



รายงานการวิจัย

การเตรียมและวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ของ
แพลลาเดียม-นิกเกิลบนตัวรองรับจากโลหะคลัสเตอร์ซึ่งประกอบด้วยธาตุ
โลหะหลายอะตอม

**Preparation and Characterization of Supported Palladium-Nickel
Catalysts from a High-Nuclearity Metal Cluster Precursor**

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

อาจารย์ ดร. จตุพร วิทยาคุณ
สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

ผู้ร่วมวิจัย

1. นางสาวจรรุพันธ์ วงศ์วิวัฒนา
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2543

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือชนิดต่าง ๆ ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือ ได้แก่ คุณอนุชิต เรืองวิทยานนท์ เจ้าหน้าที่ประจำเครื่อง SEM และ TGA คุณจรรยา วงศ์วัฒนา เจ้าหน้าที่ประจำเครื่อง XRD คุณนงนภัศ โฆษวิฑิตกุล เจ้าหน้าที่ประจำเครื่อง XRF คุณนภรัตน์ จิวลักษณ์ คุณณัฐยา พูนสุวรรณ คุณสุพรรณิจันทร์ภิมย์ ซึ่งเป็นนักศึกษาบัณฑิตศึกษา สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ที่ช่วยให้คำแนะนำและให้ความสะดวกในการใช้เครื่อง BET

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี งบประมาณ

บทคัดย่อภาษาไทย

งานวิจัยนี้ได้นำเอาคลัสเตอร์ $[PPh_4][Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ มาใช้ได้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพื้นที่แทนเกลือของธาตุโลหะซึ่งเป็นวิธีดั้งเดิม โดยการจุ่มเคลือบบนตัวรองรับซิลิกา โดยศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์เพื่อกำจัดลิแกนด์คาร์บอนิลและไอออนบวก $[PPh_4]^+$ นอกจากนี้ยังมีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิลอะซีเตตเพื่อใช้เป็นเป็นตัวแทนเปรียบเทียบ หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ การวิเคราะห์สถานะของอนุภาคโลหะด้วย Powder X-Ray Diffraction (XRD) การวิเคราะห์ผิวหน้าด้วย Scanning Electron Microscope (SEM) การหาพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนด้วย BET Surface Area และหาปริมาณของโลหะบนซิลิกาด้วยเทคนิค X-Ray Fluorescence (XRF) หลังจากนั้นจึงนำไปศึกษาการเกิดรีดักชันด้วยก๊าซไฮโดรเจน ด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR) แล้วเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการผสมเกลือของโลหะแพลลาเดียมและนิกเกิลด้วยวิธีการเดียวกัน ผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจากคลัสเตอร์มีคุณสมบัติที่ดีกว่าคือมีการกระจายตัวของอนุภาคโลหะดีกว่าและขนาดของอนุภาคโลหะเล็ก และการใช้อุณหภูมิเพียง $400^\circ C$ ก็สามารถกำจัดลิแกนด์คาร์บอนิลและไอออนบวกของคลัสเตอร์ได้ และจาก TPR พบว่าแพลลาเดียมจับอยู่กับนิกเกิลและช่วยให้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ของนิกเกิลต่ำลง และโลหะที่เตรียมจากคลัสเตอร์มีการกระจายตัวดีบนผิวหน้าของตัวรองรับ และอนุภาคโลหะมีขนาดเล็ก

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

In this research cluster $[\text{PPh}_4]_4[\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]$ was utilized as a precursor for heterogeneous catalyst preparation in which the solution of cluster was deposited on silica by impregnation technique. The efficiency of calcination temperature to remove carbonyl ligands and $[\text{PPh}_4]^+$ cation was investigated. In addition, catalysts will be prepared from a mixture of palladium and nickel acetate to use for property comparison. Both chemical and physical properties of the resulting catalyst materials were investigated by many techniques including Powder X-Ray Diffraction (XRD) for metal phase determination; Scanning Electron Microscopy (SEM) for catalyst surface exploration; BET Surface Area Analysis for surface area and pore volume determination; and X-Ray Fluorescence (XRF) for metal loading confirmation. The reduction temperature of catalysts from both preparations were also studied by Temperature Programmed Reduction (TPR) technique compared to the single metal catalyst reference. It was found that catalysts prepared from clusters have desired properties including small metal particles with good metal dispersion. Calcination temperature of 400°C is enough to remove carbonyl ligands and phosphonium cation. In addition, TPR results indicated that palladium was still intact with nickel and lower the reduction temperature of nickel. The catalysts prepared from cluster have good metal dispersion with small metal particles.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	6
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	6
1.4 ข้อตกลงเบื้องต้น	6
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	7
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย	
2.1 การเตรียมคลัสเตอร์ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$	8
2.2 การเตรียม Pd-Ni/SiO ₂ จากคลัสเตอร์	9
2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO ₂ , Pd/SiO ₂ , และ Ni/SiO ₂ จากเกลือของโลหะ	11
2.4 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	12
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
3.1 การวิเคราะห์ลักษณะของ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	15
3.2 การวิเคราะห์ลักษณะของ $[PPh_4]_4[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ ก่อนและหลังการจุ่มเคลือบ ด้วยเทคนิค FTIR	16
3.3 การวิเคราะห์ปริมาณของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาและการหาพื้นที่ผิว	18
3.4 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO ₂ ที่เตรียมจากคลัสเตอร์ $[PPh_4]_4[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ และจากสารละลายผสมระหว่างเกลือแพลตาเดียม และนิกเกิล	19
บทที่ 4 สรุปและข้อเสนอแนะ	

4.1 สรุป	29
4.2 ข้อเสนอแนะ	30
เอกสารอ้างอิง	31
ประวัติผู้วิจัย	33

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1.1 ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคลัสเตอร์ของโลหะ 2 ชนิด และปฏิกิริยาที่ใช้เร่ง.....	4
ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณของโลหะ และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/SiO ₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบด้วยสารละลายของคลัสเตอร์ [PPh ₄] ₄ [Pd ₁₃ Ni ₁₃ (CO) ₃₄] และจากสารละลายผสมของเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิล.....	19
ตารางที่ 3.2 ผลจากการศึกษาช่วงอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา รีดิคชัน ด้วยเทคนิค TPR.....	28

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 1.1	แสดงการจัดเรียงตัวของโลหะ Pd และ Ni และลิแกนด์คาร์บอนิลของคลัสเตอร์ $[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]^{4+}$ 5
รูปที่ 2.1	ก. การประกอบเซลล์ FTIR สำหรับบรรจุสารละลายเพื่อวัดการดูดกลืนแสงอินฟราเรด ข. การบรรจุสารละลายเพื่อวัด FTIR 9
รูปที่ 2.2	เป้าบรรจุตัวอย่างที่บดผสมกับ KBr เพื่ออัดเป็นแผ่นบางสำหรับวัด FTIR.... 11
รูปที่ 3.1	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ของคลัสเตอร์ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ ในอะซิโตไนไตรล์ (Transmission mode) 15
รูปที่ 3.2	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ของคลัสเตอร์ $[PPh_4]_4[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ ในอะซิโตไนไตรล์ (Transmission mode) 16
รูปที่ 3.3	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ของคลัสเตอร์ $[PPh_4]_4[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ บนซิลิกาหลังจากรุ่นเคลือบและทำให้แห้งในบรรยากาศของไนโตรเจน.... 17
รูปที่ 3.4	แบบจำลองการจับของลิแกนด์บนซิลิกาโดยมีการหลุดออกของคาร์บอนิลแบบเทอร์มินัล..... 18
รูปที่ 3.5	สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO ₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบซิลิกาด้วยสารละลายของคลัสเตอร์ $[PPh_4]_4[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ 20
รูปที่ 3.6	สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO ₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบซิลิกาด้วยสารละลายผสมของเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิล..... 21
รูปที่ 3.7	สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO ₂ ที่เตรียมจากคลัสเตอร์ $[PPh_4]_4[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 1, 2, และ 3 ชั่วโมง..... 22
รูปที่ 3.8	สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO ₂ ที่เตรียมสารละลายผสมของเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิลและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 1, 2, และ 3 ชั่วโมง..... 22
รูปที่ 3.9	ภาพถ่าย SEM ของ Pd-Ni/SiO ₂ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 100 เท่า (a) เตรียมจากการจุ่มเคลือบ $[PPh_4]_4[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ บนซิลิกา และ (b) จากการจุ่มเคลือบสารละลายผสมระหว่าง $Pd(OAc)_2$ และ $Ni(OAc)_2$ บนซิลิกา..... 23

รูปที่ 3.10	ภาพถ่าย SEM ของ Pd-Ni/SiO ₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบซิลิกาด้วยสารละลายของคลัสเตอร์ [PPh ₄] ₄ [Pd ₁₃ Ni ₁₃ (CO) ₃₄] และมีปริมาณโลหะเป็น (a) 2.70 (b) 7.03 (c) 10.07 เปอร์เซ็นต์.....	24
รูปที่ 3.11	ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 20,000 เท่า ของตัวรองรับ SiO ₂	25
รูปที่ 3.12	ภาพถ่าย SEM ของ Pd-Ni/SiO ₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบซิลิกาด้วยสารละลายผสมของเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิล และมีปริมาณโลหะเป็น (a) 2.70 (b) 7.03 (c) 10.07 เปอร์เซ็นต์.....	25
รูปที่ 3.13	ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 20,000 เท่า ของ Pd-Ni/SiO ₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบคลัสเตอร์ [PPh ₄] ₄ [Pd ₁₃ Ni ₁₃ (CO) ₃₄] บนซิลิกา และแคลไซน์ที่ 500°C (a) แคลไซน์ 2 ชั่วโมง (b) แคลไซน์ 3 ชั่วโมง	26
รูปที่ 3.14	ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 20,000 เท่า ของ Pd-Ni/SiO ₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบสารละลายผสมระหว่าง Pd(OAc) ₂ และ Ni(OAc) ₂ บนซิลิกา และแคลไซน์ที่ 500°C (a) แคลไซน์ 2 ชั่วโมง (b) แคลไซน์ 3 ชั่วโมง	27
รูปที่ 3.15	ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 20,000 เท่า (a) ของ Pd/SiO ₂ ที่เตรียมจาก Pd(OAc) ₂ และแคลไซน์ที่ 500°C (b) Ni/SiO ₂ ที่เตรียมจาก Ni(OAc) ₂ และแคลไซน์ที่ 500°C.....	28

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือ สารที่เร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น โดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอาจถูกใช้หรือเปลี่ยนรูปไปในระหว่างขั้นตอนย่อยของปฏิกิริยา มันจะต้องเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมเมื่อปฏิกิริยาทั้งหมดสิ้นสุดลง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะแตกต่างจากสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิคพันธ์ (Heterogeneous catalyst) ซึ่งใช้กันมากในระบบอุตสาหกรรมโดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิคพันธ์มีสถานะเป็นของแข็ง และสารตั้งต้น และ/หรือ ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซหรือของเหลว เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความแข็งแรง ทนทานต่อสภาวะการทดลองที่ใช้อุณหภูมิและความดันสูง ข้อดีอีกอย่างของระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิคพันธ์คือสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นซึ่งเป็นของเหลวหรือก๊าซได้ง่าย [1]

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิคพันธ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ (Supported catalysts) เป็นการนำอนุภาคที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นโลหะ ไปจับบนตัวรองรับที่มักเชื่อมต่อกับปฏิกิริยาต่าง ๆ ทนทานต่อสภาวะการทำปฏิกิริยา และมีพื้นที่ผิวสูง ตัวรองรับที่ใช้ส่วนใหญ่คือซิลิกา (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) หรือ ซีโอไลต์ (Zeolite) ซึ่งเป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีควรมีขนาดอนุภาคโลหะเล็กทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงและมีการกระจายตัวที่ดี

ในระหว่างขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีส่วนสำคัญที่จะทำให้โลหะเกิดการจับตัวกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดต่าง ๆ เทคนิคที่ง่ายที่สุดและเป็นการจับตัวรองรับด้วยสารละลายของโลหะโดยตรงคือการจุ่มเคลือบ (Impregnation) จุดประสงค์คือการเติมรูพรุนของตัวรองรับด้วยสารละลายเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่จะเติมรูพรุนพอดี เรียกปริมาณดังกล่าวว่า Incipient Wetness โดยก่อนการจุ่มเคลือบตัวรองรับจะถูกให้ความร้อน หรือผ่านระบบสุญญากาศ เพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งช่วยให้การแพร่กระจายของสารละลายเข้าไปในรูพรุนได้ดีขึ้น เมื่อทำการจุ่มเคลือบสารละลายเกลือของโลหะบนตัวรองรับแล้ว ขั้นตอนต่อไปคือทำให้แห้งด้วยการอบ การแคลไซน์ (Calcine) เพื่อเปลี่ยนไอออนของโลหะให้เป็นโลหะหรือออกไซด์ของโลหะ และกำจัดตัวทำละลายและไอออนลบจากเกลือของสารละลาย ก่อนนำมาใช้จะต้องทำการรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจนเพื่อเปลี่ยนโลหะออกไซด์ให้อยู่ในรูปของโลหะที่พร้อมต่อการเร่งปฏิกิริยา [2] วิธีการเตรียมแบบนี้ใช้อุณหภูมิสูงในการแคลไซน์และการรีดิวซ์ ทำให้เกิด

ซินเทอริง (Sintering) ซึ่งเป็นการหลอมรวมตัวของอนุภาคโลหะทำให้พื้นที่ผิวลดลง ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

ปัญหาที่เกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบคือการเกิดซินเทอริง ระหว่างการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงในขั้นตอนการแคลไซน์ หรือการรีดิวซ์ และระหว่างการใช้งาน การเกิดซินเทอริงนี้สามารถแก้ไขได้หากสามารถหลีกเลี่ยงการใช้อุณหภูมิสูงในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทางออกทางหนึ่งที่สามารถทำได้คือการเตรียมโดยใช้สารละลายของคลัสเตอร์ของโลหะ (Metal cluster) ในการจุ่มเคลือบแทนสารละลายของเกลือของโลหะ [3] นอกจากนี้การเตรียมโดยใช้คลัสเตอร์ยังควบคุมขนาดของอนุภาคโลหะให้มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอมากขึ้น

