



ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ คาร์บอนมอนอกไซด์ แบบเจาะจงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ ผสม NiCeZr ในกระแสการไหลของแก๊สไฮโดรเจนจำนวนมาก*

รัชชาย กุมมี** นุรักษ์ กฤษดาบุรุษ***

บทคัดย่อ

ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม NiCeZr ที่เตรียมจากเทคนิคการตกตะกอนร่วม และนำไปใช้เป็น
ตัวเร่งในปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวเร่งถูกนำมาวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิคการ
เลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD) พื้นที่ผิวบรูนเนอร์-เอมเมตต์-เทลเลอร์ (BET) และกล้องจุลทรรศน์
อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าตัวเร่งมีโครงสร้างผลึกอยู่ในระดับนาโนขนาด 13-15 นาโนเมตร
เมื่อนำ 30% NiCe_{0.75}Zr_{0.25} ซึ่งเป็นตัวเร่งที่ดีที่สุดในสถานะที่ปราศจากไฮโดรเจนมาทดสอบปฏิกิริยา
ออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้การไหลของไฮโดรเจน ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งมีความจำเพาะต่อ
ปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ 100% ภายใต้การไหลของไฮโดรเจน

คำสำคัญ : ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ เทคนิคการตกตะกอนร่วม
ตัวเร่งออกไซด์ผสมซีเรียมออกไซด์

* เป็นผลงานจากการประชุมและนำเสนอผลงานวิชาการ เทคโนโลยีภาคใต้วิจัย “สหวิทยาการเพื่อการพัฒนาอย่างยั่งยืน” เมื่อวันที่ 21 มกราคม 2554

** นักศึกษาปริญญาโทภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

*** ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมและของเสียอันตราย เครือข่ายมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ (รังสิต)



Catalytic performance of NiCeZr mixed oxide catalysts for selective oxidation of carbonmonoxide in hydrogen-rich streams*

Thatchai Tumme^{**} Nurak Grisdanurak^{***}

Abstract

Mixed oxide catalysts, NiCeZr, were prepared by co-precipitation technique and applied as catalysts for the CO oxidation reaction. The synthesized catalysts were characterized by XRD, BET and TEM. XRD and TEM results were observed a nanocrystalline structure with a particle size in the range of 13-15 nm. 30% NiCe_{0.75} Zr_{0.25}, the best catalyst in without hydrogen condition, was studied selective CO oxidation under hydrogen flow condition between 100-200°C. The result showed that the catalyst has selective CO oxidation 100% conversion in hydrogen-rich streams.

Key words : CO oxidation, Co-precipitation, Mixed oxide catalysts CeO₂

* The Work from Meetings and Presentations Scholarly Works Research of Southern Technology “Interdisciplinary for Sustainable Development” January 21, 2011

** Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University.

*** National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management, Thammasat University.



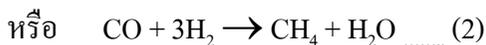
บทนำ

คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เป็นมลพิษทางอากาศที่เกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิง เช่น น้ำมัน ถ่านหิน ทั้งจากเครื่องยนต์สำหรับการขนส่ง การกำจัดมลพิษหรือลดมลพิษดังกล่าวสามารถทำได้โดย หาพลังงานสะอาดอื่นเพื่อเป็นพลังงานทดแทน (Alternative fuels) ปัจจุบันมีงานวิจัยในประเทศศึกษาด้านนี้มากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งระบบเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell system) ซึ่งจัดเป็นระบบเชื้อเพลิงที่ให้พลังงานสูง ระบบดังกล่าวจะอาศัยไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง

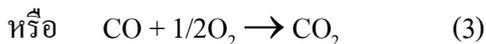
อย่างไรก็ตามพบว่าการปนเปื้อนของ CO ในไฮโดรเจนที่ป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงมากกว่า 10 ppm ทำให้แผ่นโลหะอิเล็กโทรดของอุปกรณ์ระบบเซลล์เชื้อเพลิง Proton-exchange membrane (PEM) เสียหาย [1] การลดปริมาณ CO ทำได้หลายแบบซึ่งสามารถเขียนได้ตามปฏิกิริยาเคมี ดังนี้



