

บทที่ 5

ผลกระทบจากขนาดของเม็ดโลหะนิกเกิล ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane

5.1 ความแตกต่างในประสิทธิภาพการเปลี่ยน cyclohexane ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน แล้วได้ขนาดของเม็ดโลหะนิกเกิลต่าง ๆ กัน

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ไมโครอิมัลชัน เป็นวิธีการที่ทำให้สามารถได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดของเม็ดโลหะต่าง ๆ กันได้โดยง่าย โดยการเปลี่ยนภาวะในการเตรียม แต่ในโครงการวิจัยนี้ นอกจากจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ที่มีขนาดของเม็ดโลหะต่างกันแล้ว ยังได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ที่มีลักษณะแตกต่างกันด้วย

ในการทดสอบผลกระทบจากขนาดของเม็ดโลหะนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane นั้น ได้คัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ตัว ได้แก่

1. ตัวที่ถูกเตรียมขึ้นมาโดยใช้ Brij-35 เป็นสารลดแรงตึงผิวและใช้ hydrazine เป็น reagent
2. ตัวที่ถูกเตรียมขึ้นมาโดยใช้ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวแทน Brij-35
3. ตัวที่ถูกเตรียมขึ้นมาโดยใช้ ethylenediamine เป็น reagent แทน hydrazine

ทั้งนี้ ในการเตรียมนั้น ได้มีการใส่ NH₃ ลงไปเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ TEOS ด้วยทั้งสามตัว ด้วยเหตุนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวแรกจึงน่าจะมีลักษณะเป็นไปดังที่แสดงในรูปที่ 4.8 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวที่ 2 นั้น น่าจะมีลักษณะเป็นไปดังรูปที่ 4.6b ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาตัวที่ 3 นั้น ก็น่าจะมีลักษณะเป็นไปดังแสดงในรูปที่ 4.7a เพราะทั้ง CTAB และ CTAC นั้น ต่างก็ให้ CTA⁺ ion เหมือนกัน

ด้วยเหตุนี้ ถ้าเทียบระดับความใหญ่ของเม็ดโลหะนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามแล้ว การเรียงลำดับน่าจะเป็นดังนี้

ตัวที่ 3 > ตัวที่ 1 > ตัวที่ 2

(ต่อไปจะขอแทนตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวด้วย ME(hydrazine, CTAB), ME(hydrazine, Brij-35) และ ME(EDA, Brij-35) ตามลำดับ)

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามในปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane นั้น ได้กระทำจนถึงอุณหภูมิ 300°C แต่ปรากฏว่าในช่วงของอุณหภูมิดังกล่าว ไม่

มี benzene ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาที่สนใจเกิดขึ้นเลย มีแต่ hydrocarbon ขนาดเล็กลงที่เป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา hydrogenolysis เกิดขึ้นมาเท่านั้น

โดยค่า conversion ของปฏิกิริยา hydrogenolysis เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามนั้น เป็นไปดังแสดงในรูปที่ 5.1 กล่าวคือ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ME(EDA, Brij-35) ปฏิกิริยาไม่เกิดขึ้นเลยจนกระทั่งอุณหภูมิมากกว่า 220°C ในขณะที่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ME(hydrazine, Brij-35) ปฏิกิริยาเริ่มเกิดตั้งแต่วันที่ 100°C และค่า conversion ขึ้นถึง 100% ที่อุณหภูมิ 220°C ส่วนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ME(hydrazine, CTAB) ค่า conversion ของปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40 – 50% ตลอดช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทำการทดลอง

ในการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของเมทัลโลหะนั้น ในขั้นแรกสารตั้งต้นต้องมาเกาะที่พื้นผิวของเมทัลโลหะก่อน หลังจากนั้นปฏิกิริยาก็คงเกิดผ่านกลไกของมัน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ขึ้น แล้วในท้ายที่สุดผลิตภัณฑ์ก็จะหลุดออกมาจากพื้นผิวของเมทัลโลหะ

ด้วยการใช้หลักการพื้นฐานนี้ และด้วยการอาศัยข้อมูลเกี่ยวกับเมทัลโลหะที่ว่ายิ่งเมทัลโลหะมีขนาดเล็ก สัดส่วนของอะตอมที่อยู่ที่มุมหรือที่ขอบของเมทัลโลหะก็จะยิ่งมากขึ้น ตามรูปที่ 1.1 ที่ได้เคยแสดงไปแล้ว ด้วยเหตุที่อะตอมเหล่านี้นั้น มี coordination number ที่ต่ำ พร้อมทั้งจะรับการเกาะของสารตั้งต้นได้ดี ดังนั้นจึงน่าจะอนุมานได้ว่า ยิ่งเมทัลโลหะมีขนาดเล็ก cyclohexane ยิ่งน่าจะมาเกาะได้อย่างแข็งแรง

จึงสามารถอธิบายผลการทดลองในรูปที่ 5.1 ได้ว่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา ME(EDA, Brij-35) นั้น เมทัลโลหะมีขนาดเล็กมาก ทำให้โมเลกุลของทั้งสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาต่างก็เกาะบนพื้นผิวได้อย่างแข็งแรง จึงไม่มีผลิตภัณฑ์หลุดออกมาจากพื้นผิวของเมทัลโลหะมีขนาดเล็กเลยที่อุณหภูมิต่ำๆ อย่างไรก็ดี เนื่องจากในกรณีนี้คาดว่าโมเลกุลของสารที่เป็นผลิตภัณฑ์นั้นสามารถเกาะที่พื้นผิวของเมทัลโลหะมีขนาดเล็กได้ดีกว่าโมเลกุลของสารตั้งต้น ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงจุดหนึ่ง โมเลกุลของผลิตภัณฑ์ก็เลยไม่สามารถเกาะอยู่ที่พื้นผิวของเมทัลโลหะมีขนาดเล็กได้ ส่งผลให้มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น

ในส่วนของกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ME(hydrazine, Brij-35) นั้น ก็เป็นไปในทำนองเดียวกัน เพียงแต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวนี้ ด้วยความที่เมทัลโลหะมีขนาดเล็กใหญ่ขึ้น โมเลกุลของทั้งสารตั้งต้นและของผลิตภัณฑ์จึงเกาะที่พื้นผิวของเมทัลโลหะมีขนาดเล็กได้แข็งแรงน้อยลง จึงเห็นมีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง

สำหรับในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ME(hydrazine, CTAB) นั้น เนื่องจากเมทัลโลหะมีขนาดเล็กใหญ่ขึ้น ทั้งสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จึงมีความแข็งแรงในการเกาะบนพื้นผิวของเมทัลโลหะมีขนาดเล็กไม่มากนัก จึงเห็นมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ ๆ นอกจากนี้ ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวนี้ คาดว่าความแข็งแรงในการเกาะที่เมทัลโลหะมีขนาดเล็กเมื่อเทียบระหว่างสารตั้งต้นกับผลิตภัณฑ์ก็ไม่น่าจะแตกต่างกันมากนัก ค่า conversion ของปฏิกิริยาจึงไม่ได้เปลี่ยนไปเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

ก็เป็นไปในทำนองเดียวกัน เพียงแต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวนี้ ด้วยความที่เมดโลหะนิกเกิลมีขนาดใหญ่ขึ้น โมเลกุลของทั้งสารตั้งต้นและของผลิตภัณฑ์จึงเกาะที่พื้นผิวของเมดโลหะนิกเกิลได้แข็งแรงน้อยลง จึงเห็นมีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง

5.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เตรียมด้วยวิธีต่าง ๆ ในปฏิกิริยาการเปลี่ยน cyclohexane

ด้วยความที่ cyclohexane น่าจะมีความแข็งแรงในการเกาะบนพื้นผิวของเมดโลหะนิกเกิลได้น้อยลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ดังนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยาจึงอาจจะกลายเป็นเกิดแบบ dehydrogenation ดังที่เขียนแผนภาพแสดงไว้ในรูปที่ 5.2 ก็ได้ จึงได้เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวมาลองทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้นดู

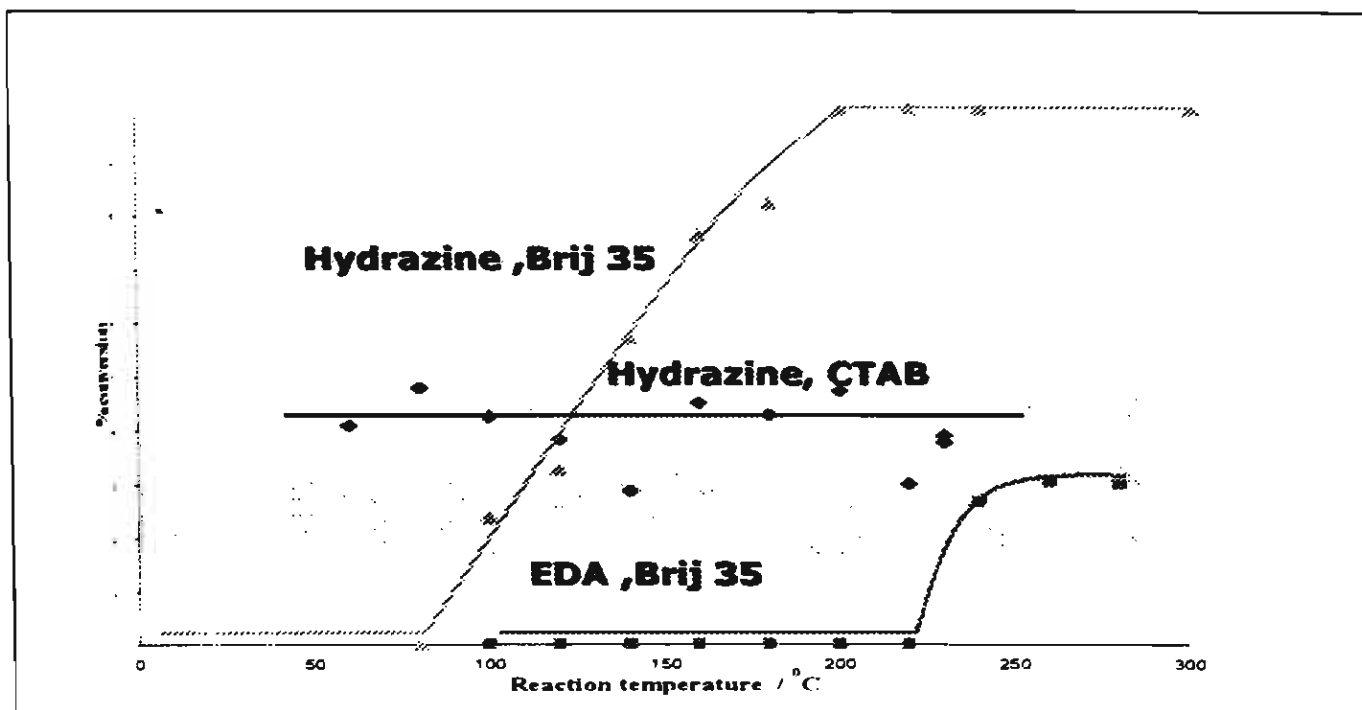
ในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยานั้น เนื่องจากตามแผนภาพในรูปที่ 5.2 สามารถเห็นได้ว่าถึงแม้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเปลี่ยนไป แต่การเกาะของ cyclohexane บนพื้นผิวของเมดโลหะนิกเกิลก็ยังเป็นขั้นตอนแรกของกลไกการเกิดปฏิกิริยาอยู่ ด้วยเหตุนี้ จึงได้เลือกตัวเร่งปฏิกิริยา ME(EDA, Brij-35) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง เพราะเป็นตัวที่จากการวิจารณ์ที่ผ่านๆ มา น่าจะเป็นตัวที่ไม่เลวของ cyclohexane สามารถที่จะเข้าไปเกาะได้อย่างแข็งแรงที่สุด ซึ่งก็น่าจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้สูงที่สุด ทั้งนี้การทดลองได้ทำถึง 460 - 500°C

ผลการทดลองนี้ถูกแสดงในรูปที่ 5.3 เห็นได้ว่า ถึงแม้ว่าจะเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอีก แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมแบบไมโครอิมัลชันที่ได้เลือกมาทำการทดลองนั้น ก็ยังไม่สามารถทำให้ปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane เกิดขึ้นได้อยู่ดี