คลัสเตอร์ของโลหะคือสารประกอบที่มีพันธะระหว่างอะตอมโลหะอย่างน้อย 3 พันธะสร้างเป็นสามเหลี่ยมหรือโครงสร้างที่ใหญ่กว่าล้อมรอบด้วยลิแกนด์ของธาตุหมู่หลัก [4] เช่น คาร์บอนิล (CO) และ ไฮไดรด์ (H) คลัสเตอร์ที่มีขนาดใหญ่เช่น $[Rh_{13}(CO)_{24}H_3]^{2-}$ และ $[Os_{20}(CO)_{40}]^{2-}$ มีการจัดเรียงตัวของอะตอมโลหะที่คล้ายคลึงกับการจัดเรียงตัวแบบซิกที่พบในโลหะทั่วไป [5] เนื่องจากคลัสเตอร์มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่าสารประกอบที่มีธาตุโลหะเพียงอะตอมเดียวแต่เล็กกว่าขนาดของโลหะบริสุทธิ์ จึงสามารถมอง คลัสเตอร์เป็นสารมัธยันตร์ระหว่างสารประกอบที่มีธาตุโลหะเพียงอะตอมเดียวและโลหะบริสุทธิ์และใช้เป็นแม่แบบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เสมือนเป็นก้อนโลหะขนาดเล็ก ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ซึ่งเป็นเสมือนโมเลกุลบนพื้นผิว จากเหตุผลดังกล่าวจึงมีการนำคลัสเตอร์มาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ตัวอย่างเช่นการเตรียมคลัสเตอร์ของ Pd Rh Ir และ Ru ในโพรงของซีโอไลต์โดยกระบวนการสร้างเรือในขวด (Ship-in-Bottle) โดยเริ่มจากการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของโลหะเข้าไปในซีโอไลต์และทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพื่อให้เกิดเป็นคลัสเตอร์ [6] การเกิดของคลัสเตอร์สามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี เช่น อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี ขั้นตอนสุดท้ายในการเตรียมตัวเร่งโดยวิธีนี้คือการทำให้ลิแกนด์คาร์บอนิลหลุดออกไปด้วยความร้อนโดยไม่ทำให้อะตอมของโลหะหลุดออกจากกัน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากคลัสเตอร์ด้วยวิธีการสร้างเรือในขวดนั้นซับซ้อนและไม่สามารถควบคุมปริมาณของโลหะได้ และการใช้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในการเตรียมมีอันตรายสูงต่อผู้ทำการทดลอง การแก้ปัญหาดังกล่าวสามารถทำได้โดยใช้กระบวนการจุ่มเคลือบโดยใช้คลัสเตอร์ของโลหะแทนเกลือของโลหะ เนื่องจากคลัสเตอร์ของธาตุโลหะทรานสิชันสามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์เช่น อะซิโตน อะซิโตนไนไตรล์ หรือเมทานอล และการกำจัดลิแกนด์สามารถทำได้โดยใช้อุณหภูมิที่ไม่สูงนักทำให้ไม่เกิดการซินเทอริงของโลหะ หลังจากกำจัดลิแกนด์ออกไปจากคลัสเตอร์แล้วจะได้อนุภาคโลหะที่มีขนาดเล็กซึ่งเป็นที่ลักษณะที่ดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เนื่องจากความไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้องกับขนาดอนุภาคของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากนี้คลัสเตอร์ยังมีข้อได้เปรียบคือสามารถควบคุมขนาดและชนิดของอนุภาคโลหะได้โดยการเปลี่ยนขนาดของคลัสเตอร์ที่ใช้

ตัวอย่างการเตรียมตัวเร่งโดยใช้สารละลายของโลหะคลัสเตอร์ได้แก่ Ir/ γ -Al₂O₃ ซึ่งเตรียมจากสารประกอบ [Ir(CO)₂(acac)] แล้วแคลไซน์เพื่อกำจัด CO พบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโทลูอีน (Toluene Hydrogenation) และมีความเสถียรในปฏิกิริยาอย่างมากที่อุณหภูมิต่ำ [7] โลหะคลัสเตอร์ของ Ir₄ และ Ir₆ บนตัวรองรับซีโอไลต์ NaY เป็นสารมีขั้วซึ่งมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในโทลูอีนในทางที่ดี การเปลี่ยนแปลงตัวรองรับเป็น γ -Al₂O₃ จะมีผลกระทบเพียงเล็กน้อยในการเร่งปฏิกิริยาโดยการเร่งปฏิกิริยาจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของคลัสเตอร์เพิ่มขึ้น

โลหะที่ใช้เร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเป็นโลหะทรานสิชัน ซึ่งหมู่ VIII B เช่น แพลลาเดียม แพลทินัม และนิกเกิล มีความว่องไว (Activity) สูง และใช้กันมากในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะโลหะแพลลาเดียม เนื่องจาก แพลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และใช้กันอย่างแพร่หลายในปฏิกิริยาของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) [8]

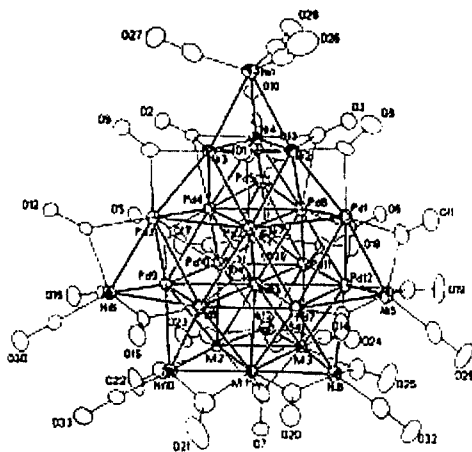
การเปลี่ยนแปลงความไวของการเร่งปฏิกิริยาของโลหะทำได้โดยการใช้โลหะผสม หรือ อัลลอย ตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะผสม 2 ชนิด (Bimetallic) จะมีผลต่อความว่องไวหรือความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity) ต่างจากโลหะเดี่ยว (Monometallic) เนื่องจากความแตกต่างของขนาดอะตอมและคุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอม ซึ่งความแตกต่างกันนี้จะทำให้มีความหลากหลายของตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา (Site) บนพื้นผิวหน้า โดยทั่วไปแล้วโลหะผสมจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวและความสามารถในการเลือกผลิตภัณฑ์สูงกว่าโลหะเดี่ยว [9] ดังจะเห็นได้จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ พบว่า Cu จะถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำลงเมื่ออยู่ร่วมกับ Pd และการกระจายตัวของ Pd-Cu บนตัวรองรับมีการกระจายตัวที่ดี [10] ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Mo/ γ -Al₂O₃ จะแสดงผลของการมีอันตรกิริยาระหว่างโลหะ Pd และ Mo ซึ่งการนำ Mo มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ Pd พบว่าจะทำให้ปฏิกิริยาการเผาไหม้ของก๊าซมีเทน เกิดได้ดีขึ้น และการเสื่อมสภาพของ Mo เนื่องจากออกไซด์จะมีผลกระทบต่อการเร่งปฏิกิริยา [11] เมื่อศึกษาผลของการเติม Co และ W ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว Pd/Al₂O₃ ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของ สไตรีน (Styrene hydrogenation) จะทำให้ความว่องไวขึ้นและ มีความต้านทานต่อซัลเฟอร์ (Sulfur resistance) เพิ่มขึ้น อาจกล่าวได้ว่าการจัดเรียงตัวของอัลลอย Pd-Co และ Pd-W มีการกระจายบนพื้นผิวได้ดี [12] ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคลัสเตอร์ของโลหะ 2 ชนิด บนตัวรองรับอะลูมินาและซีลิกา และปฏิกิริยาที่ใช้เร่ง แสดงไว้ในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคลัสเตอร์ของโลหะ 2 ชนิด และปฏิกิริยาที่ใช้เร่ง

คู่โลหะ	สารประกอบที่ใช้	ตัวรองรับ	ปฏิกิริยาที่เร่ง
Cr-Pd	$\text{Cr}_2\text{Pd}_3\text{Cp}_2(\text{CO})_6(\text{Pme}_3)_2$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Hydrocarbon Rearrangements
Mo-Ni	$\text{Mo}_2\text{Ni}_2\text{S}_4\text{Cp}_2(\text{CO})_2$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	CO Hydrogenation
Mo-Pd	$\text{Mo}_2\text{Pd}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ArNO_2 Carbonylation
Fe-Ru	$\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$	SiO_2	CO Hydrogenation
Fe-Rh	$[\text{TMBA}]_2[\text{Fe}_2\text{Rh}_4(\text{CO})_{16}]$	SiO_2	CO Hydrogenation Olefin Hydroformylation
Fe-Pd	$[\text{TMBA}]_2[\text{Fe}_4\text{Pd}(\text{CO})_{16}]$	SiO_2	CO Hydrogenation
Ru-Ni	$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ru}_3\text{Ni}_3\text{C}(\text{CO})_{13}]$	SiO_2	CO Hydrogenation
Os-Ni	$\text{Os}_3\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_9$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	CO and CO_2 Hydrogenation

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคลัสเตอร์ของ Ni-Cu, Au-Ag, Ni-Pd, และ Cu-Pd สามารถเตรียมให้มีขนาดและองค์ประกอบที่แตกต่างกันได้ เช่น เตรียมโลหะคลัสเตอร์ของ Ni-Pd จะได้โลหะคลัสเตอร์ที่มีขนาดแตกต่างกันคือ Ni_4Pd , NiPd , NiPd_4 , และ Ni_3Pd_2 พบว่าขนาดที่เปลี่ยนแปลงไปจะมีความสัมพันธ์กันกับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) โดยจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อโลหะคลัสเตอร์มีขนาดเล็กลง [13]

โลหะผสมที่งานวิจัยนี้น่าสนใจคือ Pd-Ni เนื่องจากโลหะทั้งสองชนิดมีความว่องไวที่สูง แต่ Pd มีราคาสูงกว่า Ni การเติม Ni ลงไปจะช่วยลดราคาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ทำให้ความว่องไวเปลี่ยนแปลงมากนัก โดยจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากคลัสเตอร์ที่มีทั้ง Pd และ Ni เป็นองค์ประกอบคลัสเตอร์ที่สนใจคือ $[\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]^+$ ซึ่งสามารถเตรียมได้จากกลวิธีที่ไม่ซับซ้อนอีกทั้งให้ผลิตภัณฑ์มากกว่า 90% เมื่อเทียบกับปริมาณสารประกอบ Pd ที่เป็นสารตั้งต้น โครงสร้างและพันธะของ $[\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]^+$ แสดงไว้ในรูปที่ 1 โครงสร้างประกอบด้วยการจับตัวกันของโลหะ 26 อะตอม มีการเรียงตัวเป็น 5 ชั้น คล้ายกับการจัดเรียงตัวแบบซิกที่สุดของโลหะ [14] มีผู้ศึกษาปฏิกิริยาของคลัสเตอร์ $[\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]^+$ ในรูปสารละลายกับสารประกอบไตรอัลคิลฟอสฟีน (Trialkylphosphines, PR_3) พบว่าผลิตภัณฑ์มีจำนวนอะตอมของโลหะและการจัดเรียงตัว ต่างไปจากคลัสเตอร์ที่เป็นสารตั้งต้น [15] อย่างไรก็ตามยังไม่มีรายงานเกี่ยวกับการนำ คลัสเตอร์ $[\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]^+$ มาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์



รูปที่ 1.1 แสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมโลหะ Pd และ Ni และลิแกนด์คาร์บอนิล ของคลัสเตอร์ $[\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]^{4+}$

จากการสำรวจงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่ามีรายงานการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่าง Pd และ Ni ไม่มากนัก ตัวอย่างเช่น PdNi_x บนตัวรองรับ NaY ซึ่งเตรียมโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนของจากสารละลายเกลือ พบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีของปฏิกิริยา CO Hydrogenation และผลของการเกิดปฏิกิริยาจะมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเดี่ยวของ Pd/NaY และ Ni/NaY [16] กลไกการจัดเรียงตัวพบว่า ในกรณีที่ 1 Pd^{2+} จะเคลื่อนที่เข้าไปจับกับคลัสเตอร์ NiO และทำให้เกิดการรีดักชันได้ง่ายขึ้น กรณีที่ 2 Ni^{2+} และ Pd^{2+} จะเกาะรวมกันที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200°C ในโพรงขนาดใหญ่ของซีโอไลต์ (Supercages) ซึ่งมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ที่สูงกว่า Pd อะตอม กรณีที่ 3 Ni^{2+} ที่เหลือจะถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิมากกว่า 400°C เป็น Pd หรือ PdNi_x ในโพรงขนาดใหญ่ ซึ่งการเกิดรีดักชันจะเกิดขึ้นเร็วมาก [17] อีกตัวอย่างหนึ่งคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับพอลิเมอร์ PVP- PdCl_2 - 4NiCl_2 - PPh_3 โดย PVP คือ poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา Hydroesterification ของ Styrene [18]

งานวิจัยนี้ประกอบด้วยการศึกษาเตรียมและวิเคราะห์คุณลักษณะของ $[\text{PPh}_4][\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]$ ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ และ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ โดยใช้ไดเมทิลฟอร์มาไมด์เป็นตัวทำละลาย คลัสเตอร์ที่ได้จะถูกนำมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์โดยนำมาละลายในอะซิโตน ไตรลเพื่อจุ่มเคลือบบนตัวรองรับซิลิกาภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน หลังจากนั้นจะมาทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องโดยการให้ก๊าซไนโตรเจนไหลผ่าน แล้วย้ายไปแคลไซน์เพื่อกำจัด $[\text{PPh}_4]^+$ ที่เหลืออยู่ ตามด้วยการกำจัดลิแกนด์ CO (Decarbonylation) โดยการรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ที่คาดหวังคือตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ Pd-Ni/ SiO_2 ซึ่งประกอบด้วยอนุภาคอัลลอยเล็ก ๆ ของแพลลา

เดียมและนิกเกิลบนพื้นผิวของตัวรองรับ ซิลิกา หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น Powder XRD, SEM, BET Surface Area, XRF และหาปริมาณ Active Site โดยใช้เทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR) และ Temperature Programmed Desorption (TPD) จากนั้นจึงเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการผสมเกลือของโลหะแพลลาเดียมและนิกเกิลด้วยเทคนิคและสภาวะต่าง ๆ ที่เหมือนกันโดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากของผสมระหว่าง $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ และ $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ที่มีสัดส่วนของ Pd และ Ni เท่ากับ 1:1 โดยโมล และนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆเพื่อเปรียบเทียบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใดมีคุณสมบัติในการนำไปใช้งานที่ดีกว่ากัน

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ จากสารคลัสเตอร์ $[\text{PPh}_4]_4[\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]$ และจากสารละลายผสมของเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิลโดยวิธีการจุ่มเคลือบ
2. เพื่อวิเคราะห์และเปรียบเทียบลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวัตถุประสงค์ข้อ 1
3. ศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์และรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากข้อ 1

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ จากคลัสเตอร์ $[\text{PPh}_4]_4[\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]$ และจากสารละลายผสมของเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิลโดยวิธีการจุ่มเคลือบ โดยศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้การแคลไซน์ต่อสมบัติของตัวเร่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือที่มีอยู่ ณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ได้แก่ เครื่อง X-Ray Diffractometer เครื่อง Thermogravimetric Analyzer เครื่อง Scanning Electron Microscope เครื่อง BET Surface Analyzer และหาปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence Spectrometer ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์จะใช้ในการเปรียบเทียบลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากทั้ง 2 วิธี

1.4 ข้อตกลงเบื้องต้น

งานวิจัยนี้เน้นการเตรียมและวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคลัสเตอร์และเกลือของโลหะแพลลาเดียมและนิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกา การศึกษายังไม่ครอบคลุมถึงการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งาน เนื่องจากงบประมาณมีจำกัดและเครื่องมือในการทดสอบการเร่งปฏิกิริยายังไม่พร้อม ซึ่งผู้วิจัยคาดหวังว่าจะได้จัดหาอุปกรณ์ดังกล่าวต่อไป