เรียกปฏิกิริยานี้ว่า Water gas shift



เรียกปฏิกิริยานี้ว่า Methanation



เรียกปฏิกิริยานี้ว่า Preferential oxidation

ในที่นี้เราสนใจปฏิกิริยาที่ (2) และ (3) ซึ่งปฏิกิริยาทั้งสองเกิดได้เร็วบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการ

ใช้งานจะเป็นกลุ่มโลหะทรานซิชัน เนื่องจากขนาดของอนุภาคมีความสม่ำเสมอ (Uniform) และมีขนาดเล็ก ในปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ลดปริมาณ CO ในท่อไอเสียรถยนต์คือ Three-way catalysts (TWC) พบว่ามีการเติม CeO_2 ลงบน Al_2O_3 ใน TWC ที่ใช้ในการกำจัด CO จะช่วยเพิ่มปริมาณออกซิเจนและทำให้การกระจายตัวของโลหะสม่ำเสมอ [2] นอกจากนี้ยังพบว่า การเติม CeO_2 ลงบนโลหะมีตระกูลต่างชนิดกันจะให้ผลในการเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน [3] โดยปกติไม่นิยมใช้ CeO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงตัวเดียวเนื่องจากความไม่เสถียรทางความร้อน [4] เพราะจะเกิดการรวมตัวกันเองของอนุภาค (Sintering) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800°C CeO_2 [5] จึงได้มีการแก้ไขปัญหที่เกิดขึ้นด้วยการเติมออกไซด์โลหะผสมลงไป พบว่าการเติม ZrO_2 ลงใน CeO_2 ช่วยเพิ่มความเสถียรทางความร้อนและการกักเก็บออกซิเจนในตัวเร่ง นอกจากนี้ ZrO_2 ยังสามารถเป็นแหล่งให้ออกซิเจนเช่นเดียวกับ CeO_2 ทำให้การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นได้ง่ายและอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลงเมื่อเทียบกับการใช้ CeO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว [6-9] ออกไซด์ผสมของ CeZr จึงได้รับความสนใจใช้เป็นตัวเร่งเสริมและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจาก มีคุณสมบัติในการเป็นตัวรีดิวซ์และความสามารถในการกักเก็บออกซิเจนที่สูง



เพื่อให้การเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมากขึ้น จึงเติม Ni ลงบน CeZr ในปริมาณ 30% โดยโมล ซึ่งงานวิจัยก่อนหน้านี้ [10] พบว่าการเติม Ni ในปริมาณ 30% โดยโมล ลงบน CeZr จะช่วยให้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง

วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่ง 30% $\text{NiCe}_{1-x}\text{Zr}_x$ ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม
2. เพื่อศึกษาคุณลักษณะ ทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. เพื่อทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO oxidation) ภายใต้การไหลของไฮโดรเจน

ระเบียบวิธีวิจัย

1. การสังเคราะห์ตัวเร่ง 30% $\text{NiCe}_{1-x}\text{Zr}_x$ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

ซึ่ง $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ตามอัตราส่วนที่ต้องการ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) ผสมโดยใช้น้ำปราศจากไอออน จากนั้นเติมโพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) 20,000 จำนวน 1.0 กรัม กวนอย่างต่อเนื่องจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ปรับค่ากรดค้างของสารละลายด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น

โดยหยดทีละหยด พร้อมกวนอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่ง $\text{pH} = 9-11$ สารละลายจะเกิดการรวมตัวเป็นตะกอน นำไปแช่ในตู้ควบคุมอุณหภูมิที่ 0°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไปกรองและล้างด้วยบิวทานอล อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำตัวเร่งที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD, BET, TEM

