APPENDIX G

PRESENTATION

Characterization of $NiAl_2O_4$ spinel from one pot process

Panitat Hasin, Bussarin Ksapabutr, Apirat Laobuthee and Nattamon Koonsaeng

The abstract of 5th National Symposium on Graduate Research
Kasetsart University, Bangkok, Thailand, 10-11 October 2005.

การวิเคราะห์คุณลักษณะของนิกเกิลอลูมิเนตสปิเนลที่เตรียมได้จากกระบวนการขั้นตอนเดียว

CHARACTERIZATION OF $NiAl_2O_4$ SPINEL FROM ONE POT PROCESS

ปณิฑัต หาสิน[1], บุศรินทร์ เฆษะปะบุตร[2], อภิรัตน์ เลาห์บุตรี[3], นัทธมน คูณแสง[1]

Panitat Hasin[1], Bussarin Ksapabutr[2], Apirat Laobuthee[3], Nattamon Koonsaeng[1]

[1]Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, THAILAND

[2]Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus, Nakorn Pathom 73000, THAILAND

[3]Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok 10900, THAILAND

บทคัดย่อ: ผงนิกเกิลอลูมิเนตสปิเนลสามารถเตรียมได้จากการเผานิกเกิลอลูมิเนตสปิเนลพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมขึ้นจากกระบวนการขั้นตอนเดียว พบว่าถ้าเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ จะเกิดสารละลายของแข็งระหว่าง NiO-$NiAl_2O_4$ ขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม สารละลายของแข็งจะเปลี่ยนรูปไปเป็นสารประกอบสปิเนลที่บริสุทธ์หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งยืนยันได้จากเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชั่น ดังนั้นการเปลี่ยนรูปจากสารละลายของแข็งไปเป็น สปิเนลที่มีความบริสุทธ์นั้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการเผา นอกจากนี้ได้ตรวจสอบรูปร่างและลักษณะพื้นผิวของผงนิกเกิลอลูมิเนตสปิเนลด้วยเทคนิคสแกนนิงอิเลกตรอนไมโครสโคปี

Abstract: Nickel aluminate spinel powder can be prepared by pyrolyzing nickel aluminate spinel precursor, which synthesized via one pot process. It was found that the precursor pyrolyzed at 800°C for 5 h in air produced a NiO-$NiAl_2O_4$ solid solution. In addition, pure nickel aluminate spinel obtained at 1000°C for 5 h was confirmed by XRD. Therefore, transformation of the solid solution to pure spinel is a function of pyrolysis temperature. The powder morphology was briefly examined using scanning electron microscopy.

References:

(1) Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J.E. Sueiras, J. Chem. Educ. 79 (2002) 489.

(2) H. Jin, T. Okamoto, M. Ishida, J. Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 126.

(3) S. Wongkasemjit, A. Laobuthee, J. Metals, Materials and Minerals. 10(2001) 13.

Keywords: Nickel aluminate, Spinel, One Pot Process, Pyrolyzing

Preparation of nickel aluminate spinel from aluminium hydroxide and nickel nitrate

Panitat Hasin, Bussarin Ksapabutr, Apirat Laobuthee and Nattamon Koonsaeng

The abstract of 31st Congress on Science and Technology of Thailand (STT 2005)
Technopolis, Suranaree University of Technology, Nakhon Rachasima, Thailand
18-20 October 2005

การเตรียมสารประกอบนิกเกิลอลูมิเนตสปิเนลจากอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และนิกเกิลไนเตรต

PREPARATION OF NICKEL ALUMINATE SPINEL FROM ALUMINIUM HYDROXIDE AND NICKEL NITRATE

ปณิฑัต หาสิน[1], บุศรินทร์ เฆษะปะบุตร[2], อภิรัตน์ เลาห์บุตรี[3], นัทธมน คูณแสง[1]

Panitat Hasin[1], Bussarin Ksapabutr[2], Apirat Laobuthee[3], Nattamon Koonsaeng[1]

[1]Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, THAILAND

[2]Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus, Nakorn Pathom 73000, THAILAND