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1. ได้เตรียมคลัสเตอร์ $[PPh_4][Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ ซึ่งเป็นสารที่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ โดยใช้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนจากถังก๊าซ และใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ได้ค้นแนวทางใหม่ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ จากสารประกอบคลัสเตอร์ $[PPh_4][Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ ซึ่งการเปลี่ยนคลัสเตอร์ให้ไปเป็นโลหะผสมนั้นใช้อุณหภูมิไม่สูงนัก และได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะนำไปศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีต่อไป
3. ทำให้เข้าใจสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ จากคลัสเตอร์ $[PPh_4][Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ และจากสารละลายผสมของเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิล โดยวิธีการจุ่มเคลือบ

บทที่ 2

วิธีดำเนินการวิจัย

การดำเนินการวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือ การเตรียมคลัสเตอร์ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ ซึ่งเป็นสารตั้งต้นตัวหนึ่งในการเตรียม Pd-Ni คลัสเตอร์ ส่วนที่สองคือการเตรียมตัวพรีเคอร์เซอร์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่คลัสเตอร์ $[PPh_4]_4[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ ขั้นตอนที่ 3 คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ จากคลัสเตอร์ $[PPh_4]_4[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ และจากเกลือผสมของโลหะนิกเกิลและแพลลาเดียม ขั้นตอนสุดท้ายคือการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยเทคนิค Powder X-Ray Diffraction (XRD) เทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) เทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) เทคนิค BET Surface Analysis

2.1 การเตรียมคลัสเตอร์ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$

การเตรียมคลัสเตอร์ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ ได้รับความอนุเคราะห์จาก Professor Lawrence F. Dahl แห่ง University of Wisconsin-Madison ประเทศสหรัฐอเมริกา ให้ใช้ห้องปฏิบัติการ สารเคมี เครื่องมือและอุปกรณ์ โดยวิธีการเตรียมดัดแปลงของวิธีการโดย Longoni และผู้ร่วมงาน [19] การเตรียมทุกขั้นตอนทำในตู้ควัน ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

2.1.1 วัสดุและอุปกรณ์

สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์คลัสเตอร์ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ ได้แก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), นิกเกิลคาร์บอนิล (Ni(CO)₄), ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ หรือ DMSO ซึ่งสูตรเคมีคือ (CH₃)₂SO, น้ำกลั่น, โซเดียมคลอไรด์ (NaCl), ไอโอดีนสำหรับจับ Ni(CO)₄ ที่ตกค้างระหว่างการสังเคราะห์, อะซิโตน ((CH₃)₂O), ไดเอทิลอีเทอร์ ((CH₃CH₂)₂O), และเตตราเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (N(CH₃)₄)

อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ได้แก่ เครื่องแก้วได้แก่ขวดก้นกลมขนาด 1000 ml, โคลด์ฟิงเกอร์ (Cold Finger) สำหรับควบคุมความเย็นของระบบ, กระจกตวงขนาด 100 มล, ซีปัดัม (Septum) สำหรับปิดปากขวด, และแคลูลาที่เป็นสแตนเลสตีล

2.1.2 การสังเคราะห์ $[N(CH_3)_4]_2[Ni_6(CO)_{12}]$

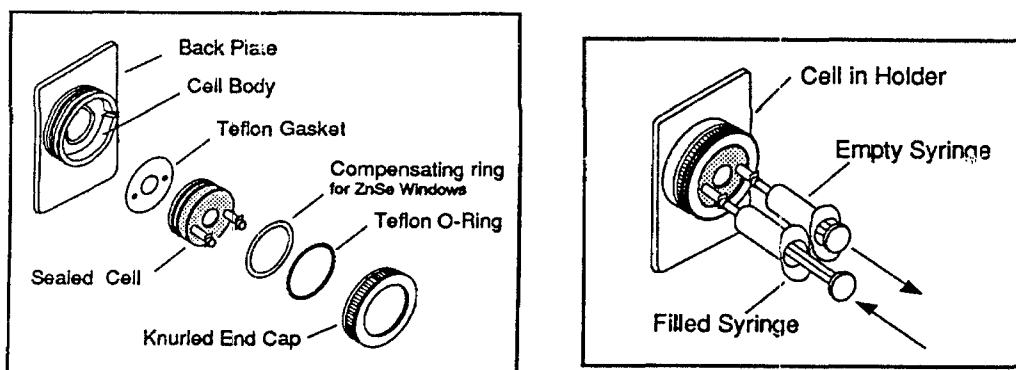
ขั้นตอนการสังเคราะห์เริ่มจากการหยด Ni(CO)₄ 94 กรัม จากกระจกตวงที่แช่ในน้ำแข็งผ่านแคลูลา ซ้ำ ๆ ลงในละลาย NaOH 17.6 กรัมที่ละลายใน DMSO 300 mL ภายในเวลา 3 - 4 ชั่วโมง เติมน้ำกลั่นที่ผ่านการไล่ออกซิเจนแล้ว 10 mL ภายใน 60 วินาที และคนต่อไปอีก 30 นาที แล้วจึงเติม

น้ำกลั่นอีก 100 ml ภายในเวลา 30 นาที คนต่ออีก 30 นาที ถ้าเติมเร็วเกินไปผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็น $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^2$ หลังจากนั้นเติมน้ำกลั่นอีกครั้ง 600 mL ภายในเวลา 90 นาที และคนทิ้งไว้ 48 ชั่วโมง

เมื่อครบตามเวลาเติม $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ 40.4 กรัม ในน้ำกลั่นที่ผ่านการไล่ออกซิเจนแล้ว 150 mL เพื่อตกตะกอนผลิตภัณฑ์ในรูป $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ ซึ่งเป็นของแข็งสีแดงเข้ม คนต่อเป็นเวลา 30 นาที กรองและล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง จนกระทั่งสารละลายที่กรองได้ค่อนข้างใส

ขั้นตอนการเพิ่มความบริสุทธิ์คือการตกผลึกซ้ำโดยละลายในอะซิโตนและเติมไดเอทิลอีเธอร์ลงไปช้า ๆ กรอง ทำให้แห้งภายใต้การไหลของก๊าซไนโตรเจน และการดูดออกด้วยปั๊มสุญญากาศแล้วเก็บในบรรยากาศของไนโตรเจน

การยืนยันการสังเคราะห์คลัสเตอร์ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ ที่ได้จากการเตรียม ทำได้โดยการนำไปละลายในตัวทำละลายอะซิโตนไนไตรล์ และวัดการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของลิแกนด์หมู่คาร์บอนิล ด้วยเครื่อง Infrared Spectrophotometer (FTIR) ในช่วง $2200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ โดยใช้ตัวทำละลายบริสุทธิ์เป็นตัวเทียบ การประกอบเซลล์สำหรับบรรจุสารละลายเพื่อวัด FTIR และการบรรจุสารละลาย แสดงไว้ในรูป 2.1 ก และ ข ตามลำดับ



ก.

ข.

รูป 2.1 ก. การประกอบเซลล์ FTIR สำหรับบรรจุสารละลายเพื่อวัดการดูดกลืน FTIR ข. การบรรจุสารละลายเพื่อวัด FTIR

2.2 การเตรียม Pd-Ni/SiO₂ จากคลัสเตอร์

ขั้นตอนในส่วนนี้ประกอบด้วย การเตรียมคลัสเตอร์ $[\text{PPh}_4][[\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]$ และการนำมาเป็นพรีเคอร์เซอร์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.1 วัสดุและอุปกรณ์

สารเคมีที่ใช้ในการการสังเคราะห์คลัสเตอร์ $[PPh_4][[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ ได้แก่คลัสเตอร์ของ นิกเกิล $[N(CH_3)_4][Ni_6(CO)_{12}]$ จากข้อ 2.1.2, แพลตาเนียมอะซิเตต ($Pd(OAc)_2$) 98%, เติตระพีนิลฟอสโฟเนียมโบรไมด์ หรือ PPh_4Br ($C_{24}H_{20}PBr$), ไดมethylฟอร์มาไมด์ หรือ DMF ($HCON(CH_3)_2$), เติตระไฮโดรฟูแรน หรือ THF (C_4H_8O), เมทานอล (CH_3OH), อะซีโตน ($(CH_3)_2CO$), อะ. ไนไตรล์ (CH_3CN), ก๊าซไนโตรเจน 99.99%, น้ำกลั่น, และน้ำแข็ง

ส่วนตัวรองรับคือซิลิกา และใช้โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) สำหรับผสมกับตัวอย่างของแข็ง เพื่อวัด FTIR

เครื่องมือและอุปกรณ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ เตาเผาอุณหภูมิกลาง ($T_{allowable} = 1,200^{\circ}C$), เตาอบสาร, ชุดเครื่องแก้วได้แก่ขวดก้นกลม ปีกเกอร์ กระบวยตวง, กระดาษกรอง, เครื่องชั่งตวง 4 ตำแหน่ง, เครื่องคนแม่เหล็กไฟฟ้า, หอสแตนเลสขนาดเล็ก, เช็ปดัมสำหรับปิดขวด ก้นกลมกันอากาศ

2.2.2 การเตรียมคลัสเตอร์ $[PPh_4][[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ และการวิเคราะห์ลักษณะด้วยเทคนิค FTIR

การเตรียมคลัสเตอร์ $[PPh_4][[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ จาก $Pd(OAc)_2$ และ $[N(CH_3)_4][Ni_6(CO)_{12}]$ นั้นทำตามขั้นตอนที่รายงานโดย Tran และผู้ร่วมงาน ในเอกสารอ้างอิงที่ 14 ต้องทำในบรรยากาศของ ก๊าซไนโตรเจน ก่อนทำการทดลองต้องไล่อากาศออกจากตัวทำละลายทุกตัว โดยการผ่านไนโตรเจน ลงไปในตัวทำละลายเป็นเวลาประมาณ 15 นาที การเตรียมคลัสเตอร์มีขั้นตอนดังนี้

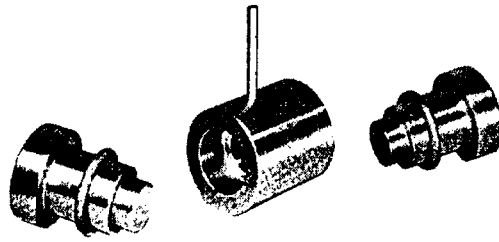
หยดสารละลาย $Pd(OAc)_2$ 0.28 g ใน DMF 15 ml ลงในสารละลาย $[NH_4][Ni_6(CO)_{12}]$ 0.5 g ใน DMF 15 ml อย่างช้า ๆ โดยใช้แคนนูลาที่เป็นสแตนเลสสตีล โดยใช้เวลาประมาณ 20 นาทีและมีการกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้าตลอดเวลา สารละลายจะเปลี่ยนจากสีแดงเชอร์รี่เป็นสีน้ำตาลเข้มของคลัสเตอร์ $[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]^+$ หลังจากนั้นคนต่อไปด้วยเครื่องคนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และเติมสารละลายของ PPh_4Br 2.64 g ในเมทานอล ก่อนที่จะทำให้สารละลายเย็นตัวลงด้วยการจุ่มขวดสารละลายลงในอ่างน้ำแข็งเพื่อทำให้การตกตะกอนเกิดได้ง่ายขึ้น หลังจากนั้นจึงตกตะกอนคลัสเตอร์โดยการเติมน้ำกลั่น 150 ml ลงไปช้า ๆ ผ่านทางด้านในของขวด คลัสเตอร์ซึ่งมีสีน้ำตาลเข้มจะตกตะกอนออกมา

หลังจากนั้นกรองสารละลายออกด้วยกระดาษกรอง ในบรรยากาศของไนโตรเจน และล้าง PPh_4Br ที่เหลือ และสารอื่น ๆ ออกด้วยเมทานอล ประมาณ 50 ml และทำซ้ำ 4 ครั้ง ตะกอนที่เหลือคือ $[PPh_4][[Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ ซึ่งจะนำไปตรวจสอบว่าเป็นคลัสเตอร์ที่ต้องการ โดยนำไปละลายในตัวทำละลายอะซีโตนไนไตรล์และวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดใช้เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrophotometry โดยใช้เครื่อง FTIR ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum GX เปรียบเทียบกับสเปกตรัมที่รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง

2.2.3 การเตรียม Pd-Ni/SiO₂ จากคลัสเตอร์และการหาอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการกำจัดลิแกนด์หมู่คาร์บอนิลที่อยู่บนคลัสเตอร์

ก่อนการเตรียมต้องหาปริมาณสารละลายที่ต้องใช้ในการจุ่มเคลือบคือสารละลายที่เติมรูปูนของ ซิลิกาพอดี้ (Incipient Wetness) โดยการใช้ น้ำหยดลงบนซิลิกาพร้อมกับการเขย่าอย่างต่อเนื่อง และสังเกตปริมาตรที่ทำให้ซิลิกาเปียกพอดี้โดยไม่มีน้ำล้นออกมาชุ่มที่ก้นภาชนะ ปริมาตรของน้ำที่ใช้คือปริมาตรตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนการเตรียมมีดังนี้ ละลายคลัสเตอร์ [PPh₄]₄[Pd₁₃Ni₁₃(CO)₃₄] ในอะซิโตนไตรลิ่ง แล้วจุ่มเคลือบบนตัวรองรับซิลิกา ทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน หลังจากนั้นนำไปให้ความร้อนด้วยน้ำอุ่นที่มีอุณหภูมิ 50 และ 80 °C ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 5, 10, 15, และ 20 นาที และตัวอย่างทุกอันถูกนำมาบดให้ละเอียดและผสมกับผง KBr และบรรจุลงในเบ้าอัด ดังรูปที่ 2.2 เพื่อนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (ผลิตโดยบริษัท Carver Laboratory Equipment) ให้เป็นแผ่นบางและแสงอินฟราเรดสามารถผ่านได้ และนำไปวัด FTIR เพื่อตรวจสอบว่า ความร้อนและเวลาที่ใช้เพียงพอในการกำจัดหมู่ลิแกนด์คาร์บอนิลได้อย่างสมบูรณ์หรือไม่ หลังจากนั้นนำสารที่ได้ไปเคลือบในเตาเผาอุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 2.2 เบ้าบรรจุตัวอย่างที่บดและผสมกับ KBr เพื่ออัดเป็นแผ่นบางสำหรับวัด FTIR

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะโดยใช้เทคนิค X-ray fluorescence (XRF) ยี่ห้อ Oxford รุ่น EDS 2000 และปริมาณโลหะที่ได้จะนำไปใช้คำนวณ เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ จากเกลือของโลหะ ให้มีปริมาณโลหะเท่ากัน เพื่อให้สามารถเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ได้

2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂, Pd/SiO₂ และ Ni/SiO₂ จากเกลือของโลหะ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ วิธีการจุ่มเคลือบด้วยสารละลายผสมของ Pd(OAc)₂ และ Ni(OAc)₂ โดยใช้อัตราส่วนต่อโมลของ Pd:Ni เป็น 1:1 เพื่อการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาจากคลัสเตอร์ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/SiO₂ และ Ni/SiO₂ นั้นเตรียมเพื่อใช้เป็นสารอ้างอิงในการ