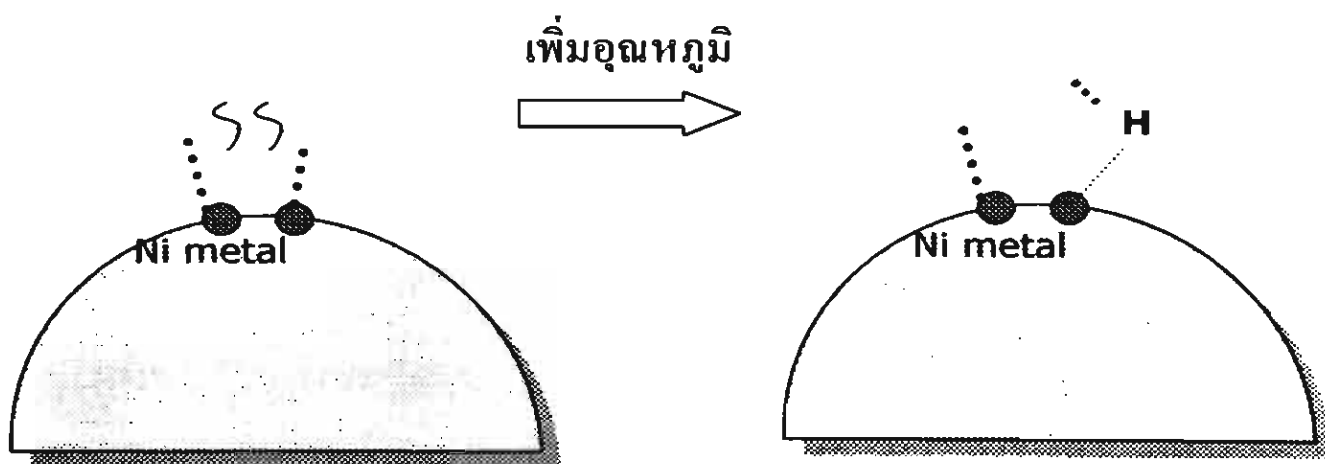
ด้วยเหตุนี้ จึงได้ลองเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO_2 ขึ้นมาโดยวิธีการอื่น ได้แก่วิธี deposition-precipitation และวิธี sol-gel ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองนี้ไปทดสอบในปฏิกิริยาการเปลี่ยน ด้วย ทั้งนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองนี้ต่อไปจะขอเรียกย่อๆ ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา DP และตัวเร่งปฏิกิริยา sol-gel ตามลำดับ

ผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา DP นั้น เป็นไปดังแสดงในรูปที่ 5.4 เห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงระดับหนึ่ง (440°C) รูปแบบของการเกิดปฏิกิริยาได้เปลี่ยนไป จากที่เป็นแบบ hydrogenolysis ไปเป็นแบบ dehydrogenation

ส่วนผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา sol-gel นั้น เป็นไปดังแสดงในรูปที่ 5.5 เห็นได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี sol-gel นี้ ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO_2 ที่มีประสิทธิภาพสูงในปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane เพราะสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ต้องการนี้ได้ ตั้งแต่ที่อุณหภูมิประมาณ 320°C



รูปที่ 5.1 ผลการทดสอบปฏิกิริยา hydrogenolysis ของ cyclohexane บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมาด้วยวิธีไมโครอิมัลชันโดยใช้ surfactant หรือ reagent ต่างกัน



รูปที่ 5.2 ลักษณะการเกาะของ cyclohexane บนเมตลโลหะนิกเกิล ก่อนเกิดปฏิกิริยา cyclohexane hydrogenolysis และปฏิกิริยา cyclohexane dehydrogenation

5.3 ผลกระทบจากขนาดของเม็ดโลหะ निकเกิดต่อการเกิดปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane

เนื่องจากเห็นได้อย่างชัดเจนว่าวิธีการเตรียม ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ในปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane ด้วยเหตุนี้ จึงได้ไปถ่ายภาพ TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา DP และตัวเร่งปฏิกิริยา sol-gel ทั้งนี้เพื่อดูว่าเม็ดโลหะ निकเกิดในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองนั้นมีขนาดอยู่ในระดับใด

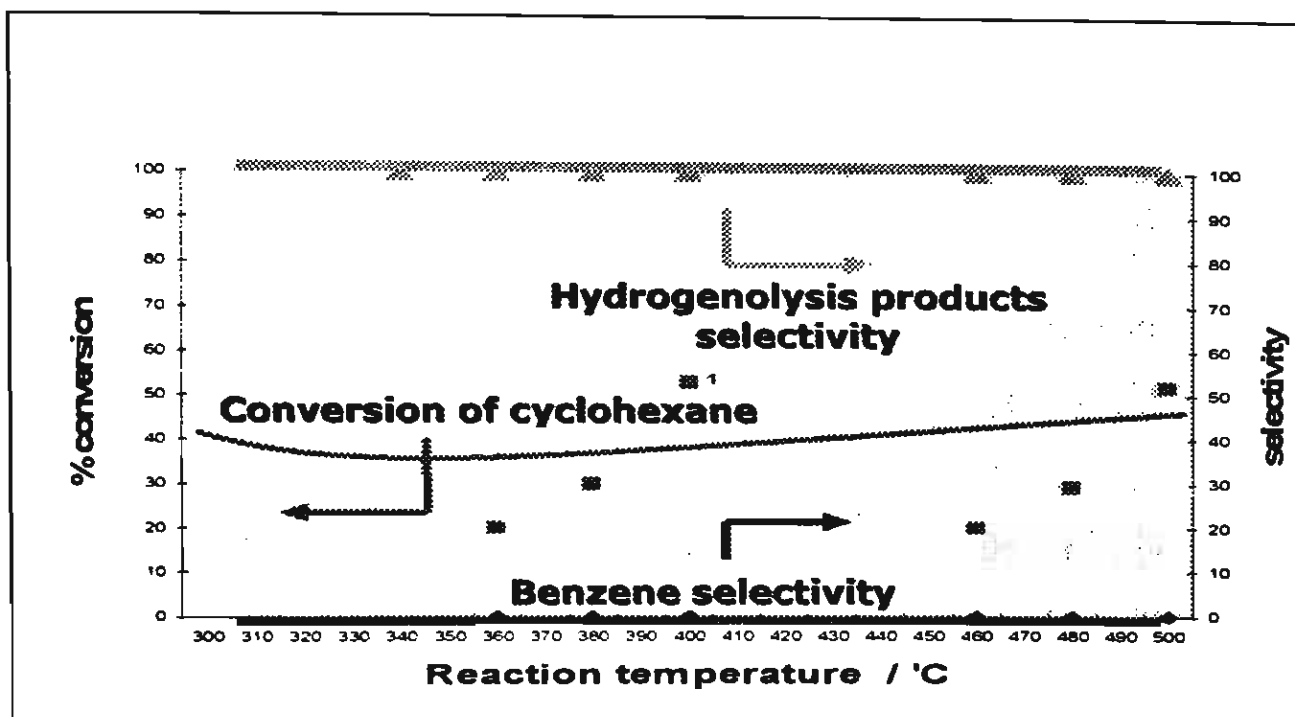
รูปที่ 5.6 และ 5.7 แสดงภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา DP และ ตัวเร่งปฏิกิริยา sol-gel ตามลำดับ เห็นได้อย่างชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยา DP มีเม็ดโลหะที่มีขนาดค่อนข้างเล็ก และใกล้เคียงกันในขนาดระดับ 5 nm ในขณะที่ในตัวเร่งปฏิกิริยา sol-gel นั้น มีเม็ดโลหะขนาดใหญ่ถึงใหญ่มากขนาดต่างๆ (ในระดับหลายสิบนานโนเมตร) อยู่ด้วย

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา ME(EDA, Brij-35) นั้น จากรูปที่ 4.7a น่าจะมีขนาดอยู่ในระดับไม่กี่นาโนเมตร ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้อย่างชัดเจนว่า ปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane นั้น สามารถเกิดได้ดีเมื่อเม็ดโลหะ निकเกิดมีขนาดใหญ่ขึ้น และเกิดได้ดีมากเมื่อเม็ดโลหะ निकเกิดมีขนาดใหญ่มาก ผลการทดลองนี้ สอดคล้องกับผลงานวิจัยโดย Desai และคณะ [28] ที่ได้รายงานถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ที่เตรียมแบบ impregnation แล้วพบว่าที่ขนาดของเม็ดโลหะ निकเกิดเล็กๆ ในช่วง 4 – 8 nm นั้น ยิ่งเม็ดโลหะ निकเกิดมีขนาดใหญ่ขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยายังมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane สูงขึ้น

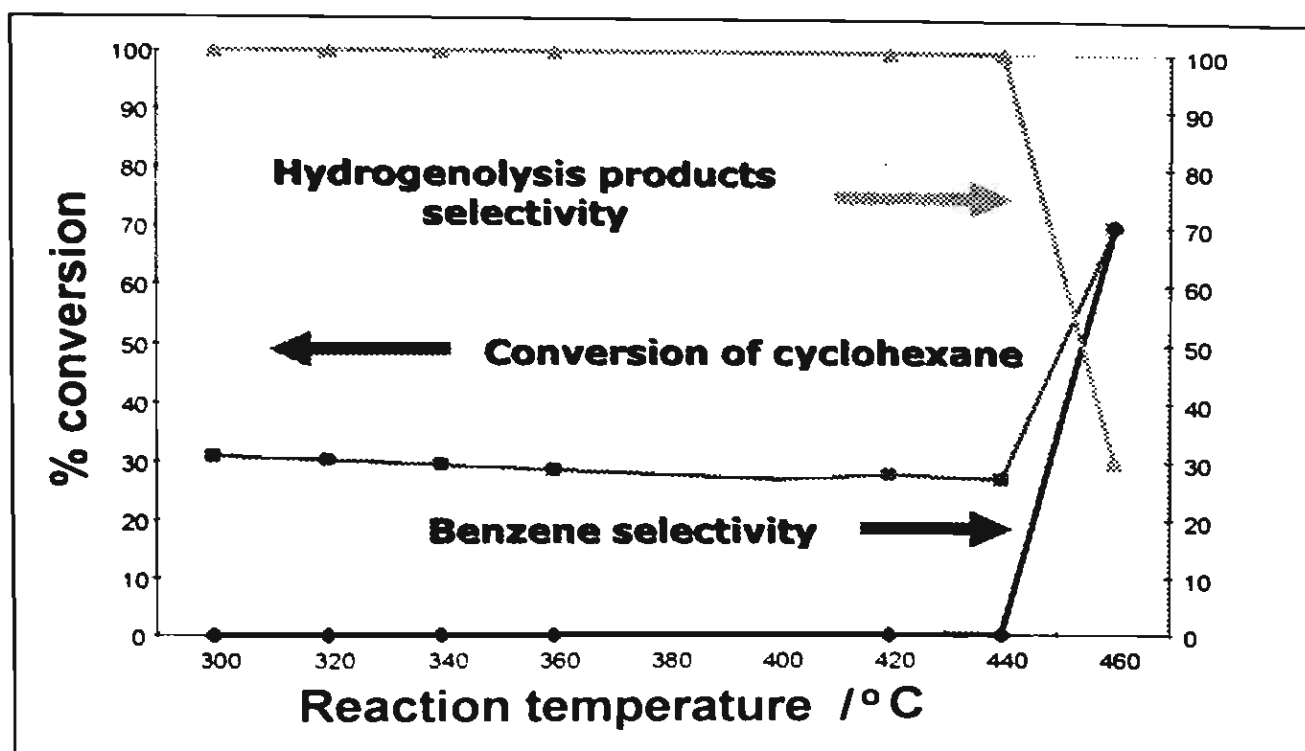
อนึ่ง เห็นได้ว่า ถึงแม้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ไมโครอิมัลชันนั้นจะเหมาะสมในการทำให้อัตราเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดของเม็ดโลหะต่างๆ กัน อย่างไรก็ตาม ความแตกต่างนั้น ก็เป็นความแตกต่างในระดับไม่กี่นาโนเมตรถึง 10 กว่านาโนเมตร ซึ่งต่างก็ไม่สามารถทำให้ปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane เกิดขึ้นอย่างที่ดีได้

สำหรับสาเหตุที่ปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane จำเป็นจะต้องเกิดบนเม็ดโลหะ निकเกิดที่มีขนาดใหญ่ นั้น อาจจะเป็นเพราะสาเหตุใดสาเหตุหนึ่งต่อไปนี้ หรือทั้งสองสาเหตุรวมกัน