2. ทดสอบการเร่งปฏิกิริยา CO oxidation ของตัวเร่ง 30% $\text{NiCe}_{1-x}\text{Zr}_x$

การทดสอบปฏิกิริยา CO oxidation ของตัวเร่งถูกศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1/8 นิ้ว โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 0.100 กรัม นำมาอัดไว้ตรงกลางระหว่างใยแก้ว นำไปวางที่ตำแหน่งตรงกลางของเครื่องปฏิกรณ์ที่ต่อกับเครื่องวัดอุณหภูมิ ทดสอบโดยเพิ่มอุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ด้วยอัตราเร็ว $10^\circ\text{C}/\text{ครั้ง}$ จากอุณหภูมิ 60°C จนถึง 200°C ภายใต้สภาวะปราศจากไฮโดรเจน $\text{CO}:\text{O}_2:\text{He}$ เท่ากับ 2:4:94 โดยโมล อัตราการไหลของแก๊สต่อหน้าหนักตัวเร่งเท่ากับ $30,000 \text{ mlg}^{-1}\text{hr}^{-1}$ เลือกตัวเร่งที่ดีที่สุดมาทดสอบปฏิกิริยา CO oxidation ภายใต้สภาวะมีแก๊สไฮโดรเจนจำนวนมากในอัตราส่วน $\text{CO}:\text{O}_2:\text{H}_2:\text{Ar}$ เท่ากับ 2:4:46:48 โดยโมล อัตราการไหลของแก๊สต่อหน้าหนักตัวเร่งเท่ากับ $30,000 \text{ mlg}^{-1}\text{hr}^{-1}$ ผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นจะถูกวิเคราะห์หาปริมาณด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

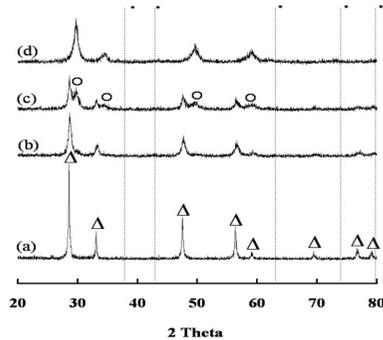
ผลการวิจัย

1. ผลของการเติม Zr บนตัวเร่งปฏิกิริยา

30% NiCe_{1-x}Zr_x

จากสเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม NiCe, และ NiCeZr โดยควบคุมปริมาณ Ni (30%ในการวิจัยนี้) พบว่ามีพีคเกิดขึ้นที่ตำแหน่งประมาณ 28.5, 33.1, 47.5, 56.2, 59.0, 77.0 และ 79.0°C ซึ่งแสดงสัญลักษณ์รูปสามเหลี่ยม (Δ) จากพีคที่ปรากฏแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรด์เหมือน CeO₂ ดังแสดงในภาพที่ 1

สเปกตรัม XRD ของ ZrO₂ จะเกิดพีคที่ตำแหน่ง 30, 34, 51 และ 58°C ในกรณีที่มีการเติม Zr ในปริมาณ 0.25 จะไม่พบสเปกตรัมของ Zr₂O₃ ในทุกสเปกตรัม เป็นไปได้ว่ามีการผสมรวมตัวจนเป็นเนื้อเดียวกันระหว่าง Zr กับ NiCe และมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรด์ในกรณีที่มีการเติม Zr ในปริมาณ 0.5 สเปกตรัม XRD จะแสดงโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลของ ZrO₂ ที่พีคตำแหน่ง 30, 34, 51 และ 58°C (เส้นสเปกตรัม c) และเมื่อมีการเติม Zr มากกว่า 0.5 จะเกิดการเลื่อนของพีคเนื่องจากเกิดการรบกวนโครงสร้าง โดยทั่วไปแล้วสเปกตรัม XRD ของ NiO₂ จะเกิดพีคที่ตำแหน่ง 37, 43, 63, 74 และ 79°C