วิเคราะห์ลักษณะ เตรียมโดยใช้สารละลายของเกลือ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ในอะซีโตน และสารละลาย $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ในเมทานอล ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะโดยใช้เทคนิค XRF

2.3.1 วัสดุและอุปกรณ์

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากเกลือของโลหะได้แก่ $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ เมทานอล, และอะซีโตน ส่วนอุปกรณ์ต่าง ๆ ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 2.2

2.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂

นำสารละลายของผสมระหว่าง $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ในอะซีโตน และ $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ในเมทานอลมาจุ่มเคลือบบนตัวรองรับซิลิกาให้มีปริมาณของโลหะเหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคลัสเตอร์ในข้อ 2.2 ทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C เพื่อกำจัดความชื้นและตัวทำละลาย จากนั้นแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เพื่อเปลี่ยนไอออนโลหะให้ไปอยู่ในรูปโลหะหรือออกไซด์ และกำจัดโมเลกุลหรือไอออนเล็กที่เกิดจากการสลายตัวของเกลืออะซีเตตของ Pd และ Ni รวมทั้งน้ำและตัวทำละลายที่จับแน่นบนผิวหน้าและรูพรุน

2.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/SiO₂ และ Ni/SiO₂

นำสารละลายของ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ในอะซีโตน หรือ สารละลายของ $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ในเมทานอลมาจุ่มเคลือบบนตัวรองรับซิลิกา ทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C

2.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ โดยใช้เครื่องมือและเทคนิคต่างๆ ได้แก่ การแทรกสอดของรังสีเอกซ์ (Powder X-Ray Diffraction, XRD) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) เทคนิคการหาพื้นที่ผิว (Braunauer-Emmett-Teller Surface Analysis, BET) เทคนิคเชิงความร้อนได้แก่ Temperature Programmed Reduction (TPR) และ Temperature Programmed Desorption (TPD) ตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ลักษณะประกอบด้วย Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากคลัสเตอร์และจากการผสมเกลือของ Pd และ Ni และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารอ้างอิงได้แก่ Pd/SiO₂ และ Ni/SiO₂ รวมทั้งซิลิกาที่เป็นตัวรองรับด้วย รายละเอียดการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ และเครื่องมือมีดังนี้

2.4.1 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (BET)

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET ใช้เครื่องยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2010 โดยตัวอย่างจะถูกอบไล่ความชื้นก่อนที่ 300°C ก่อนบรรจุลงในหลอดและชั่งน้ำหนัก จากนั้นเป็นการกำจัดอนุภาคต่าง ๆ บนผิวหน้าและรูพรุนโดยการใช้สุญญากาศ หลังจากนั้นจึงวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจากการดูดซับและการหลุดออกของก๊าซไนโตรเจน บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ -78°C

2.4.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการแทรกสอดของรังสีเอ็กซ์ (Powder XRD)

วิเคราะห์ชนิดและสถานะของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการบดตัวอย่างที่อบไล่ความชื้นแล้วให้ละเอียดด้วยครกบดสาร บรรจุและอัดลงบนที่ใส่ตัวอย่าง โดยกดด้วยแผ่นกระจกเพื่อให้ผิวหน้าเรียบ และวัดการแทรกสอดของรังสีเอ็กซ์ด้วยเครื่อง Bruker D5005 ที่มีแหล่งกำเนิดรังสีเป็น $\text{Cu K}\alpha$ และโวลต์เตจที่ใช้คือ 40 kV กระแส 25 mA และวัดค่าการแทรกสอดระหว่างค่านุม 2θ เท่ากับ 5 ถึง 60 องศา

2.4.3 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวหน้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

การศึกษาลักษณะของพื้นผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM ยี่ห้อ JSM รุ่น 6400 JEOL โดยการโรยผงของตัวอย่างที่อบไล่ความชื้นแล้วลงบนเทปกาวสองหน้าที่ติดอยู่บนแท่นตัวอย่างที่ทำด้วยทองเหลืองอย่างสม่ำเสมอ เป่าไล่ส่วนที่ไม่ติดออกไปด้วยสเปร์ยอากาศ ไล่ความชื้นอีกครั้งหนึ่งด้วยความร้อนจากหลอดไฟที่อุณหภูมิประมาณ 70°C และนำไปเคลือบด้วยทองเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้าด้วยเครื่อง Sputtering Device ยี่ห้อ Jeol รุ่น JFC-1100E ION แล้วจึงบรรจุเข้าไปในเครื่อง SEM เพื่อทำให้เป็นสุญญากาศก่อนที่จะยิงอิเล็กตรอนไปที่ตัวอย่าง โวลต์เตจที่ใช้คือ 20 kV และกำลังขยายสูงสุดที่วัดคือ 20,000 เท่า

2.4.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเชิงความร้อน (TGA)

การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างตามอุณหภูมิและเวลา ใช้เครื่อง TGA ยี่ห้อ Perkin-Elmer รุ่น TGA 7 ซึ่งต่อกับถังก๊าซไนโตรเจนและไฮโดรเจน โดยมีวาล์วซึ่งสามารถสลับชนิดของก๊าซได้ตามความต้องการ โดยทั่วไปการทดลองเริ่มจากการบรรจุตัวอย่างที่อบไล่ความชื้นแล้วที่ 300°C และทราบน้ำหนักแน่นอนลงในถาดใส่ตัวอย่างที่ทำด้วยแพลทินัม บรรจุลงในเตาเผาของเครื่อง และเพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ตั้งไว้ โดยสามารถเลือกชนิดของก๊าซที่ผ่านเตาได้ โดยเทคนิคที่ศึกษามี 2 เทคนิคคือ

2.4.4.1 Temperature Programmed Reduction (TPR) เป็นการหาอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการรีดิวซ์ออกไซด์ของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นโลหะ ซึ่งจะมีไอน้ำเกิดขึ้นและถูกพัดออกมาโดยก๊าซที่ใช้ทำให้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง โดยการศึกษาที่ใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นก๊าซรีดิวซ์ การทดลองเริ่มจากการให้ความร้อนแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทราบน้ำหนักแน่นอนจากอุณหภูมิห้องในบรรยากาศของไนโตรเจน ไปถึง 300°C เพื่อกำจัดโมเลกุลของน้ำที่ดูดซับเชิงบนผิวหน้าเคมีจนกระทั่งน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่ แล้วจึงลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง พร้อมทั้งเปลี่ยนก๊าซเป็นก๊าซไฮโดรเจน และให้ความร้อนอีกครั้งในอัตรา 5°C ต่อนาที จนถึง 700°C หลังจากนั้นจึงลด

อุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงจากปฏิกิริยารีดักชัน ตามเวลาและอุณหภูมิจะถูกบันทึกไว้

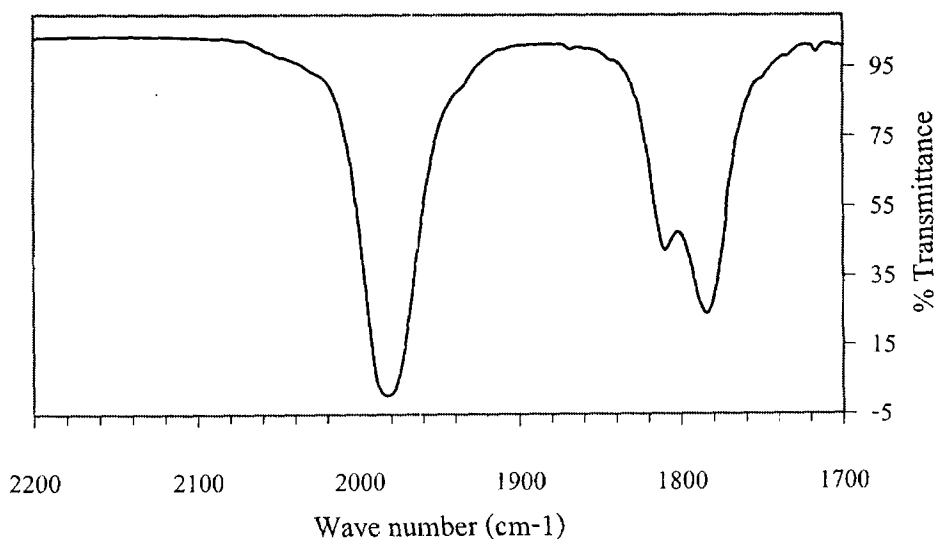
- 2.4.4.2 Temperature Programmed Desorption, (TPD) ใช้หาปริมาณ Active Sites บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนของอนุภาคโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยก่อนศึกษาต้องทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน ด้วยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 30 นาที ซึ่งเพียงพอที่จะทำให้ปฏิกิริยารีดักชันเกิดสมบูรณ์และน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาจะคงที่ หลังจากนั้นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดูดซับก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 5°C ต่อนาที จนถึง 450°C และบันทึกน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปจากการหลุดออกของไฮโดรเจนเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

บทที่ 3

ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การวิเคราะห์ลักษณะของ $[\text{NMe}_4]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ ด้วยเทคนิคอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี

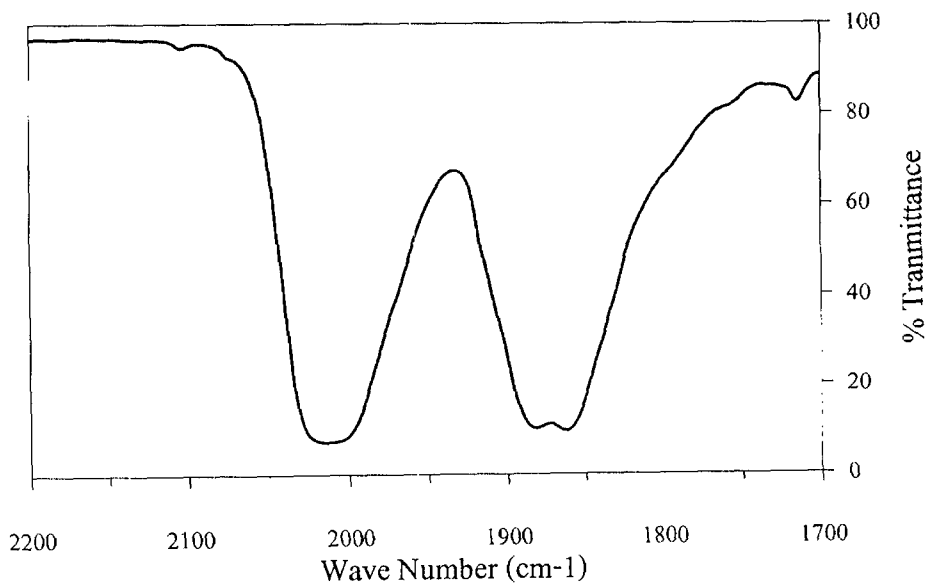
คลัสเตอร์ $[\text{NMe}_4]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ ที่เตรียมได้จากห้องปฏิบัติการของภาควิชาเคมี University of Wisconsin – Madison ประเทศสหรัฐอเมริกา เป็นผลึกของแข็งสีแดงเข้มและสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้ช้า ๆ จึงต้องเก็บไว้ในภาชนะปิดที่มีเพียงบรรยากาศของไนโตรเจน ซึ่งสามารถคงสภาพอยู่ได้ตลอดการวิจัย โดยหลังการใช้งานจะต้องไล่อากาศในภาชนะออกก่อนเก็บในบรรยากาศของไนโตรเจนอีกครั้ง เพื่อยืนยันว่า คลัสเตอร์ยังไม่เสื่อมสภาพจึงทำการวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ของคลัสเตอร์ด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) ซึ่ง สเปกตรัมของคลัสเตอร์ที่ละลายในตัวทำละลายอะซิโตนไทรโอในรูปที่ 3.1 มีลักษณะและตำแหน่งของพีคสอดคล้องกับค่าที่รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง ซึ่งมีพีคที่เห็นได้ชัด 3 พีค คือที่ 1982 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคที่มีความเข้มมากที่สุดเกิดจากหมู่คาร์บอนิล ($-\text{CO}$) ที่จับอยู่บนนิกเกิลแบบเทอร์มินัล (Terminal) และพีคที่มีความเข้มน้อยกว่า คือที่ 1810 และ 1784 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการจับของหมู่คาร์บอนิลแบบบริดจิง (Bridging) กล่าวคือหมู่คาร์บอนิลแต่ละหมู่จับกับนิกเกิล 2 อะตอม



รูปที่ 3.1 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Transmittance mode) ของคลัสเตอร์ $[\text{NMe}_4]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$ ในอะซิโตนไทรโอ

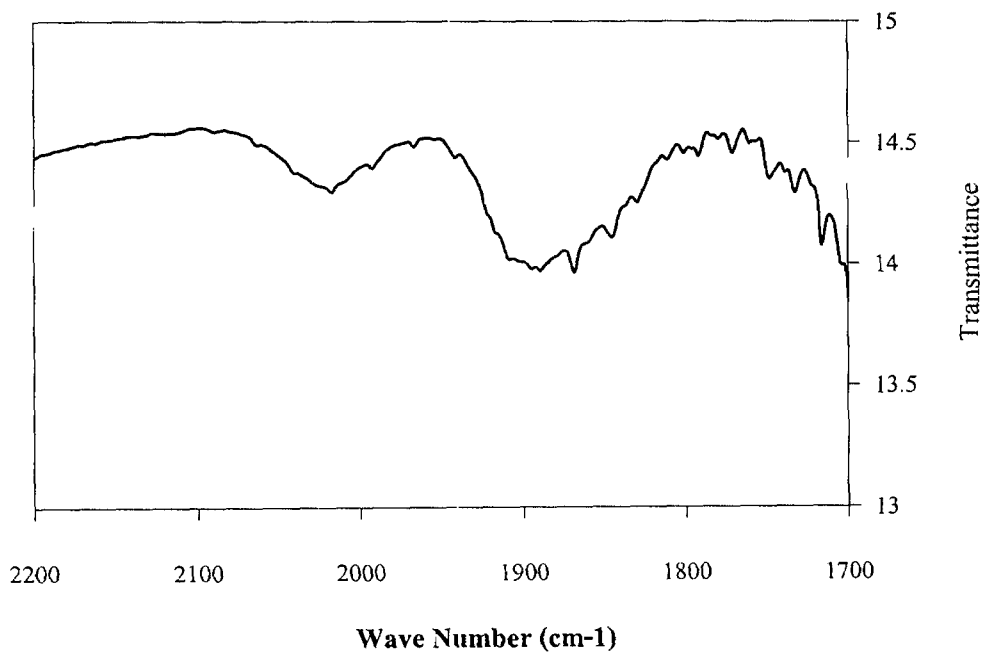
3.2 การวิเคราะห์ลักษณะของ $[PPh_4][Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ ก่อนและหลังจากการจุ่มเคลือบ ด้วยเทคนิค FTIR