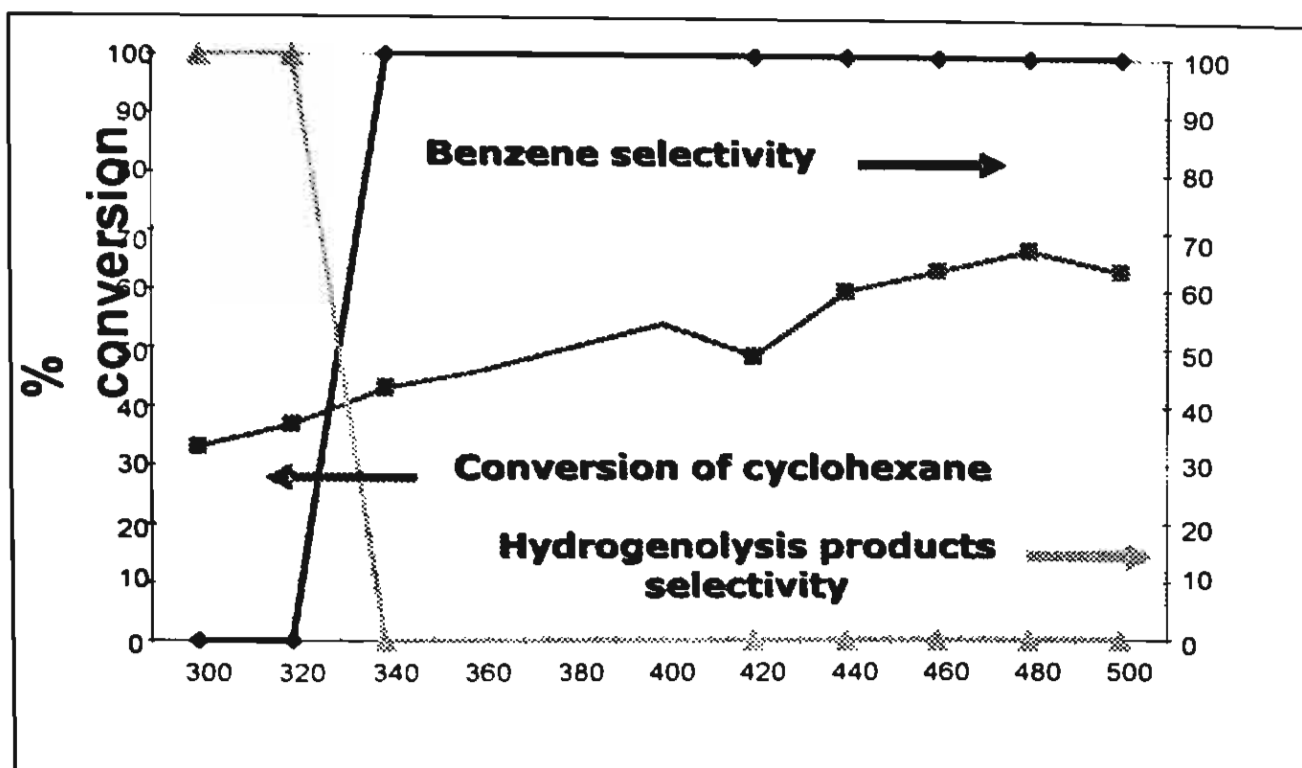
1. การเกิดปฏิกิริยาจำเป็นต้องเกิดบนพื้นผิวที่เป็นระนาบ ซึ่งหมายความว่าลักษณะของการเกาะของโมเลกุลของ cyclohexane บนเม็ดโลหะ निकเกิดนั้น จะอยู่ในลักษณะดังแสดงในผังซ้ายของรูปที่ 5.2 ด้วยเหตุนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเม็ดโลหะ निकเกิดขนาดเล็กจึงไม่เหมาะกับการเร่งปฏิกิริยา เพราะว่ามีอัตราส่วนของอะตอม निकเกิดบนพื้นผิวที่เป็นระนาบน้อย ทั้งนี้ ได้เขียนภาพแสดงการอธิบายความแตกต่างในความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane บนเม็ดโลหะ निकเกิดที่มีขนาดต่างกัน ไว้ในรูปที่ 5.8



รูปที่ 5.3 ผลการทดสอบปฏิกิริยาการเปลี่ยน cyclohexane ที่อุณหภูมิสูง
เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO_2 ที่เตรียมขึ้นมาด้วย
วิธีไมโครอิมัลชัน โดยใช้ ethylenediamine เป็น reagent



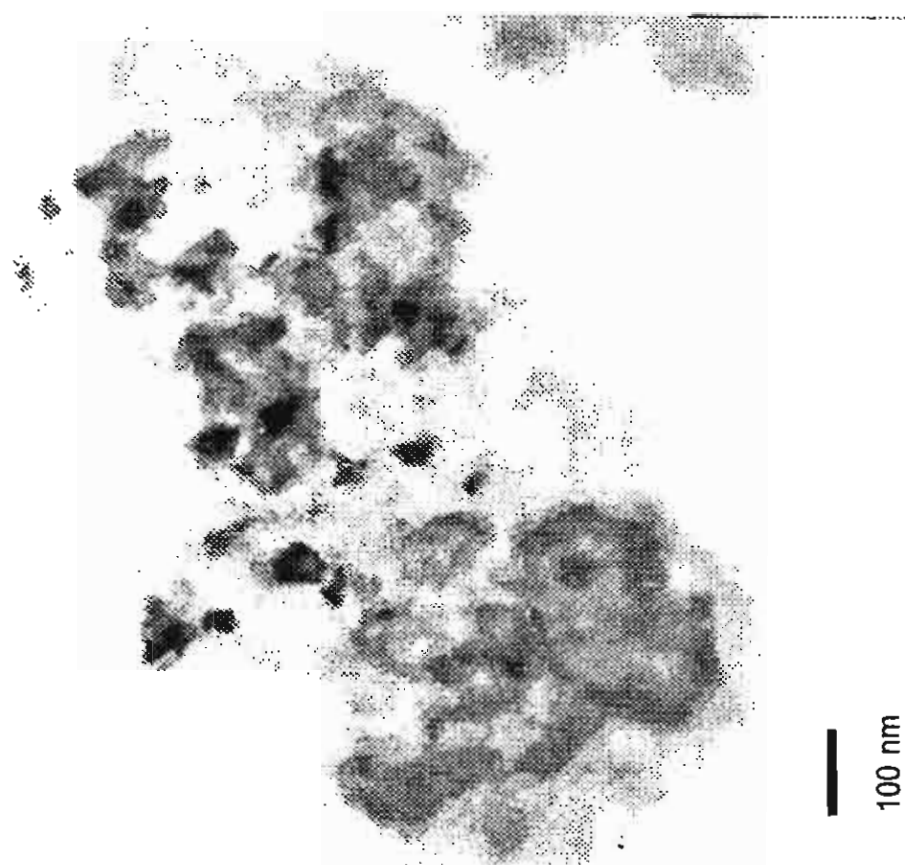
รูปที่ 5.4 ผลการทดสอบปฏิกิริยาการเปลี่ยน cyclohexane ที่อุณหภูมิสูง
เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ที่เตรียมขึ้นมา
ด้วยวิธี Deposition-Precipitation



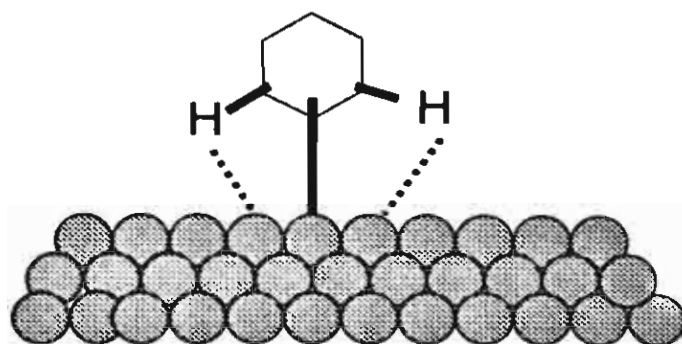
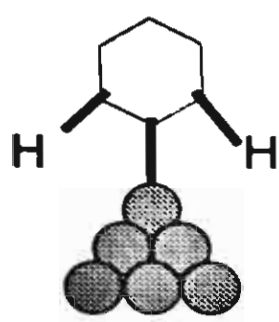
รูปที่ 5.5 ผลการทดสอบปฏิกิริยาการเปลี่ยน cyclohexane ที่อุณหภูมิสูง
เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO_2 ที่เตรียมขึ้นมาจากวิธี sol-gel



รูปที่ ๓๖ ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา $NvSiO_3$ ที่เตรียมขึ้นมาโดยวิธี
Deposition-Precipitation



รูปที่ 5.7 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO₂ ที่เตรียมขึ้นมาโดยวิธี sol-gel



รูปที่ 5.8 การอธิบายความแตกต่างในความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane บนเม็ดโลหะนิกเกิลที่มีขนาดต่างกัน

2 การเกิดปฏิกิริยาจำเป็นต้องอาศัยเม็ดโลหะที่อยู่ในสภาพเป็นโลหะอย่างสมบูรณ์ ด้วยเหตุนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเม็ดโลหะขนาดเล็กจึงไม่เหมาะกับการเร่งปฏิกิริยา เพราะว่าจะมีแรงกระทำกับตัวรองรับมาก ส่งผลให้อยู่ในสภาพเป็น Ni^0 หรือไม่ก็ไม่สามารถถูก reduce ได้โดยง่ายทั้งๆ ที่ใช้ภาวะในการ reduce เดียวกันกับที่ใช้ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเม็ดโลหะขนาดเล็กใหญ่

บทที่ 6

สรุปผลโครงการวิจัย

1. ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO_2 ด้วยวิธีไมโครอิมัลชันนั้น ถ้าใช้น้ำเป็น 6 เท่าโดยโมลเมื่อเทียบกับสารลดแรงตึงผิว ใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่ไม่มีประจุ ใช้ไฮดราซีนเป็นสารเคมีในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะนิกเกิล และไม่ใส่แอมโมเนียลงไปช่วยเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารตั้งต้นของซิลิกาแล้ว จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO_2 ที่มีเม็ดโลหะนิกเกิลขนาดเล็กกระจายตัวอยู่บนก้อนซิลิกาทรงแท่งขนาดเล็กเช่นกัน
2. ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO_2 ด้วยวิธีไมโครอิมัลชันนั้น เมื่อใช้ปริมาณน้ำมากเกินไปก็ดี เมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุบวกก็ดี เมื่อใช้สารเคมีในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะนิกเกิลที่มีขนาดใหญ่เกินไปก็ดี เมื่อใส่แอมโมเนียลงไปช่วยเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารตั้งต้นของซิลิกาก็ดี ต่างก็ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO_2 ที่มีลักษณะเป็นก้อนซิลิกาทรงกลมขนาดใหญ่ที่มีเม็ดโลหะนิกเกิลขนาดเล็กหลาย ๆ เม็ดอยู่ภายใน
3. การได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SiO_2 ที่มีลักษณะเป็นดังที่กล่าวไว้ในข้อ 2 นั้น คาดว่าเป็นเพราะในภาวะการเตรียมทั้งหลายนั้น นิกเกิลในรูปแบบต่าง ๆ ไม่สามารถอยู่อย่างเสถียรได้ในไมเซลล์ และเมื่อมันหลุดออกมา มันก็ทำหน้าที่เป็น nuclei ในการเกิดก้อนซิลิกา
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมาด้วยวิธีไมโครอิมัลชันโดยใช้ภาวะในการเตรียมต่าง ๆ กันนั้น ถ้านับเฉพาะพวกที่มีการกระจายตัวในขนาดของเม็ดโลหะนิกเกิลที่แคบแล้ว ก็มีขนาดของเม็ดโลหะแตกต่างกันออกไปในช่วงไม่กี่นาโนเมตรถึงสิบกว่านาโนเมตร ซึ่งไม่เหมาะกับการเกิดปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane
5. ปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane นั้น จะยิ่งเกิดได้ดีที่เม็ดโลหะนิกเกิลขนาดใหญ่

เอกสารอ้างอิง

- [1] M.Boudart, *Adv. Catal.*, **20**, 153 (1969).
- [2] T. Okuhara, T. Kimura, K. Kobayashi, M. Misono, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 983 (1984).
- [3] K. Otto, H. C. Yao, *J. Catal.*, **66**, 299 (1993).
- [4] M.C.Demicheli, L.C. Hoang, J. C. Menezes, J. Babier, *Appl. Catal.*, **97**, 11 (1993).
- [5] S. H. Oh, Carolyn C. Eickel, *J. Catal.*, **128**, 526 (1991).
- [6] P. Claus, H Hofmeister, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2766 (1997).
- [7] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Verykios, *Appl. Catal. B*, **13**, 175 (1997)
- [8] Z. L. Zhang, V. A. Tsipouriari, A. M. Efstathiou, X. E. Verykios, *J. Catal.*, **158**, 51 (1996).
- [9] H. Sakurai, M. Haruta, *Catalysis Today*, **29**, 361 (1996).
- [10] M. C. Roman-Martinez, D. Cazorla-Amoros, C. Salinas-Martinez de lecea, A. Linares-Solano, *Langmuir*, **12**, 37 (1996).
- [11] S. D. Jackson, G. D. McLellan, G. Webb, L. Conyers, M. B. T. Keegan, S. Mather, S. Simpson, P. B. Wells, D. A. Whan, R. Whyman, *J. Catal.*, **162**, 10 (1996)
- [12] M. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.*, **144**, 175 (1993)
- [13] C. R. Henry, *Surf. Sci.*, **31**, 231 (1988)
- [14] H. Arakawa, K. Takeuchi, T. Matsuzaki, Y. Sugi, *Chem. Lett.*, **48**, 1607 (1984).
- [15] W. F. Graydon, M. D. Langan, *J. Catal.*, **69**, 180 (1981).
- [16] J. W. E. Coenen, R. Z. C. Van Meertan, H. Th. Rijnten, *Proceedings of 5th International Congress on Catalysis, Florida, 1972*, 671, North Holland/Amer. Elsevier, Amsterdam/New York, (1973).
- [17] K. Coulter, X. Xu, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1245 (1994).
- [18] R. Van Hardeveld, A. Van Montfoort, *Surf. Sci.*, **4**, 396 (1966).
- [19] R. Van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.*, **15**, 189 (1996).
- [20] P. Claus, *Catal. Lett.*, **5**, 51 (1998).

