

### Abstract

Cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) nanoparticles were prepared by three different types of emulsion such as reversed micelle (RM), emulsion liquid membrane (ELM), and colloidal emulsion aphrons (CEAs). Ammonium cerium nitrate and polyoxyethylene-4-laurylether (PE4LE) were used as cerium and surfactant source in this study. The precursor was calcined at  $500^\circ\text{C}$  to obtain  $\text{CeO}_2$ . The effect of preparation method on the average particle size, surface area, percent yield and the morphology of the prepared powders were investigated. The obtained powders were highly crystalline, nearly spherical shape. The average particle size and the specific surface area of the powders from the three methods were in the range of 4-10 nm and  $5.32\text{-}145.73\text{ m}^2/\text{g}$ , respectively. The  $\text{CeO}_2$  powders synthesized by CEAs were the smallest average particle size, the highest surface area, and yield, therefore this method was selected to produce nano-sized  $\text{CeO}_2$  in the next experiment. Then, the effects of cerium source, surfactant type, calcination temperature, and water content on the particles synthesized by using CEAs were investigated. The synthesized sample was characterized by XRD, BET, TGA, and TEM. It was found that all cerium sources and surfactants produced crystalline  $\text{CeO}_2$  nanoparticles after being calcined at  $400^\circ\text{C}$ . The average particle size and specific surface area were in the range of 5-7 nm and  $138.8\text{ - }154.8\text{ m}^2/\text{g}$ , respectively. The surface tension of cerium solution showed influenced on the particle size. Comparison of three different nonionic surfactants, it was found that the average particle size decreased with increasing hydrocarbon (hydrophobic group) chain length of surfactant. When ionic surfactant was used the average particle size of  $\text{CeO}_2$  was smaller than nonionic surfactant. Increasing calcination temperature increased crystallinity and growth of particle size but decreased the specific surface area. Moreover, increasing water content decreased the final particle of  $\text{CeO}_2$ .

In the study of methane steam reforming on synthesized  $\text{CeO}_2$  was studied. It was found that the conversion of  $\text{CH}_4$  was 18.6%. The quantity of carbon deposited on the  $\text{CeO}_2$  surface was 0.05 mmol/g. In the final experiment, improvements of stability and activity toward methane steam reforming of  $\text{CeO}_2$  by loaded Ni on  $\text{CeO}_2$  was examined with three different procedures: (I) impregnated  $\text{CeO}_2$  (from CEAs preparation) into  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  solution (10 wt.% Ni), (II) impregnated  $\text{CeO}_2$  (from CEAs preparation) into colloidal emulsion aphrons of Ni, and (III) added an external water phase containing

cerium solution and nickel solution into CEAs preparation. It was found that Ni/CeO<sub>2</sub> prepared by method II showed high hydrogen consumption and methane conversion, therefore this method was considered suitable for catalyst preparation. The synthesized catalysts were tested in the methane steam reforming at 900°C and the performances were compared. At steady state, it was found that the conversion of CH<sub>4</sub> of CeO<sub>2</sub> and Ni/CeO<sub>2</sub> were 18.9 and 71.3 %, respectively. The quantities of carbon deposited on the CeO<sub>2</sub> and Ni/CeO<sub>2</sub> surface was 0 and 0.14 mmol/g, respectively. The results showed that the great advantage of Ni on CeO<sub>2</sub> based supports demonstrate higher reforming reactivity and also the higher stability due to their excellent resistance toward carbon formation at high temperature compared with pure CeO<sub>2</sub>. These benefits were related to the high oxygen storage capacity (OSC) of high surface area CeO<sub>2</sub> support.

Keywords : Ceria / Reversed Micelle / Emulsion Liquid Membrane / Reforming  
Colloidal Emulsion Aphrons / Nanoparticle

## บทคัดย่อ

การเตรียมซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตรทำได้โดยเตรียมด้วยวิธีอิมัลชันที่แตกต่างกัน 3 วิธี คือ reversed micelle (RM), emulsion liquid membrane (ELM), และ colloidal emulsion aphrons (CEAs) โดยใช้แอมโมเนียมซีเรียมไนเตรตเป็นแหล่งซีเรียม ส่วนโพลิออกซิเอทิลีนลอริลอีเธอร์ใช้เป็นสารลดแรงตึงผิว จากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิ 500°C เพื่อให้ได้เป็นอนุภาคซีเรียมออกไซด์ ในส่วนนี้จะศึกษาผลของวิธีในการเตรียมที่ต่างกันต่อขนาดของอนุภาค ปริมาณพื้นที่ผิว ผลได้ (yield) และลักษณะของซีเรียมออกไซด์ จากผลการวิเคราะห์พบว่าอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากทั้งสามวิธีให้อนุภาคที่มีความเป็นผลึกสูงรูปร่างคล้ายทรงกลม โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 4-10 นาโนเมตร และปริมาณพื้นที่ผิว 5.32-145.73 m<sup>2</sup>/g ซึ่งซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธี CEAs นั้นให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเล็กที่สุด ให้ปริมาณพื้นที่ผิวและมีผลได้มากที่สุด ดังนั้นจึงเลือกวิธีการสังเคราะห์แบบ CEAs เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ให้ได้ขนาดนาโนเมตรในขั้นตอนต่อไป