คลัสเตอร์ $[PPh_4][Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลเข้ม สามารถละลายได้ทั้งในอะซิโตนและอะซิโตนไทรล์ คลัสเตอร์นี้สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้อย่างรวดเร็ว จึงต้องใช้ความระมัดระวังมากในการเตรียมและต้องเก็บไว้ในภาชนะปิดที่มีเพียงบรรยากาศของไนโตรเจน ในงานวิจัยนี้จะนำคลัสเตอร์ $[PPh_4][Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ ไปละลายในตัวทำละลายอะซิโตนไทรล์และทำการจุ่มเคลือบทันทีหลังจากที่เตรียมเสร็จเพื่อป้องกันการสลายตัว หลังการสังเคราะห์มีการยืนยันว่าคลัสเตอร์ที่ได้เป็น $[PPh_4][Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ โดยการวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของคลัสเตอร์ด้วยเทคนิค FTIR ซึ่งสเปกตรัมของคลัสเตอร์ที่ละลายในตัวทำละลายอะซิโตนไทรล์ ดังแสดงในรูปที่ 3.2 มีลักษณะและตำแหน่งของพีคสอดคล้องกับค่าที่รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง [14] ซึ่งมีพีค 4 พีค คือพีคที่มีความเข้มสูงที่ 2024 cm^{-1} และพีคที่มีลักษณะเป็นหัวไหล่ (Shoulder) ที่ 2000 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคเกิดจากหมู่คาร์บอนิลที่จับอยู่บนนิกเกิลแบบเทอร์มินัล นอกจากนี้ยังมีพีคที่มีความเข้มสูงซึ่งเกิดจากการจับของหมู่คาร์บอนิลแบบบริดจิง คือที่ 1883 และ 1860 cm^{-1} ซึ่งลักษณะและตำแหน่งของพีคดังกล่าวตรงกับที่ Tran และผู้ร่วมงานรายงานไว้ จึงสามารถสรุปได้ว่าคลัสเตอร์ที่ได้เป็น $[PPh_4][Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ และนำไปใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ต่อไป

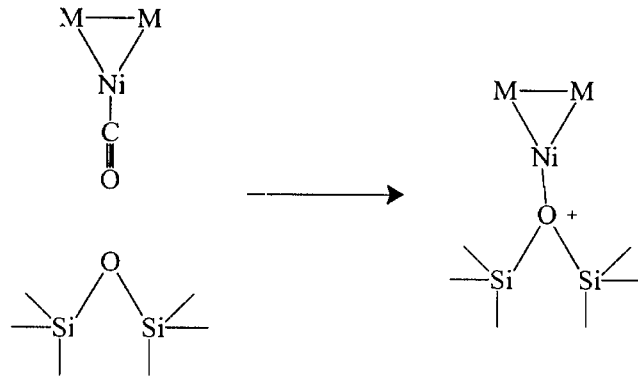


รูปที่ 3.2 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ของคลัสเตอร์ $[PPh_4][Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ ในสารละลายอะซิโตนไทรล์ (Transmittance mode)

หลังจากการจุ่มเคลือบซิลิกาด้วยสารละลายของคลัสเตอร์ $[\text{PPh}_4][\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]$ ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ และทำให้แห้งโดยให้ก๊าซไนโตรเจนไหลผ่าน ตัวอย่างที่ได้ถูกนำไปบดและผสมกับ KBr เพื่อวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดอีกครั้งเพื่อตรวจสอบว่าคลัสเตอร์ยังไม่เกิดการสลายตัวหลังจากการจุ่มเคลือบและการทำให้แห้ง ซึ่งสเปกตรัมที่ได้มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.3 เนื่องจากตัวอย่างที่ใช้บดเพื่อผสมกับ KBr นั้นมีปริมาณน้อย ทำให้ความเข้มของพีคต่ำ ซึ่งจะเห็นว่ายังคงมีพีคที่เป็นลักษณะของลิแกนด์คาร์บอนิลอยู่ แต่ความเข้มของพีคที่เป็นของคาร์บอนิลชนิดเทอร์มินัล ต่ำกว่าพีคที่เป็นของคาร์บอนิลชนิดบริดจิง ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าการจับของคลัสเตอร์บนซิลิกาเกิดขึ้นพร้อมกับการหลุดออกของคาร์บอนิลแบบเทอร์มินัล ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ทำให้ความเข้มของพีคของคาร์บอนิลแบบเทอร์มินัลลดลงมากกว่า



รูปที่ 3.3 สเปกตรัมอินฟราเรดของคลัสเตอร์ $[\text{PPh}_4][\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]$ บนซิลิกาหลังจากการจุ่มเคลือบและทำให้แห้งในบรรยากาศของไนโตรเจน



รูปที่ 3.4 แบบจำลองการจับของลิแกนด์บนซัลฟิดาโดยมีการหลุดออกของคาร์บอนิลแบบเทอร์มินัล

เมื่อนำซัลฟิดาที่จุ่มเคลือบด้วยคลัสเตอร์และทำให้แห้งแล้วไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 และ 80°C เป็นเวลา 5, 10, 15, และ 20 นาที ในบรรยากาศของไนโตรเจน และนำไปวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด พบว่าไม่ปรากฏพีคในตำแหน่งของหมู่คาร์บอนิล และสเปกตรัมที่ได้ทั้งหมดมีลักษณะเหมือนกับสเปกตรัมของตัวรองรับซัลฟิดา แสดงว่าการกำจัดหมู่คาร์บอนิล (Decarbonylation) จากคลัสเตอร์ $[PPh_4][Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ บนตัวรองรับซัลฟิดา สามารถทำได้ง่ายโดยใช้อุณหภูมิไม่สูงนักในระยะเวลานั้น

ดังนั้นสิ่งที่ต้องกำจัดโดยใช้อุณหภูมิสูงมีเพียงไอออนบวก $[PPh_4]^+$ ซึ่งมีฟอสฟอรัสซึ่งสามารถจับกับโลหะได้อย่างแข็งแรง จาก Material Safety Data Sheet พบว่า PPh_4Br สลายตัวที่อุณหภูมิ 365°C ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็น 400°C

3.3 การวิเคราะห์ปริมาณของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาและการหาพื้นที่ผิว

ปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมทั้งจากการจุ่มเคลือบด้วยคลัสเตอร์และด้วยเกลือของโลหะจากการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค XRF และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงไว้ในตาราง 3.1 ซัลฟิดาที่ใช้มีพื้นที่ผิวเริ่มต้นเท่ากับ 300 m²/g จากการวิเคราะห์ธาตุพบว่า อัตราส่วนระหว่าง Pd:Ni ของตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/SiO₂ ที่เตรียมจากคลัสเตอร์ มีค่าไม่เท่ากับ 1 ซึ่งเป็นค่าที่ควรจะได้ เพราะสารที่ใช้คือ $[PPh_4][Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ มีอัตราส่วนโดยโมลของ Pd:Ni เป็น 1 สาเหตุที่อาจเป็นไปได้มีหลายประการ

เหตุผลแรกคือคลัสเตอร์มีการสลายตัวระหว่างการจุ่มเคลือบซึ่งทำในบรรยากาศของไนโตรเจน ทำให้มีนิกเกิลบางส่วนหลุดออกจากคลัสเตอร์ไปในรูป Ni(CO)₄ ทำให้ปริมาณนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา 2.70 และ 7.03 เปอร์เซ็นต์มีค่ามากกว่า 1

ความเป็นไปได้อีกอย่างหนึ่งคือในการเตรียมและสังเคราะห์คลัสเตอร์ดังกล่าวโดย Tran และคณะพบว่ายังมีความไม่แน่นอนของจำนวนโลหะ เนื่องจากมี Crystallographic disorder ซึ่งเป็นการแลกเปลี่ยนกันระหว่างอะตอม Pd และ Ni ในบางตำแหน่งของโครงสร้าง กล่าวคืออะตอมโลหะ 3 อะตอมที่ฐานสามเหลี่ยมของคลัสเตอร์ (ดูรูปที่ 1) มีความไม่แน่นอนของโครงสร้างอยู่ที่คือมีค่าอัตราส่วนการครอบครอง (Occupancy) ของ Pd/Ni เป็น 0.23/0.77, 0.22/0.78 และ 0/1.00 [14] ซึ่งผลก็คืออัตราส่วนของ Pd:Ni จะน้อยกว่า 1 อาจเป็นไปได้ในกรณีตัวเร่งปฏิกิริยา 10.70 เปอร์เซ็นต์ที่เตรียมจากคลัสเตอร์ที่มีความไม่แน่นอนดังกล่าวเกิดขึ้น ทำให้อัตราส่วนระหว่าง Pd:Ni น้อยกว่า 1

สำหรับการเตรียม Pd-Ni/SiO₂ จากสารละลายของเกลือ นั้น แม้ว่าใช้ปริมาณเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิลเท่ากับปริมาณที่หาได้จากการเตรียมจากคลัสเตอร์ แต่ปริมาณที่หาได้จาก XRF ไม่เท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคลัสเตอร์ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะความไม่สม่ำเสมอในการจุ่มเกลือ

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณของโลหะ และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเกลือซิติกาด้วยสารละลายของคลัสเตอร์ [PPh₄]₄[Pd₁₃Ni₁₃(CO)₃₄] และจากสารละลายผสมของเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิล

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พรีเคอร์เซอร์	พื้นที่ผิว (m ² /g)	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก			อัตราส่วน โมล Pd/Ni
			Pd	Ni	P	
2.70%Pd-Ni/SiO ₂	คลัสเตอร์	282.02	1.77	0.63	-	1.55
7.03%Pd-Ni/SiO ₂	คลัสเตอร์	277.50	5.01	2.01	-	1.37
10.70%Pd-Ni/SiO ₂	คลัสเตอร์	265.31	5.79	4.90	-	0.64
2.48%Pd-Ni/SiO ₂	เกลือของโลหะ	277.12	1.98	0.50	-	2.12
7.46%Pd-Ni/SiO ₂	เกลือของโลหะ	277.45	5.96	1.50	-	2.19
9.78%Pd-Ni/SiO ₂	เกลือของโลหะ	262.19	5.93	3.85	-	0.84

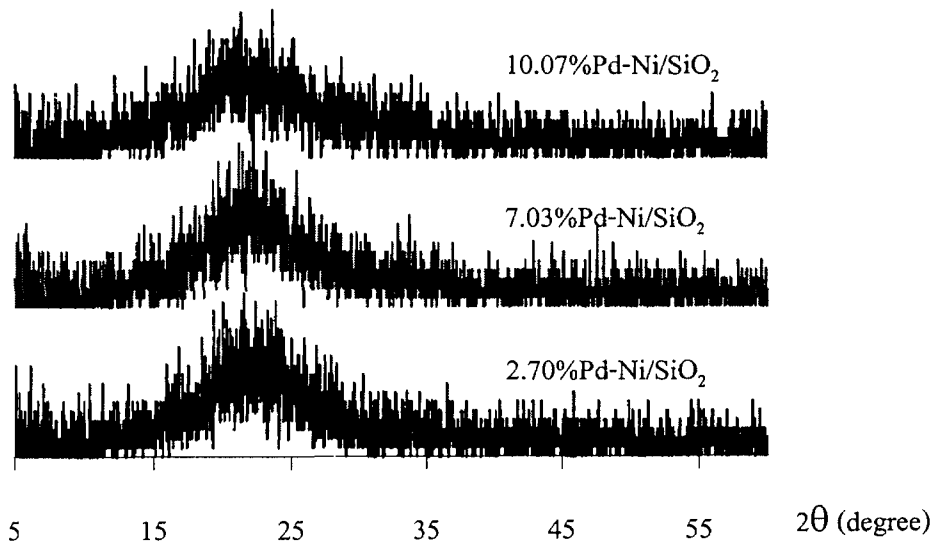
3.3 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากคลัสเตอร์ [PPh₄]₄[Pd₁₃Ni₁₃(CO)₃₄] และจากสารละลายผสมระหว่างเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิล

3.3.1 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ให้ข้อมูลเกี่ยวกับสถานะของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากตำแหน่งของพีคที่ 2θ เป็นลักษณะเฉพาะของสาร โดยต้องเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน ส่วนลักษณะการ กว้างออกของพีคจะเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาคโลหะที่กระจายตัว

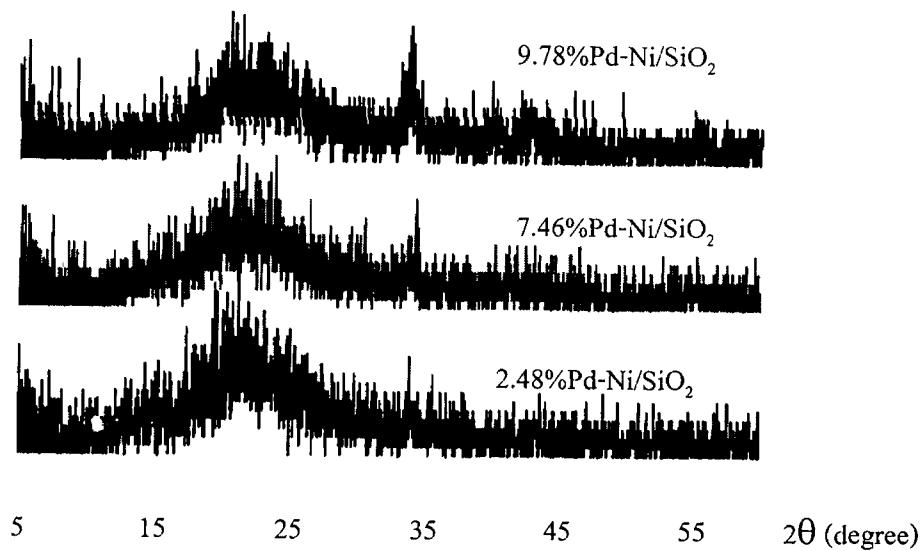
อยู่บนตัวรองรับ ถ้าการกระจายตัวของโลหะดีและอนุภาคมีขนาดเล็ก ลักษณะพีกจะกว้างออก ในทางตรงกันข้ามถ้าขนาดของอนุภาคใหญ่จะให้พีกที่มีลักษณะคมชัด

รูปที่ 3.5 แสดงสเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากคลัสเตอร์ โดยปริมาณโลหะรวมทั้งวัดได้ด้วยเทคนิค XRF มีค่าเป็น 2.70, 7.03 และ 10.70 เปอร์เซ็นต์ ทุกสเปกตรัมรูปจะปรากฏพีกที่กว้างออกที่ค่า 2θ ประมาณ 22 องศา เป็นลักษณะของซิลิกาที่ใช้เป็นตัวรองรับซึ่งมีลักษณะผลึกเป็นอสัณฐาน (Amorphous) จากรูปจะเห็นว่าที่ปริมาณโลหะเป็น 2.70 และ 7.03 เปอร์เซ็นต์จะมองเห็นพีกของโลหะไม่ชัดเจน แสดงว่าโลหะกระจายตัวบนตัวรองรับและมีขนาดอนุภาคเล็ก แต่เมื่อปริมาณโลหะเพิ่มขึ้นเป็น 10.70 เปอร์เซ็นต์ จะเห็นความเป็นพีกแทรกอยู่บนพีกของซิลิกา แต่ยังคงไม่ชัดเจนมากนักและยังไม่สามารถบอกได้ว่าเป็นพีกของโลหะหรือออกไซด์ของโลหะ แสดงว่าโลหะมีการกระจายตัวดีและยังมีขนาดอนุภาคเล็กอยู่ แต่ใหญ่กว่าในสองกรณีแรก เนื่องจากปริมาณโลหะมากขึ้น การเคลื่อนเข้ามาจับกันเป็นก้อนใหญ่จึงมีความเป็นไปได้สูงขึ้น