- [21] P. Claus, S. Schimpf, R. Schodel, P. Kraak, W. Morke, D. Honicke, *Appl. Catal. A*, **165**, 429 (1997).
- [22] P. Claus, P. A. Crozier, P. Druska, *Fresen. J. Anal. Chem.*, **361**, 677 (1988).
- [23] R. C. Baetzold, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4363 (1971).
- [24] A. Van Montfoort, R. Van Hardeveld, *Surf. Sci.*, **15**, 189 (1966).
- [25] T. P. Hoar, J. H. Schulman, *Nature*, **152**, 102 (1943)
- [26] M. Kishida, T. Fujita, K. Umakoshi, J. Ishiyama, H. Nagata, K. Wakabayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **91**, 763 (1995).
- [27] J. H. Sinfelt, J. L. Carter, and D. J. C. Yates, *J. Catal.* **24**, 283 (1972).
- [28] P. H. Desai, J. T. Richardson, *J. Catal.* **98**, 392 (1986).

Preparation of Ni/SiO₂ Catalyst Using Microemulsion and TEOS Hydrolysis

Pongtorn Dhupatemiya^{a,*}, Napan Narischat^a, Masahiro Kishida^b,
Piyasan Prasertthdam^c

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University, Patumtani 12120, Thailand

^b Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan

^c Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

* Corresponding author: Fax. +662-564-3001-9 ext. 3040

E-mail address: pongtorn@engr.tu.ac.th

Abstract

A Ni/SiO₂ catalyst was prepared by synthesizing Ni-hydrazine complex nanoparticles inside the water pools of water-in-oil microemulsion consisting of water, 1-hexanol, and a non-ionic surfactant Brij-35, and then immobilizing them onto SiO₂ support formed via the hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS). After that, the precipitate was washed, calcined and reduced, and consequently a Ni/SiO₂ catalyst was obtained. The TEM picture of the catalyst showed small and uniform Ni particles dispersed over small rod-like SiO₂ particles when the molar ratio of water to surfactant (the w/s value) was 6 and the Ni content in the catalyst was around 1 wt%. It was found that when the water amount of the mixture in the stage of microemulsion formation was increased, the morphology of Ni/SiO₂ catalyst changed. The effect of the water amount to the morphology of Ni/SiO₂ catalyst is discussed. It was found also that if the Ni amount inside the micelles increased when the w/s was fixed, the probability for the observation of relatively large Ni clusters in the catalyst also increased.

Keywords: A. Nanostructures, B. Sol-gel chemistry, C. Electron Microscopy

1. Introduction

In recent years, there is a drastic increase in attention to synthesizing nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsion. The synthesized particles include both metal nanoparticles [1-4] and metal compound nanoparticles [5-7]. This is because nanomaterials are expected to be utilized in various ways [8-9]. From catalysis point of view, many catalysts have been prepared using microemulsion [10-19]. During the synthesis of these catalysts, there were

different types of metal (i.e., water-soluble metal complex or insoluble metal compound) which were confined in the water pool of microemulsion, and also there are various ways in immobilizing them onto a support. Therefore there are quite many methods in catalyst preparation using microemulsion. The immobilization processes can be summarized as follows.

The first one is to use the microemulsion, inside which metal ions are confined in the micelles, with a support in impregnation process [10].

The second one is to add a support to the microemulsion having metal ions or metal or metal compound nanoparticles inside the water pools, and let the adsorption of those ions or nanoparticles onto the support occur [11-12].

The third one is to synthesize metal ions or metal compound nanoparticles in the water pools of microemulsion, and then immobilizing them onto a support synthesized in-situ by the hydrolysis of metal alkoxide, the starting material of metal oxide support [13-19].

To avoid confusion, in this paper we will use the terms "ME-impregnation", "ME-adsorption", and "ME-alkoxide" methods, respectively, to describe the above mentioned three microemulsion-assisted catalyst preparation methods.

The ME-impregnation method has a strong point in that, many parts of metal particles in a prepared catalyst locate outside the pores of the support, which make the catalyst very suitable for a particular reaction such as combustion [10].

The ME-adsorption method is, among the above-mentioned three methods in synthesizing nanoparticles using microemulsion, appeared first in the literatures. Many catalysts have been synthesized using this technique [11-12]. This catalyst preparation method resulted in catalysts having metal nanoparticles with a narrow size distribution [12].

The ME-alkoxide method was developed by Kishida et al. recently [13]. He and his colleagues in Wakabayashi's group used this method to prepare many catalysts and reported that besides the narrow size distribution of metal nanoparticles [14], the catalysts prepared in this way exhibited other characteristic features. They found that their catalysts have very strong interaction between metal particles and support [15]. Besides, the metal particles in the catalysts have high resistance to sintering [16]. Moreover, they found that in many cases the catalysts prepared in this way exhibited higher catalytic activities than conventional impregnation catalysts [13, 16-19].

Due to the interesting characteristic features of the catalysts prepared from the ME-alkoxide method, in this paper we report the investigation of the synthesis of Ni/SiO₂ catalysts by the ME-alkoxide method. The results obtained showed that a Ni/SiO₂ catalyst with small and uniform Ni size could be obtained by this method, and when the water amount in the stage of microemulsion formation increased, the morphology of the Ni/SiO₂ catalyst changed completely.

2. Experimental

2.1 Catalyst Preparation

A Ni 1 wt% Ni/SiO₂ catalyst was prepared as follows. Water-in-oil microemulsion containing Ni ions in its micelles was prepared by adding 2.556 ml of 0.4 mol/l NiCl₂ aqueous solution into a 47.33 ml solution of 0.5 mol/l of polyoxyethylene dodecyl ether (Brij-35) in 1-hexanol. After that 247.87 μ l of hydrazine hydrate was added so that Ni-hydrazine complex was synthesized. Then 37.51 ml of tetraethyl orthosilicate (TEOS), the starting material of SiO₂, was added to the mixture with 8 ml of water, and then TEOS was hydrolyzed to SiO₂ for 2 h. The precipitate was washed with 2-propanol three times before dried overnight and then calcined in air flow at 550°C for 1 h before reduced in hydrogen flow at 450°C for 1 h.

Ni/SiO₂ catalysts with different Ni loadings were prepared either by changing the amount of NiCl₂ aqueous solution or by changing the concentration of the NiCl₂ aqueous solution

2.2 Catalyst Characterization

TEM photographs of the catalysts were obtained using a JEOL JEM 2010 transmission electron microscope with a LaB₆ filament as the source of electrons operated at 200 kV. Samples were mounted on a microgrid carbon coated supported on a copper grid by placing a few droplets of a suspension of ground sample in ethanol on the grid, followed by drying at room temperature.

3. Results and Discussion

Fig.1 shows the TEM photograph of the Ni/SiO₂ catalyst prepared by the ME-alkoxide method using standard microemulsion composition. In this case, the Ni content of 1 wt% and the molar ratio between water and Brij-35 of 6 were employed in the preparation. Though with difficulty, it can be seen that the catalyst had small and quite uniform Ni particles spread over small rod-like SiO₂ particles.