ภาพที่ 1 แสดงสเปกตรัม XRD 30%NiZr_xCe_{1-x} (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75)

(a) 30%NiCe (b) 30%NiCe_{0.75}Zr_{0.25}

(c) 30%NiCe_{0.5}Zr_{0.5} (d) 30%NiCe_{0.25}Zr_{0.75}

เมื่อ Δ แทนตำแหน่งพีคของ CeO₂

O แทนตำแหน่งพีคของ ZrO₂

* แทนตำแหน่งพีคของ NiO₂

เมื่อพิจารณาสเปกตรัม XRD ของ NiCeZr พบว่าไม่พบพีคของ NiO₂ หรืออาจพูดได้ว่าการเติม Ni ลงไปไม่มีผลกระทบต่อโครงสร้างผลึก (เส้นสเปกตรัม a)

2. พื้นที่ผิวและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา

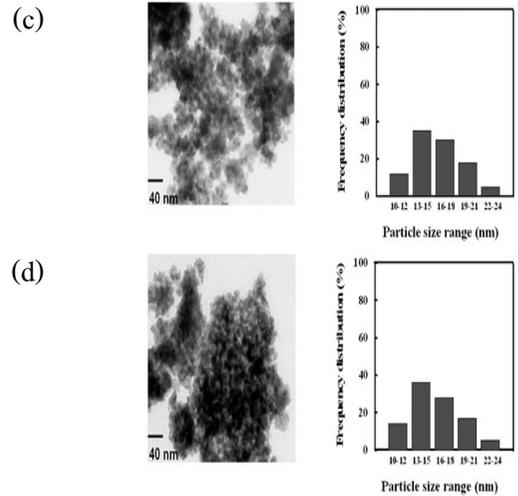
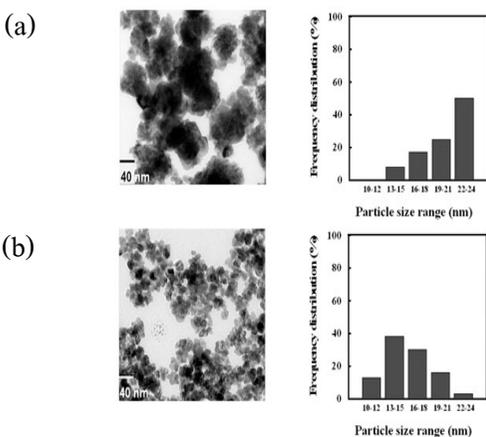
ตารางที่ 1 แสดงพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 30% NiCe_{1-x}Zr_x

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Scherrer equation	Brunauer-Emmett-teller (BET)	
	ค่าเฉลี่ยขนาดผลึก (นาโนเมตร)	ขนาดรูพรุน (นาโนเมตร)	พื้นที่ผิว (m ² g ⁻¹)
30% NiCe _{1-x} Zr _x x = 0	41.02	19.56	3.06
x = 0.25	15.20	15.89	28.45
x = 0.50	13.68	18.50	13.69
x = 0.75	14.69	14.67	7.68



พบว่ามีความหนาแน่นรูพรุนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 14-20 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 1 เมื่อมีการเติม Zr ในปริมาณ 0.25 พื้นที่ผิวจะมีค่าเพิ่มขึ้น แต่กรณีที่เติม Zr ปริมาณมากกว่า 0.25 พื้นที่ผิวมีค่าลดลง การลดลงของพื้นที่ผิวอาจเกิดจากการเข้าไปอุดตันรูพรุนของตัวปรงแต่งในโครงสร้างหลัก NiCe หรือการจัดเรียงตัวใหม่ของโครงสร้าง NiCeZr ตัวเร่งปฏิกิริยา 30% $\text{NiCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}$ มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงที่สุด

การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่าง ของโครงสร้างระดับไมโครของตัวเร่งปฏิกิริยา 30% $\text{NiCe}_{1-x}\text{Zr}_x$ ในรูปแบบสองมิติด้วยเทคนิค TEM ดังแสดงในรูปที่ 2 พบว่า NiCe และยังคงลักษณะจัดเรียงตัวโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรด์ เมื่อมีการเติม Zr ในปริมาณ 0.25 ลงใน NiCe พื้นที่ผิวส่วนใหญ่มีการกระจายตัวอย่างเป็นระเบียบและมีเป็นทรงกลม ในกรณีที่เพิ่มปริมาณการเติม Zr ลงใน NiCe ทำให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกัน ดังแสดงในภาพที่ 2 c-d

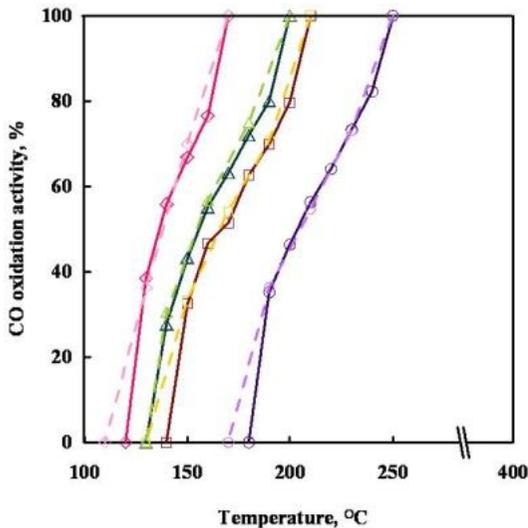


ภาพที่ 2 แสดงภาพ TEM และแผนภูมิแสดงการกระจายตัวของอนุภาค 30% $\text{NiCe}_{1-x}\text{Zr}_x$

- (a) 30% NiCe (b) 30% $\text{NiCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}$
 (c) 30% $\text{NiCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ (d) 30% $\text{NiCe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}$

3. ปฏิกิริยา CO oxidation ของตัวเร่ง 30% $\text{NiCe}_{1-x}\text{Zr}_x$ ภายใต้สภาวะปราศจากไฮโดรเจน ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา CO oxidation ของตัวเร่งปฏิกิริยา 30% $\text{NiCe}_{1-x}\text{Zr}_x$ ดังแสดงในภาพที่ 3 พบว่าเมื่อเติม Zr ในปริมาณ 0.25 ทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น แต่เมื่อเติม Zr ในปริมาณมากกว่า 0.25 จะทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาลดลง อาจเป็นเพราะการรวมตัวไม่เป็นเนื้อเดียวกันของ Zr กับ NiCe ซึ่งสอดคล้องกับพีค XRD การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 30% $\text{NiCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}$ จะให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุด โดยเริ่มทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 130°C และปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ

170°C ดังนั้นจึงใช้ตัวเร่ง 30%Ni Ce_{0.75}Zr_{0.25} ในการทดสอบความจำเพาะของตัวเร่งต่อปฏิกิริยา CO oxidation ในสภาวะมีไฮโดรเจน



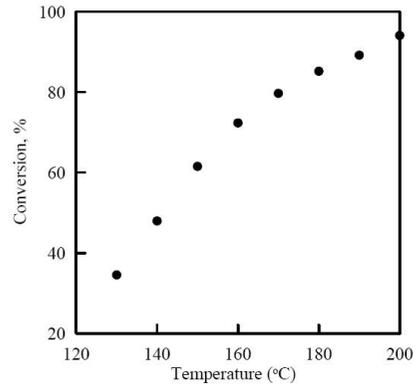
ภาพที่ 3 แสดงปฏิกิริยา CO oxidation ของตัวเร่ง 30%NiCe_{1-x}Zr_x ในสภาวะปราศจากไฮโดรเจน

(Δ) 30%NiCe (\diamond) 30%NiCe_{0.75}Zr_{0.25}
(\square) 30%NiCe_{0.5}Zr_{0.5} (\circ) 30%NiCe_{0.25}Zr_{0.75}