รูปที่ 3.5 สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบซิลิกา ด้วยสารละลายของคลัสเตอร์ [PPh₄]₄[Pd₁₃Ni₁₃(CO)₃₄]

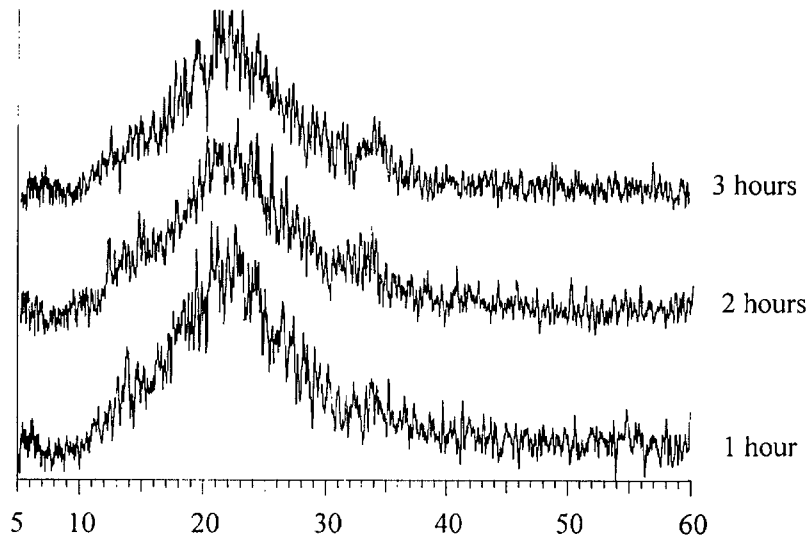
เมื่อทำการจุ่มเคลือบซิลิกาด้วยสารละลายผสมของเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิลอะซีเตตให้มีปริมาณโลหะเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายของคลัสเตอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีลักษณะสเปกตรัม XRD ดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.6 ซึ่งจะเห็นว่าพีกของโลหะชัดเจนกว่า โดยพีกที่เห็นชัดที่สุดคือตำแหน่ง 2θ ประมาณ 35 องศา ซึ่งเป็นลักษณะของ PdO และพีกที่ประมาณ 38 และ 42 องศา เป็นลักษณะของ NiO เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 3.5 จะเห็นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากสารละลายผสมของเกลือโลหะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดของอนุภาคใหญ่กว่าการเตรียมจากคลัสเตอร์ การที่มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าจะทำให้อนุภาคโลหะมีพื้นที่ผิวต่ำและมีประสิทธิภาพต่ำในการเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.6 สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบซิลิกา ด้วยสารละลายผสมของเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิล

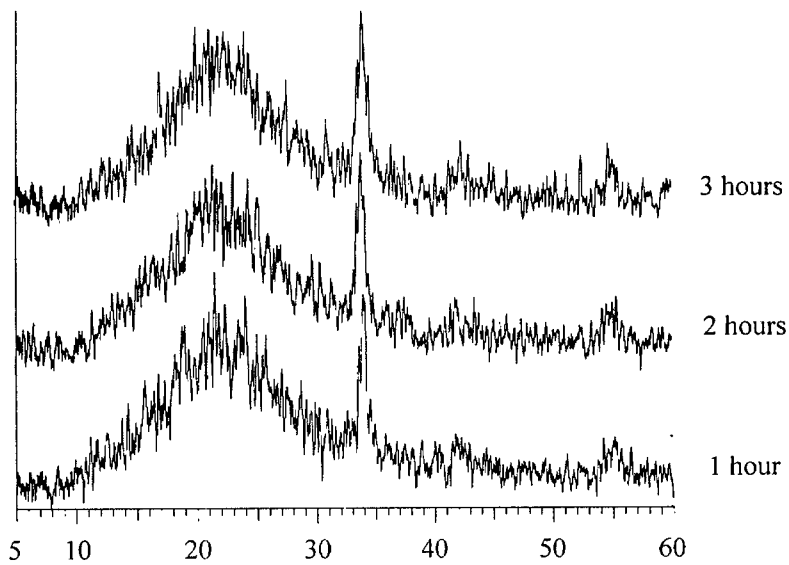
ระยะเวลาการแคลไซน์ก็มีผลต่อขนาดของอนุภาคโลหะบนตัวรองรับเช่นกัน รูปที่ 3.7 แสดงสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบด้วยคลัสเตอร์ [PPh₄]₄[Pd₁₃Ni₁₃(CO)₃₄] และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง จะเห็นว่าจากปริมาณโลหะที่ใช้ยังไม่สามารถเห็นพีคของโลหะแพลลาเดียมและนิกเกิลชัดเจนนัก พีคเล็ก ๆ ที่ประมาณ 34 องศาคือพีคของ PdO ซึ่งลักษณะของพีคมีความชัดเจนขึ้น เมื่อใช้เวลาในการแคลไซน์มากขึ้น ลักษณะดังกล่าวเป็นผลจากการเกิดซินเทอริงตามความคาดหมาย ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าอนุภาคเล็ก ๆ ของแพลลาเดียมเคลื่อนมาหลอมรวมกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น อย่างไรก็ตามสเปกตรัมในรูปที่ 3.7 ไม่ปรากฏพีคของนิกเกิล อาจเป็นเพราะปริมาณของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยานี้น้อย หรือมีการกระจายตัวที่ดี หรืออาจจะฝังตัวอยู่ในตัวรองรับ อีกทั้งนิกเกิลเป็นธาตุที่เบากว่าธาตุแพลลาเดียม จึงให้สัญญาณที่มีความเข้มต่ำกว่า จึงไม่สามารถตั้งข้อสรุปเกี่ยวกับนิกเกิล

รูปที่ 3.8 แสดงสเปกตรัมของ Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากสารละลายผสมระหว่าง Pd(OAc)₂ และ Ni(OAc)₂ และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 1, 2, และ 3 ชั่วโมง ซึ่งจะเห็นพีคของ PdO อย่างชัดเจนเนื่องจากปริมาณโลหะมีมากกว่า และขนาดของพีคใหญ่ขึ้นเมื่อใช้เวลาในการแคลไซน์มากขึ้น ซึ่งอธิบายได้จากการเกิดซินเทอริงเช่นเดียวกัน



รูปที่ 3.7 สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจาก [PPh₄]₄[Pd₁₃Ni₁₃(CO)₃₄] และ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 1, 2, และ 3 ชั่วโมง

เมื่อเปรียบเทียบ Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจาก [PPh₄]₄[Pd₁₃Ni₁₃(CO)₃₄] กับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากสารละลายผสมระหว่าง Pd(OAc)₂ และ Ni(OAc)₂ จะเห็นว่ากรณีหลังมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่า

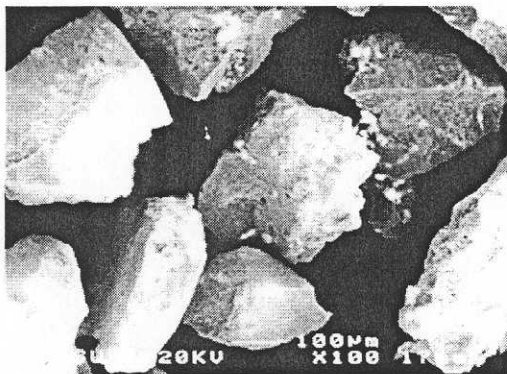


รูปที่ 3.8 สเปกตรัม XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากสารละลายผสม Pd(OAc)₂ และ Ni(OAc)₂ และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง

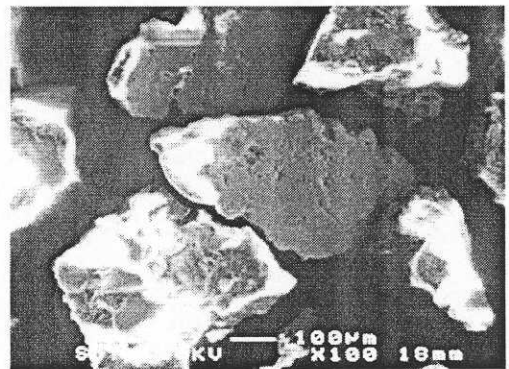
3.3.2 ผลจากการวิเคราะห์ลักษณะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ในส่วนนี้เป็นการวิเคราะห์ลักษณะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจาก [PPh₄]₄[Pd₁₃Ni₁₃(CO)₃₄] และจากสารละลายผสมระหว่าง Pd(OAc)₂ และ Ni(OAc)₂ โดยเปรียบเทียบกับสารอ้างอิง คือ Pd/SiO₂ ที่เตรียมจาก Pd(OAc)₂ และ Ni/SiO₂ ที่เตรียมจาก Ni(OAc)₂ รวมทั้งซิติกา

รูปที่ 3.9 เป็นภาพถ่ายที่ใช้กำลังขยายเพียง 100 เท่าเพื่อให้เห็นภาพลักษณะโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากคลัสเตอร์ (ภาพ a) และจากสารละลายเกลือผสม (ภาพ b) ซึ่งกำลังขยายเท่านี้เล็กน้อยเกินไปไม่สามารถบอกความแตกต่างได้ กล่าวคือไม่สามารถมองเห็นอนุภาคของโลหะได้ทั้งสองกรณี



(a)

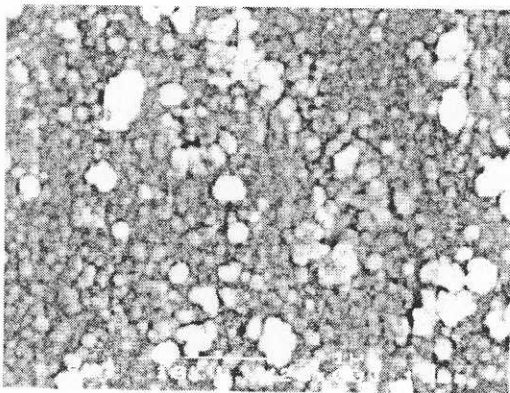


(b)

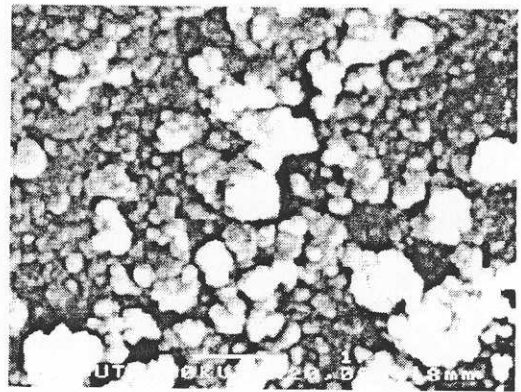
รูปที่ 3.9 ภาพถ่าย SEM ของ Pd-Ni/SiO₂ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 100 เท่า (a) เตรียมจากการจุ่มเคลือบ [PPh₄]₄[Pd₁₃Ni₁₃(CO)₃₄] บนซิติกา และ (b) จากการจุ่มเคลือบสารละลายผสมระหว่าง Pd(OAc)₂ และ Ni(OAc)₂ บนซิติกา

รูปที่ 3.10 เป็นรูปที่แสดงลักษณะผิวหน้า ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบซิติกา ด้วยสารละลายของคลัสเตอร์ [PPh₄]₄[Pd₁₃Ni₁₃(CO)₃₄] และมีปริมาณโลหะเป็น 2.70, 7.03 และ 10.70 เปอร์เซ็นต์ จากภาพถ่าย SEM ด้วยกำลังขยาย 20,000 เท่า ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวขรุขระและมีอนุภาคเล็ก ๆ จับอยู่ ซึ่งอาจเป็นอนุภาคของ PdO และ NiO โดยเปรียบเทียบกับลักษณะผิวหน้าของตัวรองรับซิติกาในรูปที่ 3.11 เมื่อทำการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค EDX ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ร่วมกับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด SEM โดยเลือกส้อมยิงอิเล็กตรอนไปยังตำแหน่งต่าง ๆ บนผิวหน้า ทั้งที่เป็นลักษณะคล้ายก้อนอนุภาค และบริเวณที่ไม่มีลักษณะก้อนอนุภาค พบว่าในทุกบริเวณที่ทำการวิเคราะห์ปรากฏฟีดของแพลตาเดียมและนิกเกิล จึงยังไม่สามารถสรุปได้ว่าก้อนอนุภาคที่ปรากฏบนผิวหน้าคือออกไซด์ของโลหะหรือไม่

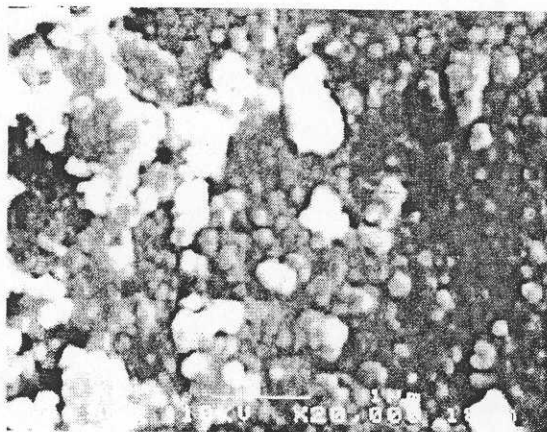
เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายผสมของแพลลาเดียมและนิกเกิลอะซีเตต ที่มีปริมาณโลหะบนตัวรองรับเท่ากัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาจากเกลือมีก้อนอนุภาคที่มีขนาดหลากหลายมากกว่า และยิ่งปริมาณโลหะมากขึ้น ยิ่งมีปริมาณก้อนอนุภาคมากขึ้น ดังตัวอย่างในรูปที่ 3.12 ซึ่งแสดงลักษณะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบซิลิกา ด้วยสารละลายผสมของเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิล และมีปริมาณโลหะเป็น 2.70, 7.03 และ 10.70 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผู้วิจัยสันนิษฐานว่าเป็นอนุภาคของออกไซด์ของโลหะ แต่เมื่อทำการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค EDX ผลที่ได้เหมือนกับในกรณีแรกคือ มีพีคของแพลลาเดียมและนิกเกิลในทุก ๆ ตำแหน่งที่ทำการวิเคราะห์



(a)

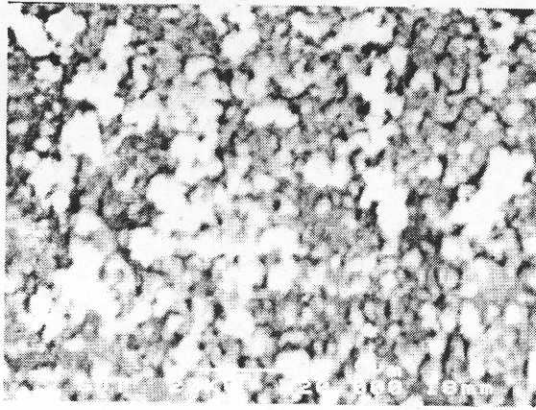


(b)