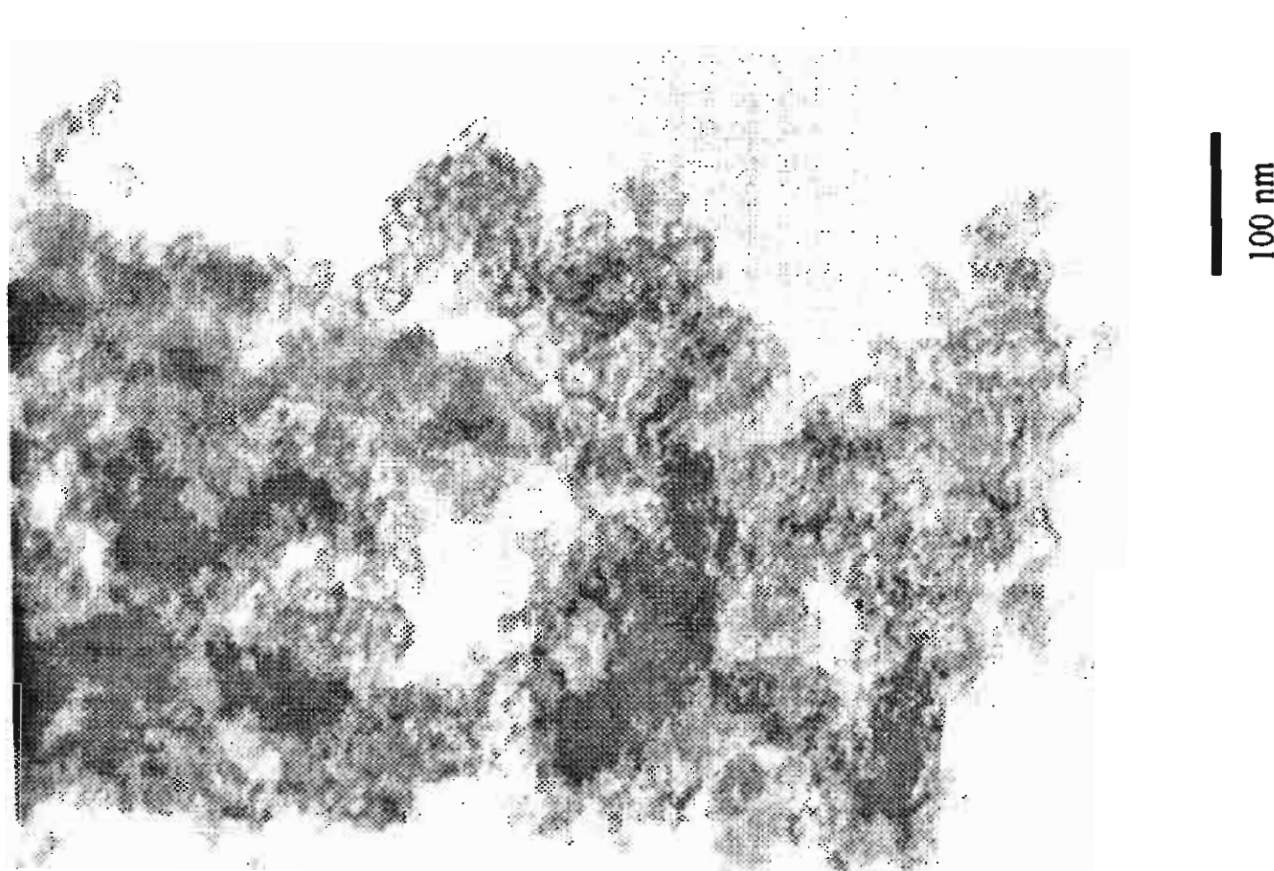
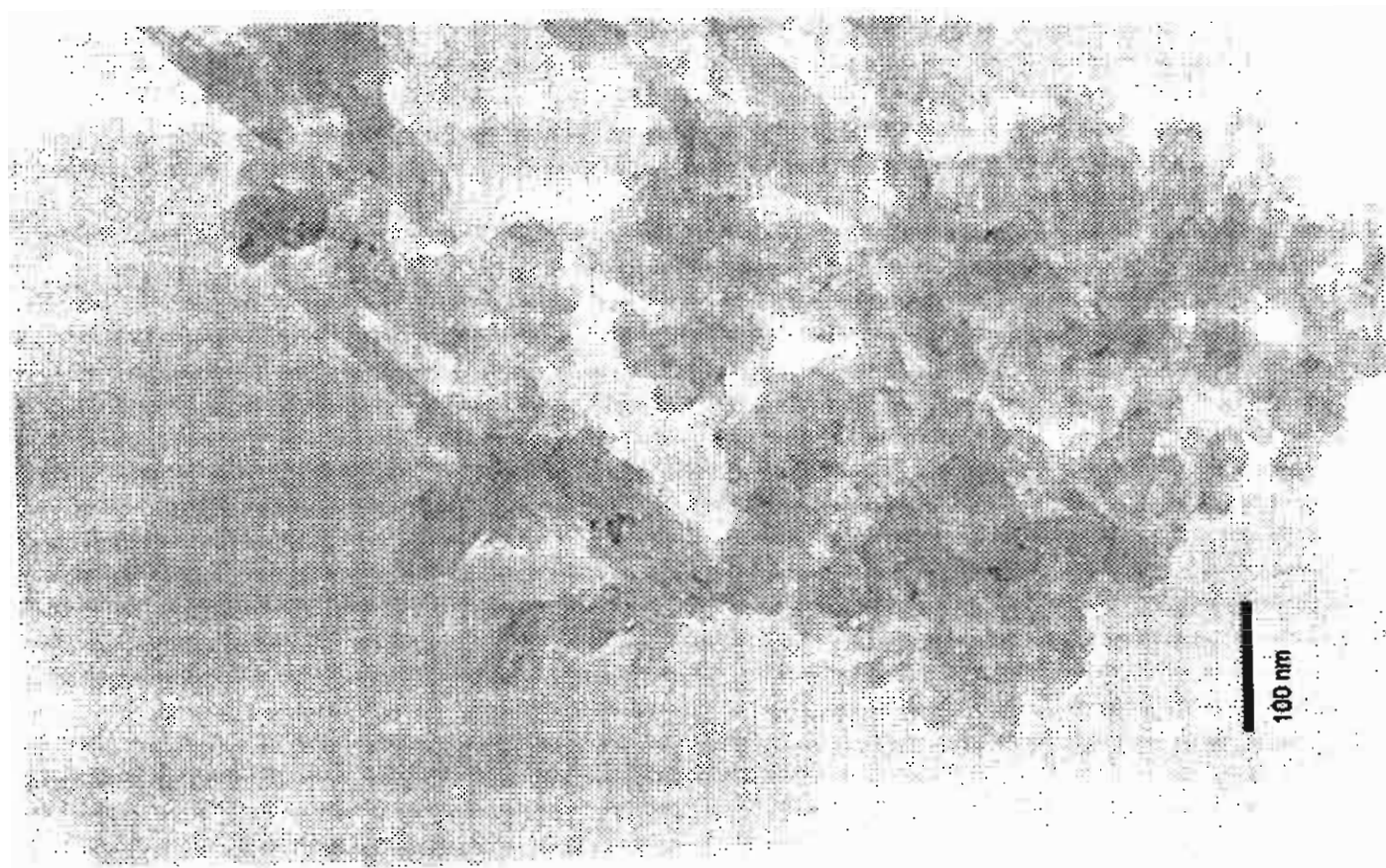
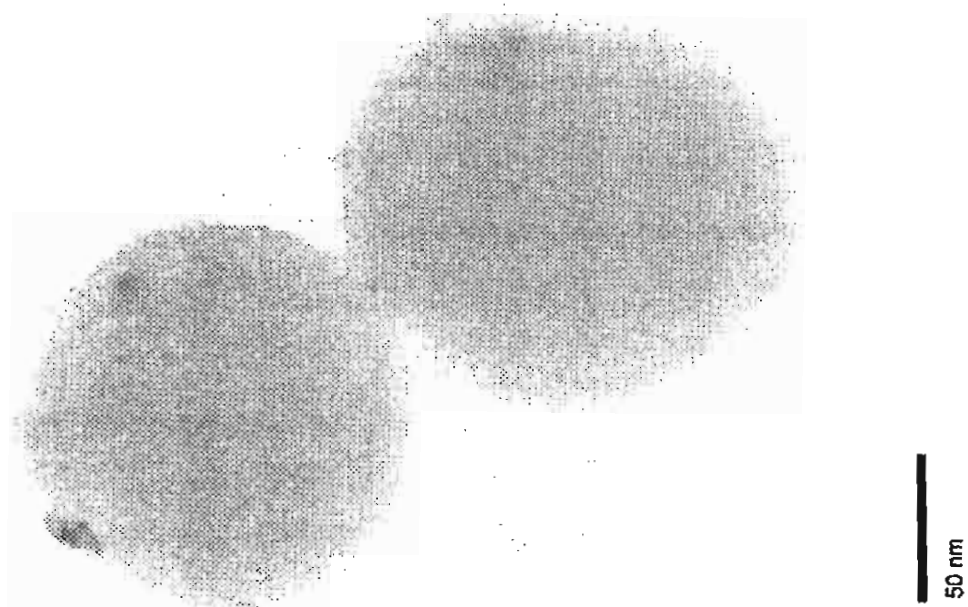


Fig. 1 A TEM photograph of the Ni 1 wt% Ni/SiO₂ catalyst prepared by the ME-alkoxide method using standard microemulsion composition (w/s = 6).

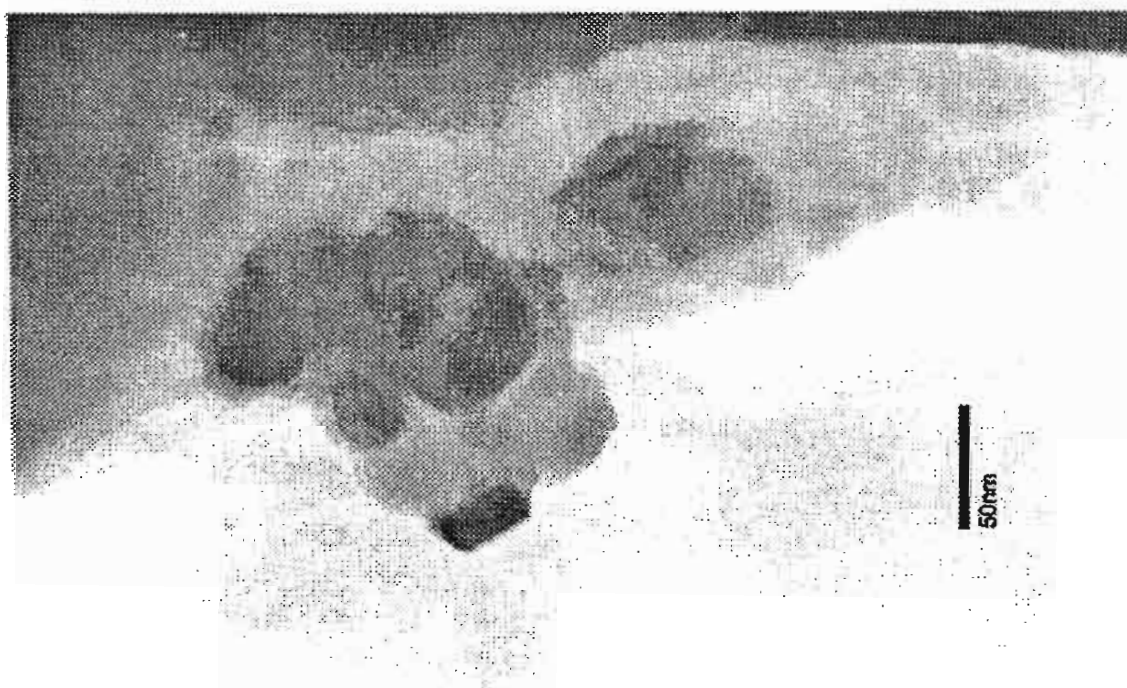
In order to increase the Ni content in the catalyst so that the Ni nanoparticles might be seen more clearly, the amount of the NiCl_2 solution used in the microemulsion was increased to 2 times and 5 times. It was found that the morphology of the obtained Ni/SiO_2 catalysts changed completely from that in Fig. 1. These results are shown in Fig.2 a-c for the catalyst prepared with 2 times Ni solution amount, and in Fig.3 a-c for the catalyst with 5 times Ni solution amount.



(a)



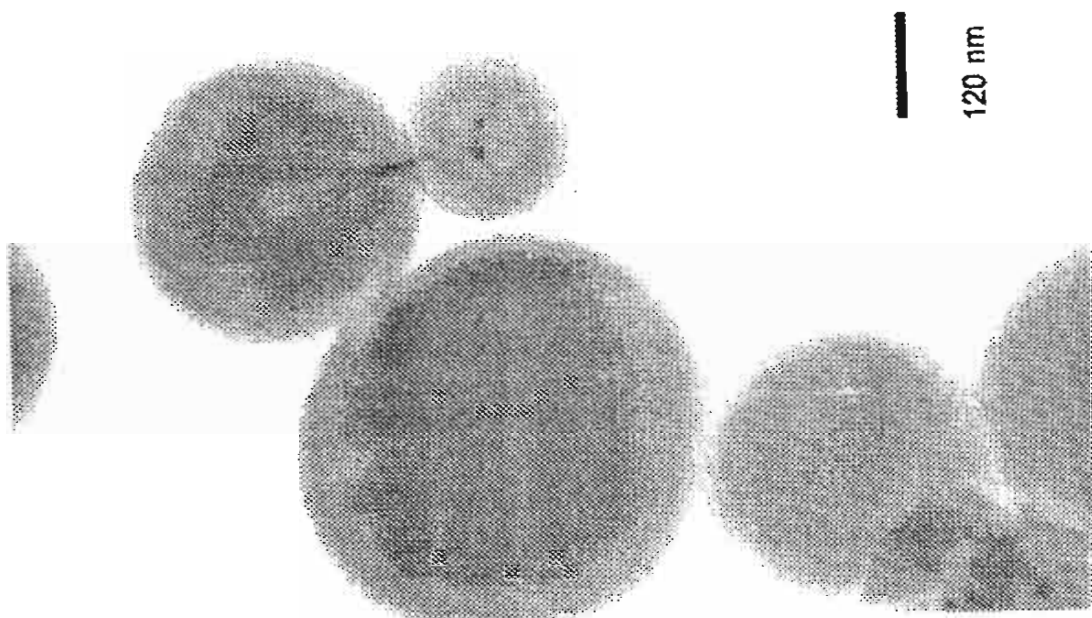
(b)



(c)

Fig. 2 TEM photographs of the Ni/SiO₂ catalyst prepared by using the amount of NiCl₂ solution two times as compared to that in the catalyst in Fig. 1. (a)-(c) indicate different parts of the catalyst.

When the amount of NiCl_2 solution was increased to two times, most part of the obtained catalyst had a morphology as shown in Fig. 2a or Fig. 2b. That is, there were parts in the catalyst that the SiO_2 had a rod shape, and parts where SiO_2 were spherical particles. Ni nanoparticles spread in these SiO_2 particles. However, as indicated in Fig. 2c, there were few parts in the catalyst that Ni clusters with big sizes (as large as 50 nm) were observed.