[3]Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok 10900, THAILAND

บทคัดย่อ: นิกเกิลอลูมิเนตสปิเนลเตรียมได้จากอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และนิกเกิลไนเตรตโดยสังเคราะห์นิกเกิลอลูมิเนตสปิเนลพรีเคอร์เซอร์ด้วยวิธี OOPS ผลการตรวจวิเคราะห์นิกเกิลอลูมิเนตสปิเนลพรีเคอร์เซอร์ที่ได้จากเทคนิคแมสสเปกโตรสโคปี, เทคนิคโปรตอนและคาร์บอนแมกเนติกเรโซแนนซ์ คาดว่าโครงสร้างของพรีเคอร์เซอร์เป็นสารประกอบอัลคอกไซด์ที่ประกอบด้วย TEAAl (อลูมาเทรน) 2 หมู่แต่ละหมู่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 โดยมี TEA ที่โคออร์ดิเนตกับ Ni^{2+} ไอออน เป็นสะพานเชื่อม สารนิกเกิลอลูมิเนตสปิเนลพรีเคอร์เซอร์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นนิกเกิลอลูมิเนตสปิเนลโดยการเผาที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศ นิกเกิลอลูมิเนตสปิเนลที่ได้มีพื้นที่ผิว, ปริมาตรและขนาดของรูพรุนเท่ากับ 31.08 m^2/g, 0.10 cm^3/g และ 131.37Å ตามลำดับ

Abstract: Nickel aluminate spinel was prepared from aluminium hydroxide and nickel nitrate, synthesized as nickel aluminate spinel precursor via the Oxide One Pot Synthesis (OOPS) process. On the basis of mass spectroscopy, ^{1}H- and ^{13}C-NMR, the precursor was proposed to be a trimetallic double alkoxide consisting of two four-coordinate TEAAl (alumatrane) moieties linked via a bridging TEA group that coordinates to the Ni^{2+} cation. The nickel aluminate spinel precursor was converted to

nickel aluminate spinel by pyrolyzing at 1000°C for 5 h in air. The surface area, pore volume and pore size of the resulting nickel aluminate spinel are 31.08 m^2/g, 0.10 cm^3/g and 131.37 Å, respectively.

Introduction: $NiAl_2O_4$ spinel has become ever more important, principally in used as catalysts supports since they are stable compounds with strong resistance to acids and alkalis, high melting points, and surface areas in the range of 10-100 m^2/g. Nevertheless, the ceramic materials possess a unique structure consisting of grains, grain boundaries, surfaces and pores which make them suitable for use as catalyst supports when they have a controlled microstructure. Chemical routes to ceramics offer many advantages over traditional methods, including the potential to control product homogeneity and purity, to lower processing temperatures. One of them called the "oxide one pot synthesis (OOPS)" process, is very simple and straightforward. It provides several advantages, as compared to other chemical techniques, e.g. low processing temperature, high purity and homogeneity. Additionally, this process could provide new chemical, polymer and ceramics, in one or two steps directly from mineral source. Due to the advantage as mentioned above, in this research work, $NiAl_2O_4$ is synthesized via the OOPS process. The sample was characterized by different techniques so that the preparation procedure could be optimized to obtain pure $NiAl_2O_4$.

Methodology: $NiAl_2O_4$ spinel-type oxide powder was prepared by the following procedure. Aluminium hydroxide hydrate and nickel nitrate hexahydrate were reacted with triethanolamine in ethylene glycol at 140°C for 7 h. The homogeneous product obtained was characterized by ESI-MS, ^1H- and ^{13}C-NMR. The precursor was pyrolyzed at 500°C for 5 h and held at 1000°C for 5 h. The $NiAl_2O_4$ spinel product was characterized by XRD and BET.

Results, Discussion and Conclusion: The reaction of $Al(OH)_3.xH_2O$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ and TEA was completed in 7 h with homogeneous black color solution (reaction 1). The

structure of product obtained was then confirmed by using electrospray ionization (ESI) technique. The major peak as the protonated parent ion was appeared at m/z = 554. The possible structure of product was proposed to be a trimetallic species, consisting of one TEA group per metal center.