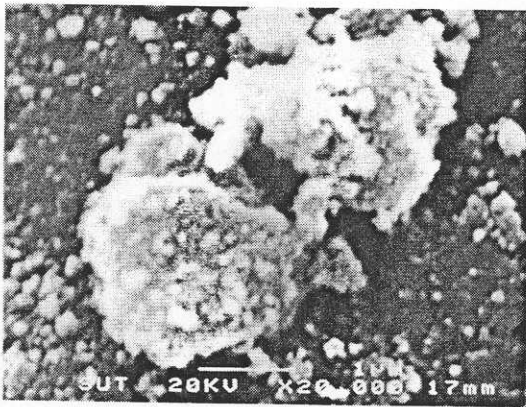


(c)

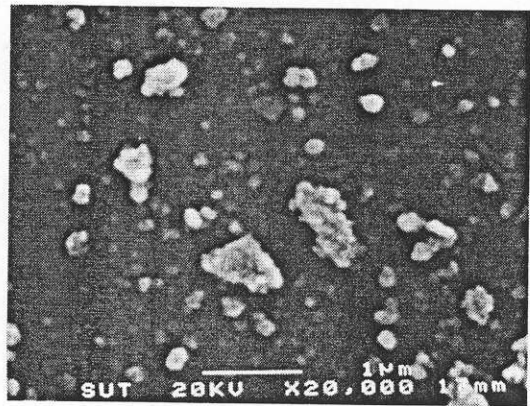
รูปที่ 3.10 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบซิลิกา ด้วยสารละลายของคลัสเตอร์ [PPh₄]₄[Pd₁₃Ni₁₃(CO)₃₄] และมีปริมาณโลหะเป็น (ก) 2.70 (ข) 7.03 และ (ค) 10.70 เปอร์เซ็นต์



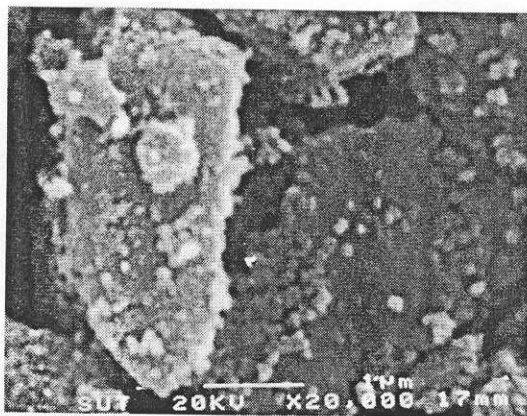
รูปที่ 3.11 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 20,000 เท่า ของตัวรองรับ SiO_2



(a)



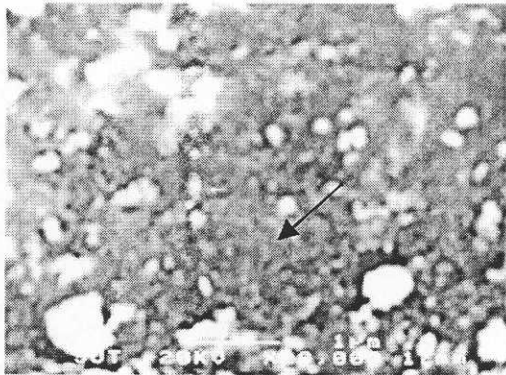
(b)



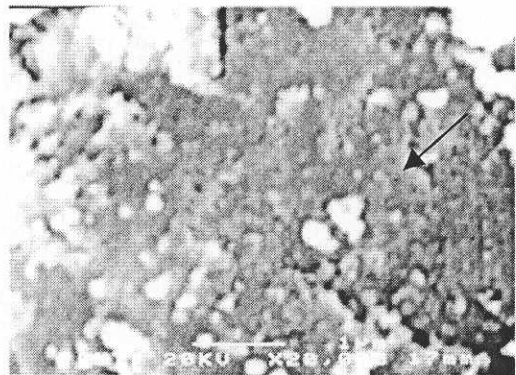
(c)

รูปที่ 3.12 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Ni/ SiO_2 ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบซิลิกา ด้วยสารละลายผสมของเกลือแพลตาเดียมและนิกเกิล และมีปริมาณโลหะเป็น (ก) 2.48 (ข) 7.46 และ (ค) 9.78 เปอร์เซ็นต์

รูปที่ 3.12 เป็นภาพถ่าย Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากคลัสเตอร์และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 และ 3 ชั่วโมง (ภาพ a และ b ตามลำดับ) ซึ่งเพิ่มกำลังขยายของการถ่ายภาพเป็น 20,000 เท่า ซึ่งทำให้มองเห็นลักษณะผิวหน้าที่ขรุขระของตัวรองรับ จากภาพทั้งสองจะเห็นอนุภาคทรงกลมเล็ก ๆ บนผิวหน้าซึ่งอาจเป็นอนุภาคของโลหะ อย่างไรก็ตามยังไม่สามารถระบุได้แน่ชัดถึงชนิดของอะตอมในอนุภาคดังกล่าว เมื่อทำการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่าทุกจุดที่ทำการวิเคราะห์ประกอบด้วยธาตุแพลลาเดียมและนิกเกิล และมีอัตราส่วนของธาตุทั้งสองใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวของโลหะที่ดี



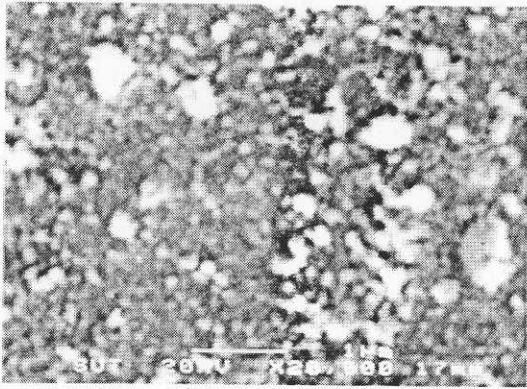
(a)



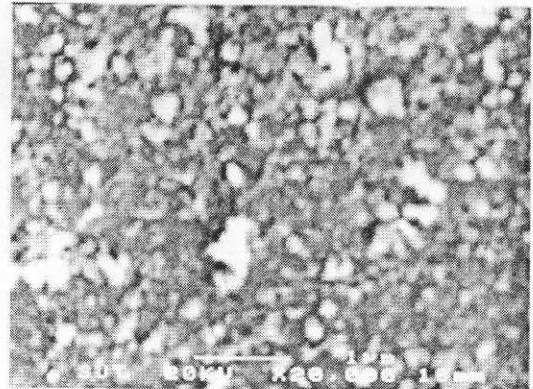
(b)

รูปที่ 3.13 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 20,000 เท่า ของ Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบคลัสเตอร์ [PPh₄]₄[Pd₁₃Ni₁₃(CO)₃₄] บนซิลิกาและแคลไซน์ที่ 500°C (a) แคลไซน์ 2 ชั่วโมง (b) แคลไซน์ 3 ชั่วโมง

เมื่อเปรียบเทียบลักษณะผิวหน้าของ Pd-Ni/SiO₂ กับรูปที่ 3.14 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบสารละลายผสมระหว่าง Pd(OAc)₂ และ Ni(OAc)₂ บนซิลิกาและแคลไซน์ที่ 500°C และแคลไซน์ 2 และ 3 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากเกลือของโลหะเห็นลักษณะอนุภาคเล็ก ๆ ของโลหะได้ชัดเจนกว่า และอนุภาคที่อยู่บนผิวหน้ามีความหลากหลายของขนาดมากกว่า

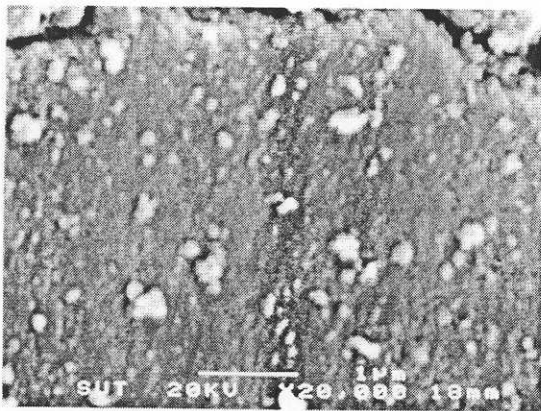


(a)

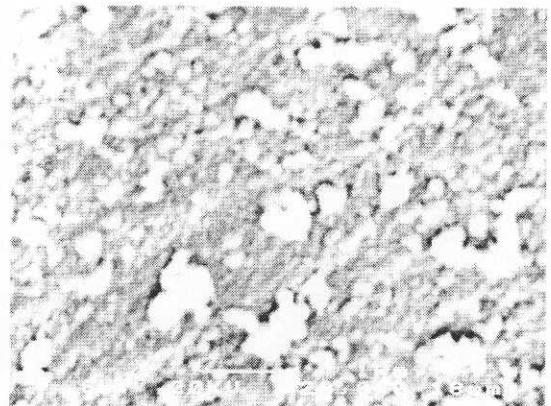


(b)

รูปที่ 3.14 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 20,000 เท่า ของ Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากการจุ่มเคลือบสารละลายผสมระหว่าง Pd(OAc)₂ และ Ni(OAc)₂ บนซิลิกา และแคลไซน์ที่ 500°C (a) แคลไซน์ 2 ชั่วโมง (b) แคลไซน์ 3 ชั่วโมง



(a)



(b)

รูปที่ 3.15 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 20,000 เท่า (a) Pd/SiO₂ ที่เตรียมจาก Pd(OAc)₂ และแคลไซน์ที่ 500°C (b) Ni/SiO₂ ที่เตรียมจาก Ni(OAc)₂ และแคลไซน์ที่ 500°C

3.3.3 ผลจากการศึกษาด้วยเทคนิค Temperature-Programmed Reduction (TPR) และ Temperature-Programmed Desorption (TPD)

การศึกษาด้วยเทคนิค TPR และ TPD นั้น ทำต่อเนื่องกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 20 มิลลิกรัมมาศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหลังจากการเกิดรีดักชันในบรรยากาศของไฮโดรเจนเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอย่างคงที่ และศึกษาการหลุดออกของไฮโดรเจนระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิอย่างคงที่ตามลำดับ

ผลการศึกษาด้วยเทคนิค TPR หลังจากการเพิ่มอุณหภูมิในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน พบว่าน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงที่ตำแหน่งต่าง ๆ กัน ซึ่งจากกราฟของ TG นั้นไม่สามารถเห็นการ

เปลี่ยนแปลงได้ชัดเจนนัก จึงต้องพล็อตกราฟอนุพันธ์ของ TG (Derivative TG) เพื่อให้เห็นตำแหน่งอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงชัดเจน ช่วงอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงและตำแหน่งที่อุณหภูมิลดลงมากที่สุดแสดงไว้ในตารางที่ 3.2 จากตารางจะเห็นว่าใน Pd/SiO₂ มีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักที่อุณหภูมิต่ำที่ต่ำกว่าซึ่งอาจเกิดจากการสูญเสียความชื้นพร้อม ๆ กับการเกิดรีดักชัน ในขณะที่ Ni/SiO₂ เกิดรีดักชันได้ยากกว่า กล่าวคือต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า

สำหรับ Pd-Ni/SiO₂ ที่เตรียมจากคลัสเตอร์มีพิกอุณหภูมิของการเกิดรีดักชันสูงกว่า Pd/SiO₂ แต่ต่ำกว่า Ni/SiO₂ มาก ซึ่งน่าจะเป็นหลักฐานที่แสดงว่าอนุภาคโลหะบนตัวรองรับมีแพลตฟอร์มอยู่ติดกับนิกเกิล เนื่องจากแพลตฟอร์มถูกรีดิวซ์ก่อนนิกเกิล ดังนั้นหลังการรีดิวซ์ แพลตฟอร์มจะเป็นตำแหน่งสำหรับให้ไฮโดรเจนดูดซับแบบแตกตัว (Dissociate adsorption) หลังจากนั้นไฮโดรเจนที่ดูดซับบนแพลตฟอร์มจะเคลื่อนไปยังผิวหน้าของนิกเกิลออกไซด์ทำให้นิกเกิลออกไซด์ถูกรีดิวซ์ไปเป็นนิกเกิลได้ง่ายขึ้น ในทางตรงกันข้ามถ้าแพลตฟอร์มและนิกเกิลแยกกันอยู่บนผิวหน้าของตัวรองรับซิลิกา อุณหภูมิของการเกิดรีดักชัน จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงจาก Pd/SiO₂ และ Ni/SiO₂

ตารางที่ 3.2 ผลจากการศึกษาช่วงอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาจากปฏิกิริยารีดักชัน ด้วยเทคนิค TPR

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ช่วงอุณหภูมิที่น้ำหนักลด (°C)	พิกอุณหภูมิที่น้ำหนักลด (°C)
Pd/SiO ₂	30-80	43
Ni/SiO ₂	30-80 และ 275-350	43 และ 307
Pd-Ni/SiO ₂ เตรียมจากคลัสเตอร์	30-160	52 และ 103

สำหรับการศึกษาการหลุดออก หรือเทคนิค TPD นั้น ไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักได้ชัดเจนนัก เนื่องจากปริมาณตัวอย่างที่ใช้มีเพียงประมาณ 20 มิลลิกรัม และมีโลหะอยู่น้อยกว่า 10 เปอร์เซ็นต์ ทำให้ปริมาณของไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับบนโลหะมีปริมาณน้อยและไม่สามารถสังเกตเห็นได้ชัด เนื่องจากไฮโดรเจนมีมวลอะตอมต่ำ

บทที่ 4

สรุปและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุป

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมของคัลสเตรอร์ $[PPh_4][Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$ ได้ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนจากถังก๊าซ และนำสารละลายของคัลสเตรอร์มาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา PdNi/SiO₂ โดยวิธีจุ่มเคลือบ จากการศึกษพบว่าคัลสเตรอร์ที่ใช้ อาจมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเนื่องจากอัตราส่วนของ Pd:Ni หลังจากการแคลไซน์แล้วไม่เท่ากับ 1 ซึ่งอาจเกิดจากการแทนที่ในโครงสร้างของอะตอมแพลลาเดียมด้วยนิกเกิล หรือการสลายตัวของคัลสเตรอร์ระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคัลสเตรอร์เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายของเกลือแพลลาเดียมและนิกเกิลที่มีปริมาณโลหะเท่ากัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคัลสเตรอร์มีสมบัติที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายของเกลือ กล่าวคือจากเทคนิค BET พบว่ามีพื้นที่ผิวสูงกว่า จากเทคนิค XRD และ SEM พบว่าอนุภาคของโลหะมีขนาดเล็กกว่าและแสดงว่ามีการกระจายตัวของอนุภาคดีกว่า ซึ่งเป็นสมบัติที่ชี้ให้เห็นแนวโน้มของการมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่า ส่วนการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิทำให้เกิดซินเทอริงในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองกรณี แสดงว่าการจับตัวของโลหะบนตัวรองรับมีความแข็งแรงไม่ต่างกันมากนักเพราะมันยังสามารถเคลื่อนที่ไปบนตัวรองรับได้ และการศึกษาปฏิกิริยารีดักชันด้วยเทคนิค TPR พบว่า อาจมีการจับตัวของนิกเกิลกับแพลลาเดียมทำให้ การรีดิวซ์ของนิกเกิลเกิดขึ้นได้ง่ายขึ้น