(a)



(b)

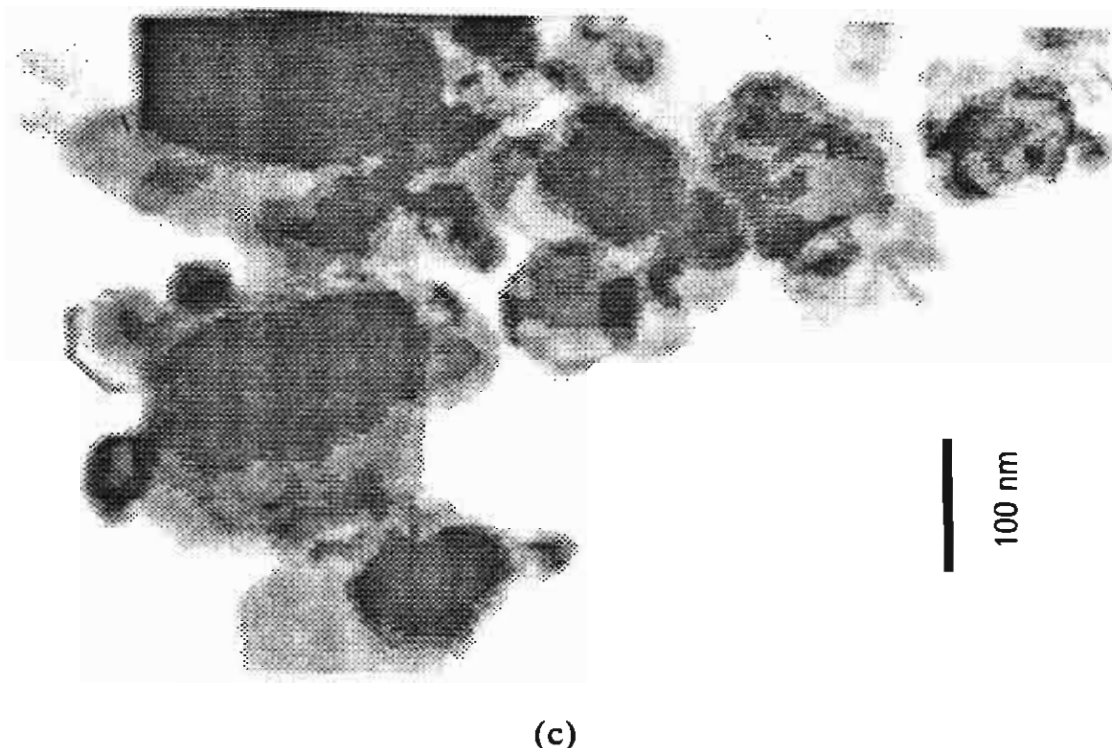
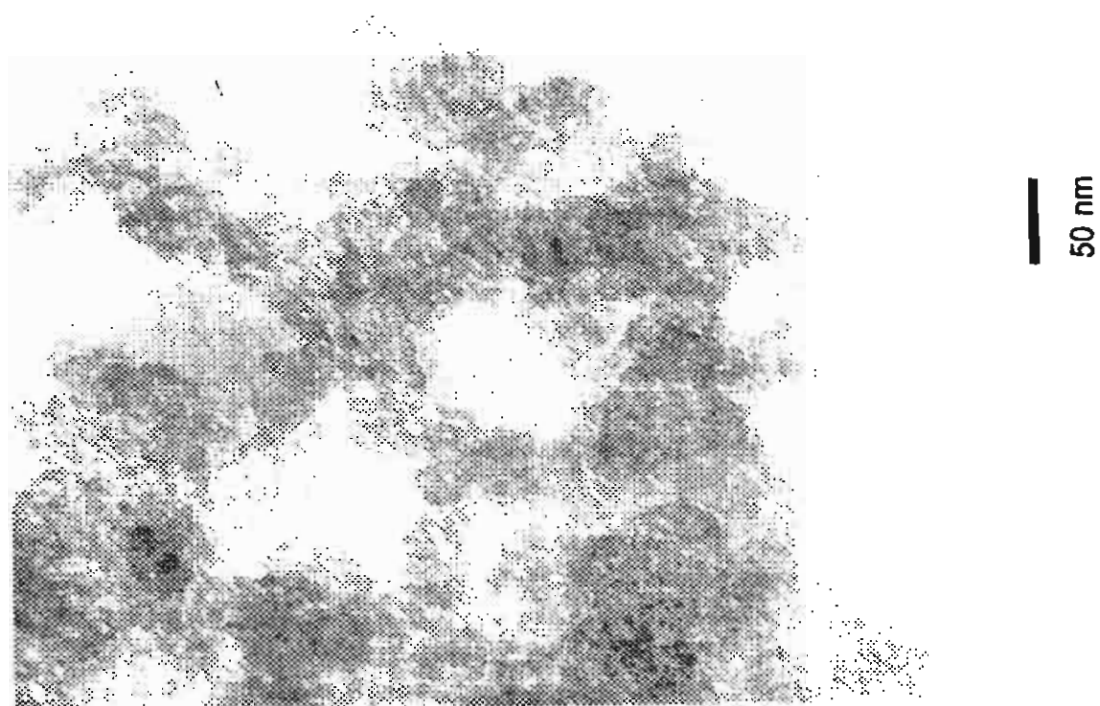


Fig. 3 TEM photographs of the Ni/SiO₂ catalyst prepared by using the amount of NiCl₂ solution five times as compared to that in the catalyst in Fig. 1. (a)-(c) indicate different parts of the catalyst.

When the amount of NiCl₂ solution was increased to five times, the rod-shape SiO₂ disappeared. That is, the SiO₂ particles were all spherical (Fig. 3a) or semi-spherical (Fig. 3b). Moreover, as shown in Fig. 3c, the size of Ni clusters observed in the catalyst became larger (as large as 100 nm).

In the beginning, the amount of NiCl₂ solution was changed so that the Ni content in the catalyst would increase and the observation of Ni nanoparticles inside the catalyst could be done more easily. However, as indicated previously, the change in the amount of NiCl₂ solution caused a change in the morphology of the Ni/SiO₂ catalyst also. As the amount of the solution changed, the molar ratio of water to Brij-35 (the w/s value) also changed. When the amount of NiCl₂ solution was changed to 2 times and 5 times of that of a catalyst shown in Fig. 1, the w/s of the mixture before TEOS was added were 12 and 30, respectively. Therefore, the results in Figs. 1-3 may be interpreted that when the amount of 1-hexanol, used as an organic solvent, and the amount of Brij-35, used as a surfactant, were fixed, if the w/s was smaller than a certain critical value which made the mixture become microemulsion, a Ni/SiO₂ catalyst having small and quite uniform Ni nanoparticles dispersed on relatively small rod-shape SiO₂ like that of the catalyst in Fig. 1 could be obtained. This is because in this case the Ni ions could be confined inside the water pools of the microemulsion, and was trapped later by SiO₂ formed via the hydrolysis of TEOS. However, when the w/s was larger than the critical value (like that of the catalyst in Fig. 3), the mixture was no longer a microemulsion, and therefore there were no more micelles to confine Ni ions. This would result in free Ni ions or free Ni-hydrazine complex nanoparticles in the mixture, which could act as nuclei for SiO₂ formation. These could result in spherical SiO₂ particles. Moreover, the agglomeration of free Ni ions or free Ni-hydrazine complex nanoparticles could result in big Ni clusters. In Fig. 2, it is considered that the w/s was near that of the critical value, which made the morphology of SiO₂ particles inside the resulting Ni/SiO₂ catalyst varied in two types (Figs. 2a-b) with Ni clusters in some parts of the catalyst.



(a)



(b)

Fig. 4 TEM photographs of the Ni/SiO₂ catalyst prepared by using the concentration of NiCl₂ solution 2.5 times as compared to that in the catalyst in Fig. 1. (a) and (b) indicate different parts of the catalyst.

The difference in catalyst morphology among Figs. 1-3 occurred when the amount of the NiCl₂ solution was varied. When the amount of the Ni solution was changed, along with the w/s value, which is considered to be the cause of the difference in catalyst morphology.

the amount of Ni inside the catalyst was altered also. In order to verify that the change in the catalyst morphology did not come from the change in Ni amount, and to see the effect of the Ni amount when other variables including the quantity of NiCl_2 solution were maintained, a NiCl_2 solution of 1.0 M concentration was used instead of the NiCl_2 solution of 0.4 M concentration. In this way, the w/s in the microemulsion was maintained, while the Ni ions amount in the micelles was increased 2.5 times. The TEM photographs of the catalyst prepared in this way are shown in Fig. 4. It can be seen clearly that the catalyst prepared in this way had the same morphology to the one shown in Fig. 1, but there were, as shown in Fig. 4b, few Ni clusters like those observed in the samples shown in Figs 2c and 3c. The size of these Ni clusters were as large as 60 nm. Therefore, it is considered that the w/s is a key factor to the morphology of Ni/SiO_2 catalyst prepared by the ME-alkoxide method. However, when the amount of Ni ions inside the water pools of the microemulsion increased, the Ni ions inside the water pools went out of the micelles more easily, and agglomeration of them which occurred later resulted in relatively large Ni clusters.

4. Conclusion

When the w/s of 6 was employed, the preparation of Ni/SiO_2 by the ME-alkoxide method resulted in a catalyst having small and quite uniform Ni nanoparticles dispersed on small rod-shape SiO_2 particles. However, when the w/s was increased to more than a certain critical value, maybe around 12, the SiO_2 particles were spherical having their sizes as large as 100-200 nm, and there were many small Ni nanoparticles located inside each SiO_2 particle. It is considered that in the former case, the Ni-hydrazine complex nanoparticles stayed inside the micelles of microemulsion, and were trapped later by SiO_2 formed via the hydrolysis of TEOS, while in the latter case, Ni ions or Ni-hydrazine complex nanoparticles stayed freely in the mixture and acted as nuclei for SiO_2 formation. When the same w/s value was employed, which made the mixture become microemulsion, if the Ni amount inside the micelles increased, the probability that there would be some parts of Ni ions existing outside the micelles also increased, resulting in the observation of relatively large Ni clusters in the obtained Ni/SiO_2 catalyst.

Acknowledgment

One of the authors (P.D.) would like to acknowledge the Thailand Research Fund (TRF) for funding.

References

- [1] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, *Colloids. Surf.* 5 (1982) 209.
- [2] P. Barnickel, A. Wokaun, *Mol. Phys.* 69 (1990) 1.
- [3] I. Lisiecki, M. P. Pileni, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 3883.
- [4] J. Fang, K. L. Stokes, J. Wiemann, W. Zhou, *Mater. Lett.* 42 (2000) 113.
- [5] Ph. Monnoyer, A. B. Fonseca, J. Nagy, *Colloids Surf. A* 100 (1995) 233.
- [6] E. Boakye, L. R. Radovic, K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.* 163 (1994) 120.
- [7] S. Chang, L. Liu, A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6739.
- [8] D. Chahavorty, A. K. Giri, in "Chemistry of Advanced Materials" (C. N. R. Rao, Ed.), p. 217. Blackwell Scientific, London, 1993.

- [9] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* 33 (1991) 223.
- [10] J. Rymeš, G. Ehret, L. Hilaire, M. Boutonnet, K. Jiráťová, *Catal. Today* 75 (2002) 297.
- [11] M. Boutonnet, J. Kizling, V. Mintsá-Eya, A. Choplin, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *J. Catal.* 103 (1987) 95.
- [12] J. Agrell, G. Germani, S. G. Järås, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A* 242 (2003) 233.
- [13] M. Kishida, T. Fujita, K. Umakoshi, J. Ishiyama, H. Nagata, K. Wakabayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 91 (1995) 763.
- [14] M. Kishida, K. Ichiki, T. Hanaoka, H. Nagata, K. Wakabayashi, *Catal. Today* 45 (1998) 203.
- [15] P. Dhupatemiya, M. Kishida, S. Tashiro, T. Tago, K. Wakabayashi, *Sekiyu Gakkaishi* 43 (2000) 70.
- [16] M. Ikeda, T. Tago, M. Kishida, K. Wakabayashi, *Catal. Commun.* 2 (2001) 261.
- [17] T. Hanaoka, W.-Y. Kim, M. Kishida, H. Nagata, K. Wakabayashi, *Chem. Lett.* (1997) 645.
- [18] W.-Y. Kim, H. Hayashi, M. Kishida, H. Nagata, K. Wakabayashi, *Appl. Catal. A* 169 (1998) 157.
- [19] H. Hayashi, L. Z. Chen, T. Tago, M. Kishida, K. Wakabayashi, *Appl. Catal. A* 231 (2002) 81.

ภาคผนวก ข. งานที่จะส่งไปลง paper ส่วนที่ 2

Effects of Surfactant, Complex-Forming Reagent, and Basicity of the Mixture in the Stage of SiO₂ Formation on the Morphology of Ni/SiO₂ Catalyst Prepared Using Microemulsion

Pongtorn Dhupatemiya^{a,*}, Napan Narischat^a, Masahiro Kishida^b,
Piyasan Praserttham^c

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University,
Patumtani 12120, Thailand

^b Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University,
Fukuoka 812-8581, Japan

^c Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University,
Bangkok 10330, Thailand

* Corresponding author: Fax. +662-564-3001-9 ext. 3040
E-mail address: pongtorn@engr.tu.ac.th

Abstract

A Ni/SiO₂ catalyst was prepared by synthesizing Ni-reagent complex nanoparticles inside the water pool of water-in-oil microemulsion consisting of water, 1-hexanol, and a surfactant, and then immobilizing them onto SiO₂ support formed via the hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS). After that the precipitate was washed, calcined and reduced. The TEM picture of the catalyst showed small and uniform Ni particles dispersed over small rod-shape SiO₂ particles when Brij-35 and hydrazine were used as a surfactant and a complex-forming reagent, respectively. Either when the surfactant was changed to CTAC, or the complex-forming reagent was changed to ethylenediamine or dicyclopentadiene, the morphology of the Ni/SiO₂ catalysts completely changed. In these cases, the SiO₂ particles were spherical and had their sizes as large as 100-200 nm, with many small Ni nanoparticles (sizes varied sample by sample) located inside each SiO₂ particle. Even when Brij-35 and hydrazine were employed in the preparation, if NH₃ was added with water to promote the TEOS hydrolysis, the morphology like that of when CTAC, ethylenediamine or dicyclopentadiene were employed was obtained.