$Al(OH)_3.xH_2O + Ni(NO_3)_2.6H_2O + TEA \longrightarrow$ nickel aluminate spinel precursor ……(1)

^{1}H-NMR result for nickel spinel precursor shows the peak positions for methylene groups adjacent to oxygen and nitrogen atoms, occurring at chemical shifts of 3.452 ppm (triplet), and 2.637 ppm (triplet), respectively. The ^{13}C-NMR spectrum consists of four different peaks. The peaks are assigned to the carbon of ethyleneoxy groups bound to Al and bridging TEA ligand. The powder diffraction pattern of the $NiAl_2O_4$ spinel obtained by calcination at 500°C for 5 h and held at 1000°C for 5 h shows the major peaks for spinel were the *hkl* reflection of 311, 400 and 440. The diffraction peaks indicates the phase purity of the $NiAl_2O_4$ spinel. The surface area, pore volume and pore size of $NiAl_2O_4$ spinel are 31.08 m^2/g, 0.10 cm^3/g and 131.37 Å, respectively.

References:

(1) Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J.E. Sueiras, J. Appl. Catal. 25 (2000) 213.

(2) E. D. Rodeghiero, J. Chisaki, E.P. Giannelis, J. Chem. Master. 9 (1997) 478.

(3) K.F. Waldner, R.M. Laine, S. Dhumrongvaraporn, S. Tayaniphan, R. Narayanan, Chem. Master. 8 (1996) 2850.

Keywords: Nickel aluminate, Spinel, Oxide One Pot Synthesis Process, Pyrolysis, Ceramics

Synthesis and characterization of $NiAl_2O_4$ spinel via sol-gel process

Panitat Hasin, Bussarin Ksapabutr, Apirat Laobuthee and Nattamon Koonsaeng

The abstract of 32nd Congress on Science and Technology of Thailand (STT 2006)
Queen Sirikit National Convention Center (QSNCC), Bangkok, Thailand
10-12 October 2006.

การเตรียมและการวิเคราะห์นิกเกิลอะลูมิเนตโดยผ่านกระบวนการโซล-เจล

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $NiAl_2O_4$ VIA SOL-GEL PROCESS

ปณิฑัต หาสิน[1], บุศรินทร์ เฆษะปะบุตร[2], อภิรัตน์ เลาห์บุตรี[3], นัทธมน คูณแสง[1]

Panitat Hasin[1], Bussarin Ksapabutr[2], Apirat Laobuthee[3], Nattamon Koonsaeng[1]

[1]Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, THAILAND

E-mail:panitat7@hotmail.com, Fax: (662)942-8900 Ext.502

[2]Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus, Nakorn Pathom 73000, THAILAND

[3]Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok 10900, THAILAND

บทคัดย่อ: ผงนิกเกิลอะลูมิเนตสปิเนลเตรียมได้จากกระบวนการโซล-เจลโดยใช้นิกเกิลอะลูมิเนตสปิเนลพรีเคอร์เซอร์เป็นสารตั้งต้นซึ่งสังเคราะห์ขึ้นโดยตรงจากปฏิกิริยาขั้นตอนเดียวของสารประกอบที่หาง่ายและราคาถูกได้แก่ อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ นิกเกิลแอซีเทต และไทรเอทาโนลามีน ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมเจลคือใช้พรีเคอร์เซอร์ระหว่าง 20.0 – 32.00 %(น้ำหนัก/ปริมาตร) ที่ค่าความเป็นกรด 7.0 และความเข้มข้น 16.0 %(น้ำหนัก/ปริมาตร) ที่ค่าความเป็นกรด 8.0 ในตัวทำละลายไอโซโพรพานอล ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อเผาเจลที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงในอากาศ ได้เฟสผสมของนิกเกิลอะลูมิเนตสปิเนลกับนิกเกิลออกไซด์ซึ่งยืนยันด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จากการตรวจหาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวตามวิธีบีอีที พบว่าลักษณะพื้นผิวของผงนิกเกิลอะลูมิเนตเป็นเนื้อเดียวกัน และมีพื้นที่ผิวแตกต่างจากผงนิกเกิลอะลูมิเนตที่เตรียมได้จากการเผาพรีเคอร์เซอร์โดยตรงเล็กน้อย

Abstract: Nickel aluminate spinel powders were prepared by a sol-gel method using nickel aluminate spinel precursor synthesized directly from the single-step reaction of inexpensive and readily available compounds: aluminium hydroxide, nickel acetate and triethanolamine. The optimal conditions for preparation of gel were 20.0 – 32.0 %(w/v) of

the precursor, at pH of 7.0 and the concentration of 16.0 %(w/v), at pH of 8.0 in iso-propanol solvent at room temperature. Heat treatment of obtained gel at 1000°C for 5 h in air produced mixed phases of nickel aluminate spinel and nickel oxide which were confirmed by X-ray diffraction technique. From SEM and BET surface area analysis, it was found that $NiAl_2O_4$ powder surface is homogenous and has slightly different surface area as compared to that directly calcined spinel precursor.