กราฟเส้นปะแสดงการทำปฏิกิริยาแบบลดอุณหภูมิและกราฟเส้นทึบแสดงการทำปฏิกิริยาแบบเพิ่มอุณหภูมิ

4. ความจำเพาะต่อปฏิกิริยา CO oxidation ของตัวเร่ง 30%NiCe_{0.75}Zr_{0.25}

เมื่อนำตัวเร่ง 30%NiCe_{0.75}Zr_{0.25} มาทดสอบความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยา CO oxidation ภายใต้สภาวะมีไฮโดรเจน พบว่ามีความจำเพาะต่อปฏิกิริยา 100% และมีค่าแปรผันสูงสุดถึง 90% ดังแสดงในภาพที่ 4



ภาพที่ 4 แสดงค่าแปรผันกับอุณหภูมิของตัวเร่ง 30% NiCe_{0.75}Zr_{0.25} ต่อความจำเพาะปฏิกิริยา CO oxidation ภายใต้สภาวะมีไฮโดรเจน

สรุป

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากเทคนิคการตกตะกอนร่วม เมื่อเติม Zr ไม่เกิน 0.25 จะให้ตัวเร่งที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรด์ ตัวเร่ง 30% NiCe_{0.75}Zr_{0.25} มีประสิทธิภาพและความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้การไหลของไฮโดรเจนดีที่สุด

เอกสารอ้างอิง

Colón, G., Valdivieso, F., Pijolat, M., Baker, R. T.,Calvino, J. J., Bernal, S. (1999). Textural and phase stability of Ce_xZr_{1-x}O₂ mixed oxides under high temperature oxidizing conditions. *Catalysis Today*, 50 (2) 271-284.



- Gu, Y., Feng, S., Li, J., Gu, X., Wang, M. (2007). Preparation of mesoporous $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ mixed oxide by hydrothermal templating method. *Journal of Rare Earths*, 25 (6) 710-714.
- Hori, C. E., Permana, H., Simon, Ng. K. Y., Brenner, A., More, K., Rahmoeller, K. M., Belton, D. (1998). Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO_2 - ZrO_2 system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16 (2) 105-117.
- Huang, C., Jiang, R., Elbaccouch, M., Muradov, N., Fenton, J. M. (2006). On-board removal of CO and other impurities in hydrogen for PEM fuel cell applications. *Journal of Power sources*, 162 (1) 563-571.
- Kaspar, J., Fornasiero, P., Balducci, G., Monte, R. D., Hickey, N., Sergio, V. (2003). Effect of ZrO_2 content on textural and structural properties of CeO_2 - ZrO_2 solid solutions made by citrate complexation route. *Inorganica Chimica Acta*, 349 217-226.
- Luo, M. F., Zheng, X. M. (1999). Redox behaviour and catalytic properties of $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ -supported Palladium catalyats. *Applied Catalysis A: General*, 189 (1) 15-21.
- Martínez-Arias, A., Fernández-García, M., Gálvez, O., Coronado, J. M., Anderson, J. A., Conesa, J. C., Soria, J., Munuera, G. (2000). Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO_2 and CuO/ZrCeO_4 catalysts. *Journal of Catalysis*, 195 (1) 207-216.
- Pitchon, V., Howitt, C., Maire, G., Bazin, D., Bernhardt, P. Maire, G. (1995). An insitu EXAFS study of a Pt-Rh/ Al_2O_3 three-way catalyst operating under a controlled gas mixture (CO , NO , C_3H_8 , O_2). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 97 (1-4) 33-36.
- Raksawong, R. (2008). Influence of Ni on Ce mixed oxide catalysts in reduction of low CO concentration (2%). An independent study submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of engineering, Department of Chemical Engineering, Thammasat University, Thailand.
- Varez, A., Garcia-Gonzalez, E., Jolly, J., Sanz, J. (2007). Structural characterization of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) samples prepared at 1650°C by solid state reaction a combined TEM and XRD study”, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (13-15) 3677-3682.