Keywords: A. Nanostructures, B. Sol-gel chemistry, C. Electron Microscopy

1. Introduction

Ni/SiO₂ is one of the most versatile catalysts. It can be used for catalytic reactions such as hydrogenation [1], hydrogenolysis [2], and reforming [3]. In recent years, it has been

focused to be used as a promising catalyst for producing carbonaceous filament and H_2 gas from low-molecular weight hydrocarbons [4-5].

Because of its versatility, the Ni/SiO_2 catalyst has been subjected to many researches [1-9] and has been prepared using various technique such as impregnation [4-5], sol-gel [6], and deposition-precipitation method [7]. Besides these well known technique, there were quite many researchers tried to synthesize a tailor-made Ni/SiO_2 catalyst by other techniques so that it can be used in a particular way. Among these are Hadjiivanov et al. [8] who synthesized Ni/SiO_2 catalysts by the process which they called "Successive Deposition and Reduction", and Takahashi et al. [9] who synthesized Ni/SiO_2 catalysts by the process which they called "Solution Exchange".

For us, we focus the synthesis of a Ni/SiO_2 catalyst by using water-in-oil (w/o) microemulsion. As the micelles in w/o micremulsion, which are water pools of nanosize, can confine metal ions or metal compounds, various materials with a nanosize were synthesized using microemulsion [10-16]. These materials are expected to be used in various ways [17-18].

From catalysis point of view, during the synthesis of catalysts found in literatures, there are different types of metal (i.e., water-soluble metal complex or insoluble metal compound) which are confined in water pools of microemulsion, and also there are various ways in immobilizing them onto a support [19-21]. Therefore there are quite many methods in the catalyst preparation using microemulsion, which we proposed in our previous report [22] that they can be summarized in three categories, namely the "ME-impregnation", "ME-adsorption", and "ME-alkoxide".

What we called the "ME-alkoxide" method was developed by Kishida et al. recently [21]. He and his colleagues in Wakabayashi's group used this method to prepare many catalysts and reported that besides the narrow size distribution of metal particles, the catalysts prepared from this method exhibited other characteristic features [23]. They found that their catalysts have a very strong interaction between the metal particles and the support [24]. Besides, the metal particles in the catalysts have a high resistance to sintering [25]. Moreover, they found that in many cases the catalysts prepared in this way exhibited higher catalytic activity than the conventional impregnation catalysts [21, 25-28].

Due to the interesting characteristic features of the catalysts prepared from the ME-alkoxide method, we have synthesized Ni/SiO_2 catalysts by the ME-alkoxide method using microemulsion system of water/1-hexanol/Brij-35. In the preparation, we used hydrazine to form complex with Ni ions in the micelles of the microemulsion. We found and reported previously [22] that at a low water to surfactant molar ratio (low w/s value), we could obtain a Ni/SiO_2 catalyst having small and quite uniform Ni nanoparticles dispersed over small rod-shape SiO_2 particles. However, at high w/s values the morphology of the Ni/SiO_2 catalyst changed. In these cases, the SiO_2 particles were spherical and had their sizes as large as 100-200 nm, with small Ni nanoparticles located inside each SiO_2 particle.

In this paper, in order to obtain Ni/SiO_2 catalysts with different properties, such as the difference in Ni particle size, in some cases we changed the surfactant from Brij-35 to NP-5 (a non-ionic surfactant, the same as Brij-35) and to CTAC (a cationic one), while in some cases we changed the reagent used in forming a complex with Ni ions in the micelles from hydrazine to ethylenediamine or dicyclopentadiene. By doing this, we found that the obtained Ni/SiO_2 catalysts had their morphology completely different from that when Brij-35 and hydrazine (and low w/s value) were employed in the preparation. These results were somewhat similar to when a high w/s value was used in the preparation reported in our previous paper. We found also that this difference in the morphology was also observed when NH_3 was added along with TEOS to promote the TEOS hydrolysis.

2. Experimental

2.1 Catalyst Preparation

A typical preparation procedure for a Ni 1 wt% Ni/SiO₂ catalyst by the ME-alkoxide method was as follows. Water-in-oil microemulsion containing Ni ions in its micelles was prepared by adding 2.556 ml of 0.4 mol/l NiCl₂ aqueous solution into a 47.33 ml solution of 0.5 mol/l of Brij-35 in 1-hexanol. In this stage, the w/s was 6. After that 247.87 µl of hydrazine hydrate (hydrazine : Ni = 5 by mol) was added so that Ni-hydrazine complex was synthesized. Then 37.51 ml of tetraethyl orthosilicate (TEOS), the starting material of SiO₂, was added to the mixture with 8 ml of water and TEOS was hydrolyzed to SiO₂ for 2 h. The precipitate was washed with 2-propanol three times before dried overnight and then calcined in air flow at 550°C for 1 h before reduced in hydrogen flow at 450°C for 1 h. This catalyst is denoted as Brij-35/hydrazine Ni/SiO₂ catalyst.

In some cases, NP-5 or CTAC was employed as a surfactant instead of Brij-35. The catalysts thus obtained are denoted as NP-5 Ni/SiO₂ catalyst and CTAC Ni/SiO₂ catalyst, respectively. In some cases, ethylenediamine or dicyclopentadiene was employed as a complex-forming reagent instead of hydrazine. The catalysts obtained in these ways are denoted as EDA Ni/SiO₂ catalyst and DCPD Ni/SiO₂ catalyst, respectively.

The catalyst obtained when Brij-35 and hydrazine were used in the preparation but 10 ml of 30% NH₃ solution was also added along with TEOS instead of water to promote the hydrolysis of TEOS is denoted as NH₃ Ni/SiO₂ catalyst.

2.2 Catalyst Characterization

TEM pictures of the catalysts were obtained using a JEOL JEM 2010 transmission electron microscope with a LaB₆ filament as the source of electrons operated at 200 kV. Samples were mounted on a microgrid carbon coated supported on a copper grid by placing a few droplets of a suspension of ground sample in ethanol on the grid, followed by drying at room temperature.

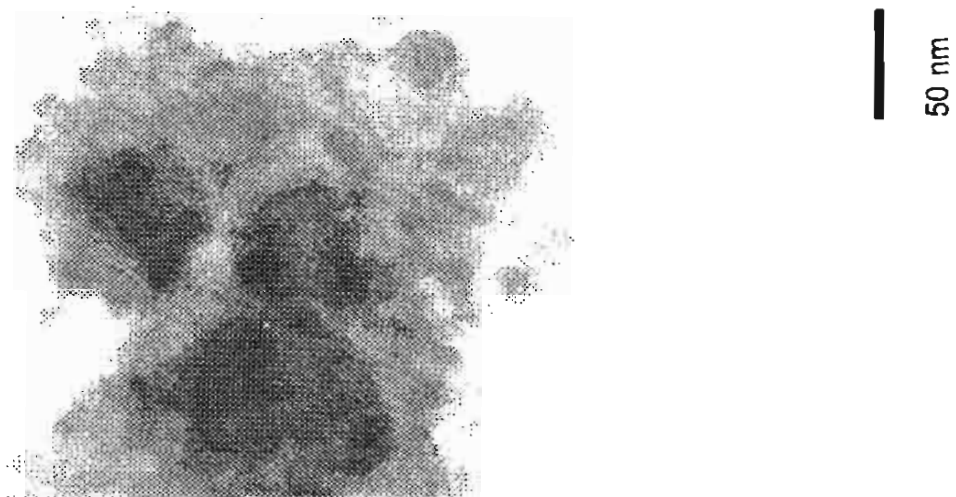
3. Results

Fig.1 shows the TEM photograph of Brij-35/hydrazine Ni/SiO₂ catalyst. It can be seen that the catalyst had small and quite uniform Ni particles dispersed over small rod-like SiO₂ particles.

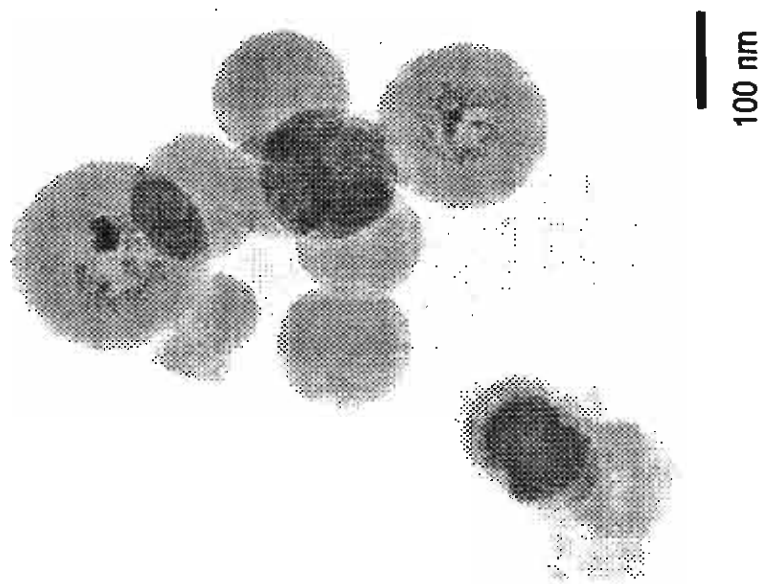
Fig.2 shows the TEM photographs of NP-5 Ni/SiO₂ catalyst and CTAC Ni/SiO₂ catalyst. When the surfactant used was changed from Brij-35 to NP-5, the morphology of the catalyst did not change from that of the Brij-35/hydrazine Ni/SiO₂ catalyst (see Fig. 2a), but when the surfactant was changed to CTAC, the morphology of the catalyst completely altered (see Fig. 2b). In the latter case, the SiO₂ particles were spherical and had their sizes quite large (larger than 100 nm), and there were many Ni nanoparticles located inside the SiO₂ particles. This difference in catalyst morphology seems to come from the different type of surfactant. NP-5 was a non-ionic surfactant, the same as Brij-35, while CTAC is a cationic surfactant.



Fig. 1 A TEM photograph of Brij-35/hydrazine Ni/SiO₂ catalyst.