Introduction: $NiAl_2O_4$ is a well-known material most often used as industrial catalyst support, especially for reactions such as hydrogenation of aromatics and unsaturated hydrocarbons, CO_2/CH_4 reforming and reduction of functional groups. The spinel, $NiAl_2O_4$, can also act as efficient catalysts in a number of heterogeneous chemical processes, such as CO oxidation, catalytic combustion of hydrocarbons or selective oxidation and reduction of several organic molecules[1, 2]. The $NiAl_2O_4$ precursor can be prepared via a chemical reaction using inexpensive reactants synthesized directly from the metal hydroxide or metal salt. Previous study for preparation of nickel aluminate precursor, the so called one pot process, is based on the following reaction involving triethanolamine (TEA) and ethylene glycol (EG):

$$2Al(OH)_3.xH_2O + Ni(CH_3COO)_2.4H_2O + 3TEA + x\sqrt{}EG \longrightarrow \text{Spinel precursor} \quad \text{... (1)}$$

Sol-gel processing, which can be carried out under ambient conditions and is inexpensive compared to other techniques, has been extensively used for preparing amorphous and crystalline ceramics. Different sol-gel routes using different alkoxide precursors to spinel formation have been explored, and the results show that sol-gel synthesis of precursor allows pure spinel nanosized materials to be obtained. Materials can be produced in a variety of forms, such as fine powders, thin films and fiber. In addition, the sol-gel process offers the ability to change or control physical characteristics such as pore size distribution and pore volume. However, to achieve such control, it is necessary to adjust the rate of hydrolysis and condensation reactions.

In this research work we investigate the effect of such processing variables on the microstructure and properties of the ceramic products produced by hydrolysis of a spinel precursor via a sol-gel process[3, 4].

Methodology: The mixture solution of aluminium hydroxide hydrate, nickel acteate tetrahydrate and triethanolamine in ethylene glycol was heated at 140°C for 7 h. The nickel aluminate precursor obtained was used as starting material for sol-gel process. Series of alcoholic precursor solutions with concentrations of 16.0, 20.0, 24.0, 28.0 and 32.0 %(w/v) and pH values ranging from 7.0 to 11.0 were prepared by dissolving appropriate amount of precursor in ethanol, n-propanol or i-propanol and 1.0 ml of distillated water was added. Dilute HNO_3 was used to adjust pH value of alcoholic precursor solutions. The solution was mixed with a vigorous stirring at room temperature and divided each solution into two half, the first half was kept at room temperature and the second half was incubated at 60 °C in an oven. Nickel aluminate spinel powders were produced by heat treatment of resulting gel in a furnance at 1000 °C and held at the final temperature for 5 h in air. The heated products were characterized using XRD, SEM and BET.

Results, Discussion and Conclusion: Nickel aluminate spinel precursor can be used for preparing high surface nickel aluminate spinel powders via sol-gel route. The operation variables such as precursor concentrations, solvents, pH values and gelation temperatures, affected dramatically the gelation time. At room temperature, it was found that the appropriate conditions to form polymeric gel is in the solution of i-propanol with the concentration range of 20.0 – 32.0 %(w/v), at pH of 7.0 and the concentration of 16.0 %(w/v), at pH of 8.0 due to gel rapidly formed in very short gelation time. Furthermore, at 60 °C, and at pH of 7.0, gel is more likely to form in ethanol and n-propanol similar to that at pH of 8.0 in i-propanol. Additionally, decreasing pH values and precursor concentration or increasing gelation temperature lead to reduction of gelation time. The XRD patterns of the resulting products obtained by different methods are compared and

shown in Figure 1. The XRD patterns of the powders which prepared by a direct calcination of spinel precursor exhibited the single $NiAl_2O_4$ spinel phase as indicated by the major peaks at 311, 400 and 440 *hkl* reflections, Figure 1 (a). XRD patterns of all pyrolysed gel as shown in Figure 1 (b), are identical which exhibit sharp peaks of $NiAl_2O_4$ phase and small peaks of NiO phase due to the nucleation and crystal growth of NiO phase occurred during gel formation. The most uniform microstructure of powder resulted from gel occurred in the system of 16.0 %(w/v) precursor in i-propanol, at pH of 8.0 and at room temperature consists of nearly spherical particle size and shape, Figure 2 (b), while nonuniform irregular shaped block-like particles was detected in the powder which prepared by a direct calcination of spinel precursor, Figure 2 (a). However, the values of the BET surface area, pore volume and pore size are slightly different, Table 1.