ในส่วนที่สองนี้จะทำการเตรียมซีเรียมออกไซด์โดยวิธี CEAs ซึ่งได้ศึกษาผลของแหล่งซีเรียมที่ใช้ ชนิดของสารลดแรงตึงผิว อุณหภูมิในการเผาและปริมาณน้ำ ที่มีต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ยและปริมาณพื้นที่ผิว โดยอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นจะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้ XRD, BET, TGA และ TEM จากการวิเคราะห์พบว่าซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมจากทุกแหล่งซีเรียมและสารลดแรงตึงผิวจะให้ซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตรที่มีความเป็นผลึกสูงหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 400°C ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5-7 นาโนเมตรและมีปริมาณพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 138.8 - 154.8 m<sup>2</sup>/g นอกจากนี้ยังพบว่าแรงตึงผิวมีผลต่อขนาดอนุภาคโดย ถ้าแหล่งซีเรียมที่มีแรงตึงผิวมากขนาดอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่ได้ก็จะมีย่านใหญ่ เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุที่ต่างกัน พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์จะลดลงเมื่อความยาวของสายไฮโดรคาร์บอนยาวขึ้น แต่เมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุก็พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้จะมีขนาดเล็กกว่าเมื่อเทียบกับสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเป็นการเพิ่มความเป็นผลึกและขนาดให้กับอนุภาคแต่จะทำให้ปริมาณพื้นที่ผิวลดลง สำหรับการเพิ่มปริมาณน้ำในการทดลองจะทำให้ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นด้วย ซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปทดสอบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการปฏิรูปมีเทนด้วยน้ำ ผลการทดลองพบว่าให้ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนเท่ากับ 18.6% และมีปริมาณคาร์บอนเกาะอยู่บนผิวซีเรียมออกไซด์ 0.05 mmol/g

ส่วนสุดท้ายได้ทำการพัฒนาและปรับปรุงความมีเสถียรภาพและความสามารถในการทำปฏิกิริยาในกระบวนการปฏิรูปมีเทนด้วยน้ำของซีเรียมออกไซด์โดยการเติม निकิลซึ่งเป็นโลหะที่ว่องไวบนผิวซีเรียมออกไซด์ ซึ่งได้ทำการศึกษาการเตรียม Ni/CeO<sub>2</sub> ด้วยวิธีที่แตกต่างกันดังนี้ (1) จุ่มซีเรียม

ออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธี CEAs ลงในสารละลาย  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (2) จุ่มซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธี CEAs ลงใน colloidal emulsion aphrons ของนิเกิล และ (3) เติมวัฏภาคภายนอกซึ่งประกอบด้วย สารละลายซีเรียมและสารละลายนิเกิลลงในขั้นตอนการเตรียมแบบ CEAs จากผลการทดลองพบว่า  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  ที่เตรียมได้จากวิธีที่ (2) ได้แสดงให้เห็นปริมาณการใช้ไฮโดรเจนและคอนเวอร์ชันมากที่สุด ในการเข้าทำปฏิกิริยากระบวนการปฏิรูปมีเทนด้วยน้ำ ดังนั้นจึงเลือกใช้วิธีที่ (2) ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา สุดท้ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมดจะถูกนำไปทดสอบด้วยปฏิกิริยาปฏิรูปมีเทนด้วยน้ำที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  โดยพบว่าค่ามีเทนคอนเวอร์ชันของ  $\text{CeO}_2$  และ  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  คือ 18.9 และ 71.3 ตามลำดับ และปริมาณคาร์บอนบนผิวตัวรองรับของ  $\text{CeO}_2$  และ  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  คือ 0 และ 0.14 mmol/g ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าข้อดีของการเติมนิกเกิลลงบนซีเรียมออกไซด์ซึ่งเป็นตัวรองรับนั้น ทำให้ผลของการปฏิรูปมีเทนด้วยน้ำที่สูงขึ้นมากกว่าการใช้ตัวรองรับซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว

คำสำคัญ : ซีเรีย / รีเวอร์สไมเซลล์ / อิมัลชันลิควิดเมมเบรน / คอลลอยด์อิมัลชันแอฟรอน /  
อนุภาคนาโนเมตร / ปฏิกิริยาปฏิรูป