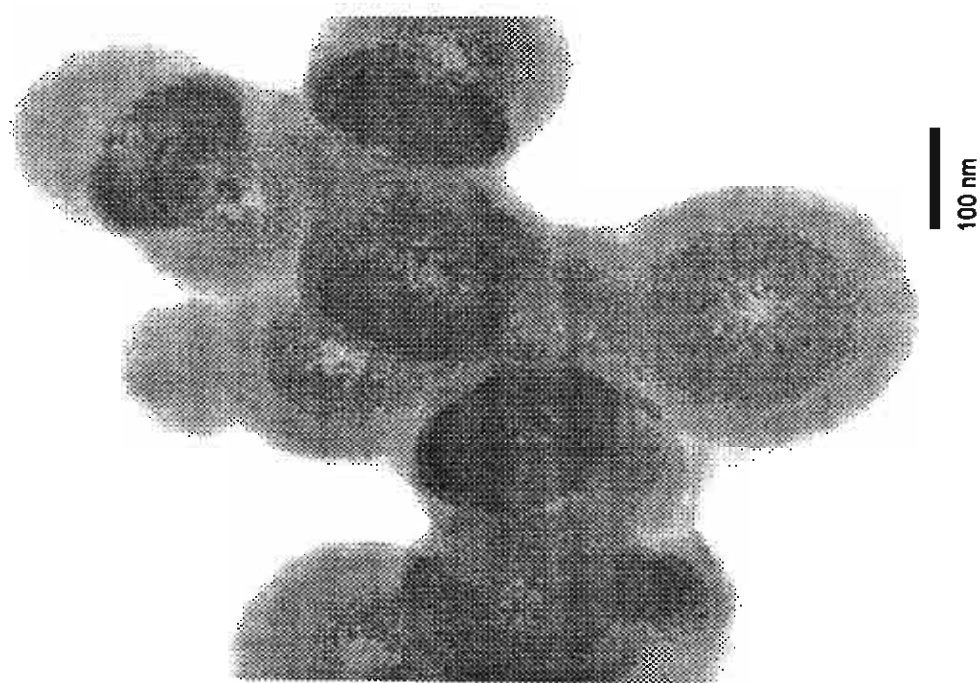
(a)



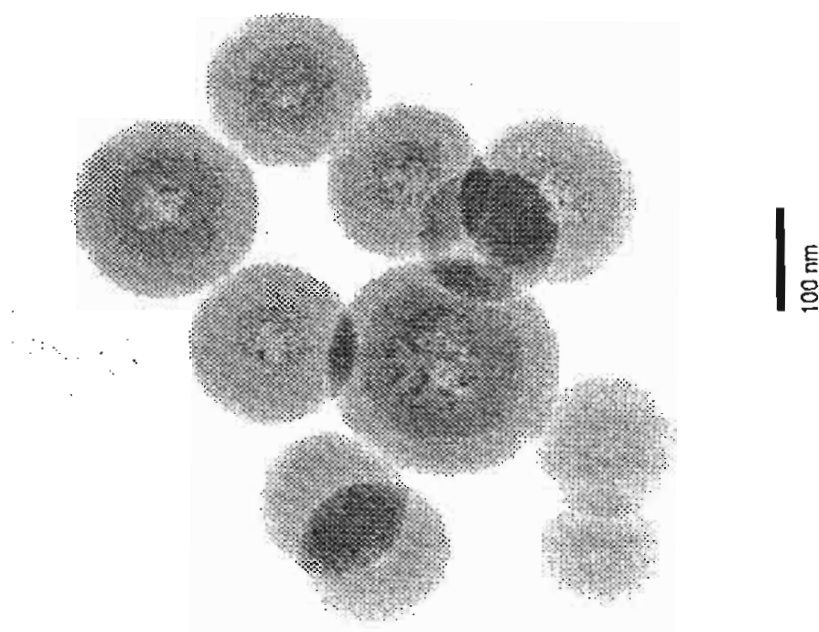
(b)

Fig. 2 TEM photographs of (a) NP-5 Ni/SiO₂ catalyst and (b) CTAC Ni/SiO₂ catalyst.

Fig.3 shows the TEM photographs of EDA Ni/SiO₂ catalyst and DCPD Ni/SiO₂ catalyst. It is clear that when the complex-forming reagent was changed from hydrazine to ethylenediamine or dicyclopentadiene, both having larger sizes than that of hydrazine, the morphology of the catalyst also changed like that when the surfactant was changed from a non-ionic one to a cationic one.



(a)



(b)

Fig. 3 TEM photographs of (a) EDA Ni/SiO₂ catalyst and (b) DCPD Ni/SiO₂ catalyst.

Fig.4 shows the TEM photograph of NH₃ Ni/SiO₂ catalyst. In this case also, when NH₃ was also added along with TEOS to promote the hydrolysis of TEOS, the morphology of the catalyst also changed like that when the surfactant was changed from a non-ionic one to a cationic one.

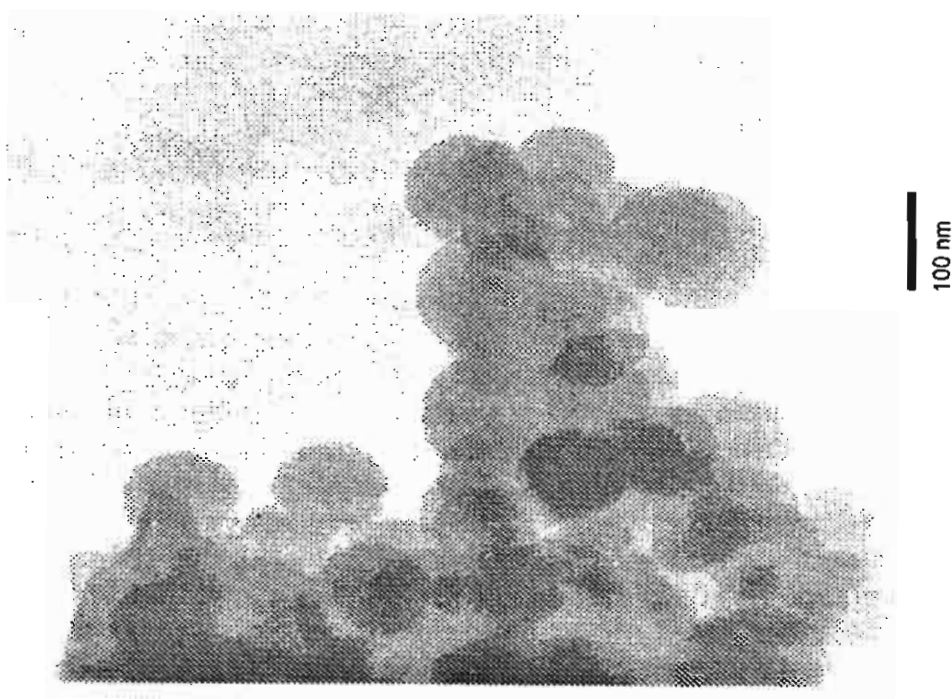


Fig. 4 A TEM photograph of NH₃ Ni/SiO₂ catalyst.

4. Discussion

In our previous paper [22], we showed the TEM photographs of Ni/SiO₂ catalysts prepared by the ME-alkoxide method using Brij-35 as a surfactant and hydrazine as a complex-forming reagent. During the microemulsion formation process, different molar ratios of water to Brij-35 (the w/s value) were employed. When w/s was as low as 6, the TEM photograph of the catalyst is the same as the one shown in Fig 1 of this report. However, when the w/s used was much more than that (30), the morphology of the Ni/SiO₂ catalyst completely changed, like those cases we report in this paper (Figs. 2(b) - 4). It is considered that when a too large w/s value was employed, the mixture before hydrazine was added was not a microemulsion, and there were no micelles in the mixture. Therefore, we concluded that in such a case, there was free Ni ions or Ni-hydrazine complex nanoparticles in the mixture that acted as nuclei of SiO₂ formation, resulting in the morphology like that in Figs. 2(b) - 4.

In this paper, we found that either changing the surfactant to a cationic one (Fig. 2b), or changing the complex-forming reagent to larger ones (Fig. 3), or adding NH₃ along with TEOS (Fig. 4), the catalyst morphology like that seen when a large w/s value was employed in our previous paper was observed again. Therefore, it is reasonable to consider that this morphology resulted from some kinds of Ni which acted as nuclei for the SiO₂ formation.

When a cationic surfactant was employed, the cationic head of the surfactant might repulse with cationic Ni-hydrazine complex nanoparticles inside the micelles of the microemulsion. With this, the nanoparticles could not be stabilized well in the micelles, and the nanoparticles would grow bigger and bigger which made them heavier and heavier. When their weights exceeded a certain value, the nanoparticles could not exist in the micelles. After they fell out of the micelles, they could act as nuclei for the SiO₂ formation.

In the cases when the complex-forming reagents with larger sizes than hydrazine were employed, it seems that the Ni-reagent complex nanoparticles would be too large to stay in the micelles, which made them come out and could act as nuclei for the SiO₂ formation.

When NH₃ was added along with TEOS, NH₃ made the mixture become basic and the formation of Ni(OH)₂ molecules might thus occur. These Ni(OH)₂ molecules also could act as nuclei for SiO₂ formation.

And when there were any kinds of Ni that could act as nuclei for SiO₂ formation, relatively large spherical SiO₂ particles formed, inside which there were different kinds of Ni nanoparticles, which after calcination and reduction processes became Ni metal nanoparticles.

5. Conclusion

When Brij-35 was employed as a surfactant and hydrazine was employed as a complex-forming reagent in the preparation of Ni/SiO₂ catalyst by the ME-alkoxide method, the obtained catalyst had small and quite uniform Ni particles dispersed over small rod-like SiO₂ particles. However, either changing the surfactant to a cationic one, or changing the complex-forming reagent to larger ones, or adding NH₃ along with TEOS, the morphology of the catalyst completely changed. In these cases, the SiO₂ particles were spherical and had their sizes as large as 100-200 nm, and there were small Ni nanoparticles located inside each SiO₂ particle. It is considered that when a cationic surfactant was employed, the Ni-hydrazine complex nanoparticles would be too heavy to exist in the micelles. After they fell out of the micelles, they could act as nuclei for the SiO₂ formation. When ethylenediamine or dicyclopentadiene was employed as complex-forming reagents instead of hydrazine, the Ni-reagent complex nanoparticles would be too large to stay in the micelles, which made them come out and could act as nuclei for the SiO₂ formation. When NH₃ was added along

with TEOS, the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ molecules formed could act as nuclei for SiO_2 formation. And when there were any kinds of Ni that could act as nuclei for SiO_2 formation, relatively large spherical SiO_2 particles formed, inside which there were different kinds of Ni nanoparticles, which after calcination and reduction processes became Ni metal nanoparticles. These Ni/ SiO_2 catalysts with different morphology are to be tested for their catalytic activities in some reactions in the future.

Acknowledgment

One of the author (P.D.) would like to acknowledge the Thailand Research Fund (TRF) for funding.

References

- [1] M. A. Keane, *J. Catal.* 166 (1997) 347.
- [2] K. F. Scott, C. S. G. Phillips, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 78 (1982) 3573.
- [3] S. Tomiyama, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, S. Yoshida, *Appl. Catal. A* 241 (2003) 349.
- [4] S. Takenaka, H. Ogihara, K. Otsuka, *J. Catal.* 208 (2002) 54.
- [5] K. Otsuka, S. Kobayashi, S. Takenaka, *Appl. Catal. A* 210 (2001) 371.
- [6] K. Tohji, Y. Udagawa, S. Tanabe, A. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 612.
- [7] P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2722.
- [8] K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, D. Klissurski, P. Stefanov, N. Abadjieva, E. Vassileva, L. Mintchev, *J. Catal.* 185 (1999) 314.
- [9] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Kato, S. Takenaka, S. Yoshida, *J. Catal.* 204 (2001) 259.
- [10] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, *Colloids. Surf.* 5 (1982) 209.
- [11] P. Barnickel, A. Wokaun, *Mol. Phys.* 69 (1990) 1.
- [12] I. Lisiecki, M. P. Pileni, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 3883.
- [13] J. Fang, K. L. Stokes, J. Wiemann, W. Zhou, *Mater. Lett.* 42 (2000) 113.
- [14] Ph. Monnoyer, A. B. Fonseca, J. Nagy, *Colloids Surf. A* 100 (1995) 233.
- [15] E. Boakye, L. R. Radovic, K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.* 163 (1994) 120.
- [16] S. Chang, L. Liu, A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6739.
- [17] D. Chahavorty, A. K. Giri, in "Chemistry of Advanced Materials" (C. N. R. Rao, Ed.), p. 217. Blackwell Scientific, London, 1993.
- [18] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* 33 (1991) 223.
- [19] J. Rymeš, G. Ehret, L. Hilaire, M. Boutonnet, K. Jirátová, *Catal. Today* 75 (2002) 297.
- [20] M. Boutonnet, J. Kizling, V. Mintsá-Eya, A. Choplin, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *J. Catal.* 103 (1987) 95.
- [21] M. Kishida, T. Fujita, K. Umakoshi, J. Ishiyama, H. Nagata, K. Wakabayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 91 (1995) 763.
- [22] P. Dhupatemiya, N. Narischat, M. Kishida, P. Praserttham, *Mater. Res. Bull.*, in press.
- [23] M. Kishida, K. Ichiki, T. Hanaoka, H. Nagata, K. Wakabayashi, *Catal. Today* 45 (1998) 203.
- [24] P. Dhupatemiya, M. Kishida, S. Tashiro, T. Tago, K. Wakabayashi, *Sekiyu Gakkaishi* 43 (2000) 70.
- [25] M. Ikeda, T. Tago, M. Kishida, K. Wakabayashi, *Catal. Commun.* 2 (2001) 261.
- [26] T. Hanaoka, W.-Y. Kim, M. Kishida, H. Nagata, K. Wakabayashi, *Chem. Lett.* (1997) 645.

- 27] W.-Y. Kim, H. Hayashi, M. Kishida, H. Nagata, K. Wakabayashi, Appl Catal A 169 (1998) 157.
- 28] H. Hayashi, L. Z. Chen, T. Tago, M. Kishida, K. Wakabayashi, Appl Catal A 231 (2002) 81.