4.2 ข้อเสนอแนะ

สิ่งที่ควรจะศึกษาเพิ่มเติมจากงานวิจัยนี้ได้แก่

1. การศึกษาอันตรกิริยาระหว่างคัลสเตรอร์กับตัวรองรับซิลิกา ทั้งก่อนและหลังการจุ่มเคลือบ และอันตรกิริยาระหว่าง Pd และ Ni ซึ่งอาจจะต้องใช้เทคนิคขั้นสูง เช่น Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)
2. การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของคัลสเตรอร์ระหว่างการจุ่มเคลือบ โดยมีการจับ $Ni(CO)_4$ ที่อาจเกิดขึ้นจากการสลายตัวของคัลสเตรอร์ $[PPh_4][Pd_{13}Ni_{13}(CO)_{34}]$
3. การศึกษาปฏิกิริยารีดักชันซึ่งเป็นการเปลี่ยนออกไซด์ของโลหะให้เป็นโลหะ จากการศึกษาโดยใช้เครื่อง TGA ซึ่งใช้ปริมาณตัวอย่างน้อย (ประมาณ 20 มิลลิกรัม) ทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลงไม่ชัดเจน ดังนั้นควรยืนยันผลการทดลองด้วยเครื่องมืออื่น ๆ

4. การศึกษาการหลุดออกของไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาด้วยเครื่อง TGA ไม่สามารถบอกความแตกต่างของปริมาณพื้นที่ผิวของโลหะได้ เนื่องจากตัวอย่างที่ใช้กับเครื่อง TGA มีปริมาณน้อย และไฮโดรเจนมีมวลอะตอมต่ำ ดังนั้นควรศึกษาการหลุดออกของไฮโดรเจนด้วยเครื่องมืออื่น ๆ เช่น การวัดปริมาณไฮโดรเจนโดยใช้ Gas Chromatography
5. การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ เพื่อทดสอบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากคลัสเตอร์มีสมบัติที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายเกลือของโลหะ

เอกสารอ้างอิง

1. Farrauto, R. J. and Bartholomew, C. H. (1997). Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. Chapman & Hall:Great Britain.
2. Satterfield, C. N. (1991) Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. Second Edition. McGrawhill, Inc.:USA.
3. Thimmappa, B. H. S. (1995). Low Valent Metal Clusters- An Overview, Coordination Chemistry Reviews., 143, 1-34.
4. Shriver, D. F., Atkins, P., and Langford, C. H. (1994). Inorganic Chemistry. 2nd Ed. W.H.Freeman and Company.
5. Wittayakun, J. (2001). General Comment of Cluster Chemistry and Palladium Containing Metal Clusters, Suranaree J. Sci. Technol. 8(4), 219-227.
6. Ichikawa, M. (2000). "Ship-in-Bottle" Catalyst Technology Novel Templating Fabrication of Platinum Group Metals Nanoparticles and Wires in Micro/Mesopores. Platinum Metals Reviews. 44: 3-14.
7. (a) Gates, B. C. (2000). Clusters in Cages, Clusters and Colloids: from Theory to Applications. VCH Publishers, Inc.:USA., (b) Zhao, A., Gates, B. C. (1996). Hexairidium Clusters Supported on γ -Al₂O₃: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity for Toluene Hydrogenation, J. Am. Chem. Soc. , 118, 2458-2469.
8. Twigg, M. V. (Editor), Catalyst Handbook, Second Edition, Manson Publishing Ltd.:England.
9. (a) Jacobsen, C. J. H.; Dahl, S.; Clausen, B. S.; Bahn, S.; Logadottir, A.; Norskov, J. K. (2001), Catalyst Design by Interpolation in the Periodic Table: Bimetallic Ammonia Synthesis Catalysts, J. Am. Chem. Soc., 123(34); 8404-8405. (b) Raithby, P. R. (1998). The Build-Up of Bimetallic Transition Metal Clusters. Platinum Metals Reviews. 42: 146-157.
10. Batista, J., Pintar, A., Mandrino, D., Jenko, M., and Martin, V. (2001). XPS and TPR Examinations of γ -Alumina-Supported Pd-Cu Catalysts. Applied Catalysis A: General. 206: 113-124.
11. Konopny, L. W., Juan, A., Damiani, D. E., (1998) Preparation and characterization of γ -Al₂O₃-supported Pd-Mo catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 15, 115-127.
12. Argentiore, P. C. L., Figoli, N. S., (1997). Pd-W and Pd-Co Bimetallic Catalysts' Sulfur Resistance for Selective Hydrogenation, Ind. Eng. Chcm. Res., 36, 2543-2546.

13. Harikumar, K. R., Ghosh, S., Rao, C. N. R., (1997). X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigations of Cu-Ni, Au-Ag, Ni-Pd, and Cu-Pd Bimetallic Clusters, *J. Phys. Chem. A*, 101, 536-540.
14. Tran, N. T., Kawano, M., Powell, D. R., Dahl, L. F. (2000). High-Nuclearity $[\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]^{4+}$ Containing a 26-Atom $\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}$ Core with an Unprecedented Five-Layer Close-Packed Triangular Stacking Geometry: Possible Substitutional Pd/Ni Crystal Disorder at Specific Intralayer Nickel Sites. *J. Chem Soc., Dalton Trans.* 4318-4144.
15. Wittayakun, J., (2000), Synthesis and Characterization of Homometallic/Heterometallic Palladium Carbonyl Phosphine Clusters Generated via Reactions of a High-Nuclearity Palladium-Nickel Cluster Precursor with Trialkylphosphines, *Ph.D. Thesis*, Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison, USA.
16. Feeley, J. S. and Sachtler, W. M. H. (1991). Mechanisms of the Formation of PdNi_x in the Cages of NaY. *J. Catal.* 131: 573-581.
17. Feeley, J. S., Stakheev, A. Y., Cavalcanti, F. A. P. and Sachtler, W. M. H. (1992). CO Hydrogenation over PdNi_x Alloys Encaged in NaY Zeolite. *J. Catal.* 136: 182-196.
18. Wan, B. S., Liao, S., Xu, Y. and Yu, D. (1998). Polymer-Supported Palladium-Nickel Bimetallic Catalyst for the Regioselective Hydroesterification of Styrene, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 136: 263-268.
19. Longoni, G., Chini, P., and Cavalieri, A., (1976). Carbonylnickelates 1. Synthesis and Chemical Characterization of the $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$ and $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ Dianions, *Inorg. Chem.*, 15 (12), 3025.

JATUPORN WITTAYAKUN**นายจตุพร วิทยาคุณ**

School of Chemistry, Institute of Science, Suranaree University of Technology

111 University Ave., Muang District, Nakhon Ratchasima 30000 Thailand

Phone: (office) 66-44-224-256, (home) 66-44-225-685 Fax: (office) 66-44-224-185

Email: jatuporn@ccs.sut.ac.th; jatuporn00@hotmail.com

EDUCATION

- 2000 Ph. D. Inorganic Chemistry, University of Wisconsin, Madison, USA
Thesis title: "Synthesis and Characterization of Homometallic/
Heterometallic Palladium Carbonyl Phosphine Clusters Generated via Reactions
of a High-Nuclearity Palladium-Nickel Cluster Precursor
with Trialkylphosphines"
Advisor: Professor Lawrence F. Dahl
- 1995 M. S. Chemistry, Colorado School of Mines, USA
Thesis title: "Feasibility of On-Board Catalytic Decomposition of
Ethanol for Cold-Start Assistance"
Advisor: Professor Scott W. Cowley
- 1991 B. Sc. Chemistry (Honors), Khon Kaen University, Thailand

EXPERIENCE

- 2000- Lecturer, School of Chemistry, Institute of Science,
Suranaree University of Technology, Thailand
- 2000- Guest lecturer, Department of Chemical Engineering,
Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Thailand
- 1998 - 2000 Research Assistance, Department of Chemistry
University of Wisconsin-Madison, USA
Advisor: Professor Lawrence F. Dahl

SPECIALTIES**Technical:**

Heterogeneous catalysis: catalyst preparation by impregnation and ion exchange; catalyst characterization by powder X-ray diffraction, thermal methods, BET surface area analyzers, X-ray fluorescence; catalyst testing by tubular flow reactor and gas chromatography

Manipulation of air-sensitive materials via Schlenk-line and inert atmospheres glove box techniques, structural elucidation by multinuclear NMR, IR, and x-ray crystallography

Transition metal cluster synthesis and characterization

Teaching:

Graduate level: Catalysis, Advanced Inorganic Chemistry, Selected Topic in Inorganic Chemistry (Cluster Chemistry and Use of Clusters for Catalyst Precursors)

Undergraduate Level: General Chemistry, General Chemistry Laboratory, Analytical Chemistry Laboratory, Organic Chemistry Laboratory.

RESEARCH INTERESTS

1. Preparation and characterization of heterogeneous catalysts by use of transition metal clusters as precursors
2. Preparation and utilization of porous material as sorbent and catalyst support

AWARDS

- | | |
|-------------|---|
| 1987 - 1991 | Scholarship from Thai Government for B.Sc. study in pure science under Project "The Development and Promotion of Science and Technology Talent" |
| 1992 - 1998 | Scholarship from Thai Government for M.S. and Ph.D. study in chemistry in the United States. |

PUBLICATIONS AND PAPERS PRESENTATIONS

1. Wittayakun, J.*, Watcharasiribanlue, S., Grisdanurak, N., Mahachanon, K., Removal of Sulfur Dioxide from Flue Gas by Copper Supported on Activated Carbon, *Engineering Journal*, Chiang Mai University, Thailand, 2001, March, 9-14.
2. Wittayakun, J., General Comment of Cluster Chemistry and Palladium Containing Metal Clusters, to be published in *Suranaree J. Sci. Technol.*, Suranaree University of Technology, 8(4), 2001 (accepted and revised).
3. Synthesis and Characterization of Homometallic/Heterometallic Palladium Carbonyl Phosphine Clusters Generated via Reactions of a High-Nuclearity Palladium-Nickel Cluster Precursor with Trialkylphosphines, Wittayakun, J., *Ph.D. Thesis*, University of Wisconsin-Madison, USA, 2000.
4. Wittayakun, J.; Powell, D. R.; Dahl, L. F., "Synthesis and Characterization of Homometallic/Heterometallic Carbonyl Phosphine Clusters from Reactions of a Palladium-Nickel Cluster Precursor with Trialkylphosphine." *Contemporary Inorganic Chemistry Conference*, Texas, USA, 2000.
5. Wittayakun, J.; Tran, N. T.; Powell, D. R.; Dahl, L. F., "Synthesis and Characterization of High-Nuclearity Carbonyl Phosphine Clusters Containing Palladium from Reactions of $[\text{Pd}_{13}\text{Ni}_{13}(\text{CO})_{34}]^{4+}$ with Triethylphosphine." *American Chemical Society Conference*, Illinois, USA, 1999.
6. Wittayakun, J.; Cowley, S.W.; Grisdanurak, N., "Ethanol Decomposition over Lanthana-modified Platinum Catalysts." *The Journal of Science*, Khon Kaen University, 1997, 25(1) Col. 2, 124-133.
7. Grisdanurak, N.; Wirojanagud, W.; and Wittayaun, J. "Natural Gas Release From a Containment : A Basic Approach." *KKU Engineering Journal* 1997, 2(25), 97-104.
8. Wittayakun, J., "Nobel Fullerene." *The Journal of Science*, Khon Kaen University, 1997, 25 (1), 34-43.
9. Kito, T.; Wittayakun, J.; Pacus, D.; Selim, S.; and Cowley, S. W., "The Catalytic Dissociation and Dehydration of Ethanol for On-Board Cold-Start Assistance." *Proceedings of the XI International Alcohol Fuels Symposium*, Johannesburg, South Africa, 1996.
10. Feasibility of On-Board Catalytic Decomposition of Ethanol for Cold Start Assistance, Wittayakun, J., *Master Thesis*, Colorado School of Mines, USA 1995.

NURAK GRISDANURAK**นายอนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์**

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University

Khon Kaen, Thailand, 40002. Tel: 66-9-7101270, Email: c167414@yahoo.com

POSITION : Assistant Professor

EDUCATION :

1988	B. Eng .(Honor, Chemical Engineering) King Mongkut's Institute of Technology Thonburi, Thailand
1996	Ph.D. (Chemical and Petroleum Refining Engineering) Colorado School of Mines, USA
2000-2001	Advanced Chemistry and Chemical Engineering Certificate Tokyo Institute of Technology

EXPERIENCE:

1988-1997	Lecturer, Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering, Khon Kaen University
1997-Present	Assistant Professor, Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering, Khon Kaen University

RESEARCH INTEREST/SPECIALTY:

Catalysis, Synthesis and utilization of sorbents, Dispersion Model,
Clean Technology, Waste Utilization

PUBLICATIONS

1. Wittayakun. J.; Cowley, S.W.; and Grisdanurak, N. Ethanol Decomposition over Lanthana modified Platinum Catalysts, *The Journal of Science, KhonKaen University* No.25 Vol.2 1997 (124-133).

2. Grisdanurak, N.; Wirojanagud, W.; and Wittayakun, J. Natural Gas Release From a Containment, *A Basic Approach KKU Engineering Journal* No.25 Vol.2 **1997** (97-104).
3. Grisdanurak, N.; Rojanawijit, W.; and Suksamai, W. Alternative Diesel Fuel from the Conversion of Palm Oil, *Regional Symposium of Chemical Engineering*, Manila, Phillippines 13-17 October **1998**.
4. Prasertdam, P.; Grisdanurak, N.; Yuangsawadikul, W. Coke Formation over Pt-Sn/Al₂O₃ in C₃,C₅,C₈ Alkane Dehydrogenation, *Chemical Engineering Journal* No.3 Vol.77 **2000** (215-219).
5. Grisdanurak, N.; Sunptech, B.; Heagrasmee, S.; Tarjaroen, C.; Lapjaroenongsa, T.; Aponyavisit, S.; Saepraseartsit, P. High Surface Sorbent from Steam Activation of Palm Shells, *Regional Symposium of Chemical Engineering*, Hat-Yai, Thailand 22-24 November **1999**.
6. Grisdanurak, N.; Prasertdam, P.; Neramittakapong, A. Effect of Lanthana on SiO₂-supported Pd Catalysts over Catalytic Conversion Ethanol to Syngas, *2nd Asia-Pacific Congress on Catalysis*, Sydney, Australia. January 31- February 3, **2000**.
7. Grisdanurak, N.; Seong-Ick, K.; Aida, T.; Niiyama, H., Removal of Extremely Low Concentration of Ethylene from a Confined Storage by Mordenite and Dealuminated Mordenite, *Preceeding of Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry*, Nakhon Ratchasima, Thailand. 9 – 10 November **2001**.
8. Wittayakun, J.; Watcharasiribanlue, S.; Grisdanurak, N.; Mahachanon, K.; Removal of Sulfur Dioxide from Flue Gas by Copper Supported on Activated Carbon, to be published in *Engineering Journal*, Chiang Mai University, Thailand, for March **2002** issue.