzon D, Nakaruk A, Sorrell CC (2010) Deposition rate of anatase films by ultrasonic spray pyrolysis. *Adv Appl Ceram* 109:196–199
42. Tan YN, Wong CL, Mohamed AR (2011) An overview on the photocatalytic activity of nano-doped-TiO<sub>2</sub> in the degradation of organic pollutants. *ISRN Mater Sci* 2011:1–19
43. Shannon RD (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr A* 32:751–767
44. Salaken SM, Farzana E, Podder J (2013) Effect of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *J Semicond* 34:073003(1)–073003(6)
45. Chen ZC, Zhuge LJ (2007) Initial study on the structure and optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O films. *Thin Solid Films* 515:5462–5465
46. Elidrisi B, Addou M, Regragui M, Monty C, Bougrine A, Kachouane A (2000) Structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 379:23–27
47. Janicki V, Zorc H (2002) Refractive index profiling of CeO<sub>2</sub> thin films using reverse engineering methods. *Thin Solid Films* 413:198–202
48. Stefanov P, Tanasova G, Stoychev D (2004) Electrochemical deposition of CeO<sub>2</sub> on ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films formed on stainless steel. *Surf Coat Technol* 180:446–449
49. Logothetidis S, Patsalas P, Evangelou EK, Konofaos N, Tsiaoussis I, Frangis N (2004) Dielectric properties and electronic transitions of porous and nanostructured cerium oxide films. *Mater Sci Eng B* 109:69–73
50. Chen HL, Chang HY (2005) Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. *Ceram Int* 31:795–802
51. Maensiri S, Marsingboon C, Loakul P, Jareonboon W, Promarak V, Anderson PL, Seraphin S (2007) Egg white synthesis and photoluminescence of platelike clusters of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Cryst Growth Des* 7:950–955
52. Masui T, Fujiwara K, Machida K, Adachi G, Sakata T, Mori H (1997) Characterization of cerium(IV) oxide ultrafine particles prepared using reversed micelles. *Chem Mater* 9:2197–2204
53. Debnath S, Islam MR, Khan MSR (2007) Optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films. *Bull Mater Sci* 30:315–319
54. Zhang YW, Si R, Liao CS (2003) Facile alcoholthermal synthesis, size-dependent ultraviolet adsorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals. *J Phys Chem B* 107:10159–10167
55. Ansari AA (2010) Optical and structural properties of sol–gel derived nanostructured CeO<sub>2</sub> film. *J Semicond* 31:053001(1)–053001(5)
56. Nowotny J, Sorrell CC, Sheppard LR, Bak T (2005) Solar-hydrogen: environmentally safe fuel for the future. *Int J Hydrog Energy* 30:521–544
57. Cong Y, Zhang J, Chen F, Anpo M, He D (2007) Preparation, photocatalytic activity, and mechanism of Nano-TiO<sub>2</sub> Co-doped with nitrogen and iron (III). *J Phys Chem C* 111:10618–10623
58. Ke SC, Wang TC, Wong MS, Gopal NO (2006) Low temperature kinetics and energetics of the electron and hole traps in irradiated TiO<sub>2</sub> nanoparticles as revealed by EPR spectroscopy. *J Phys Chem B* 110:11628–11634