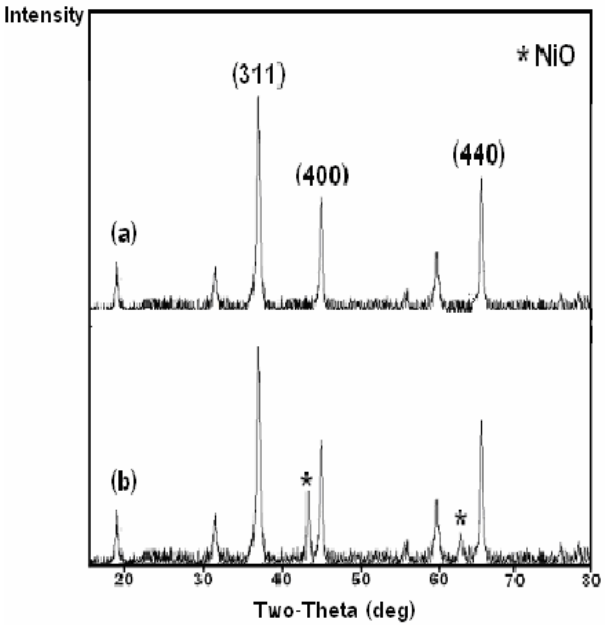

Figure 1 XRD patterns of $NiAl_2O_4$ powders obtained by different preparation methods and calcined at 1000 °C for 5 h in air: (a) directly calcined spinel precursor, (b) sol-gel method.

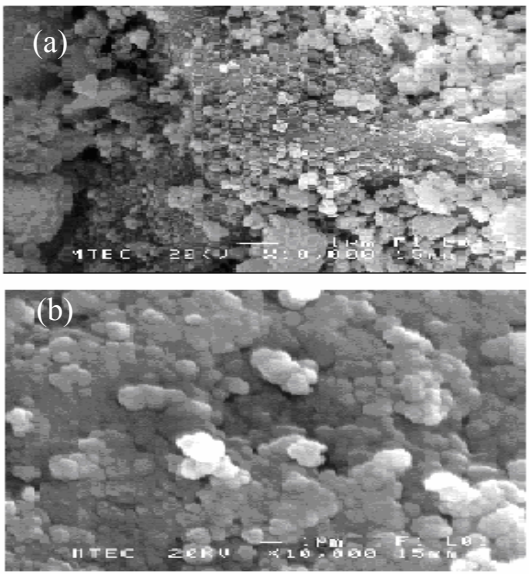

Figure 2 SEM micrographs of $NiAl_2O_4$ powders obtained by different preparation methods and calcined at 1000 °C for 5 h in air: (a) directly calcined spinel precursor, (b) sol-gel method. The magnification (10,000x) is the same for all pictures.

Table 1 The BET surface areas, pore volume and pore size of $NiAl_2O_4$ spinels

method	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)
Sol-gel	30.66	0.08	11.03
Directly calcined spinel precursor	22.58	0.04	8.97

References:

(1) Areán, C. O., Mentruit, M. P., López, A. J., and Parra, J. B. (2001) *J. Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects* **180**, 253-258.

(2) Kurihara, L. K. and Suib, S. L. (1993) *J. Chem. Mater.* **5**, 609-613.

(3) Kijjanukit, S., Ksapabutr, B., Laobuthee, A., Koonsaeng, N., and Sanguanruang, S. (2006) *The proceeding of 44th Kasetsart University Annual Conference.*

(4) Thanabodeekij, N., Sathupunya, M., Jamieson, A. M., and Wongkasemjit, S. (2003) *J. Materials Characterization* **50**, 325-337.

Keywords: Sol-gel process, Nickel aluminate spinel, One Pot Process, Gelation time