

**POLYELECTROLYTES ASSISTED SYNTHESIS OF GOLD/CERIA
CATALYST FOR CO REMOVAL**

Worarin Meesorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2014

I28369865

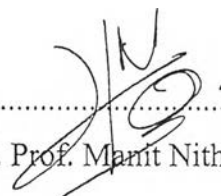
570038

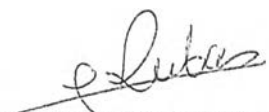
Thesis Title: Polyelectrolytes Assisted Synthesis of Gold/Ceria Catalyst
for CO Removal
By: Worarin Meesorn
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Dr. Stephan Thierry Dubas
Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai
Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan


Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.

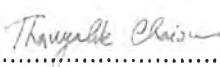

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

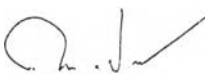
Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)


.....
(Dr. Stephan Thierry Dubas)


.....
(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)


.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)


.....
(Assoc. Prof. Manop Panapoy)

ABSTRACT

5572030063: Polymer Science Program
Worarin Meesorn: Polyelectrolytes Assisted Synthesis of Gold/Ceria
Catalyst for CO Removal
Thesis Advisors: Dr. Stephan Thierry Dubas, Assoc. Prof. Apanee
Luengnaruemitchai and Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan 52 pp.
Keywords: Polyelectrolyte/ Ceria/ Gold/ Silver/ CO Removal

Ceria support was successfully synthesized by using anionic polyelectrolyte as a capping agent. In this work, the effects of capping agent concentration and synthesis method used on ceria particle size was investigated by using various concentrations of poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) (PSS-co-MA) under magnetic stirring or sonication. The silver/ceria was prepared via sodium borohydride reduction and converted to gold/ceria via the redox reaction in an attempt to reduce amount of gold used compared to conventional catalyst preparations. Cerium(III) nitrate hexahydrate, silver nitrate, and hydrogen tetrachloroaurate(III) acid were used as the sources of cerium, silver, and gold, respectively. The prepared catalysts were characterized by particle size analyzer, nitrogen adsorption-desorption, FTIR, XRD and AAS. The catalytic activity and selectivity of the catalysts were also studied. The experimental results showed that the particle size of ceria was affected by the synthesis method and PSS-co-MA concentration. The increase in PSS-co-MA concentration induced a more negatively charged spread over the ceria surface to stabilize the sphere in solution. The smallest ceria particles (0.58 ± 0.01 micron) were obtained by using 10 mM PSS-co-MA under magnetic stirring.

บทคัดย่อ

วรินทร์ มีสอน : การศึกษาความสามารถของพอลิอิเล็กโทรไลต์ในการช่วยสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองบนซีเรียสำหรับใช้กำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (Polyelectrolytes Assisted Synthesis of Gold/Ceria Catalyst for CO Removal) อาจารย์ที่ปรึกษา: ดร. สเตฟาน ดูบาส, รศ.ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ผศ.ดร. ธัญลักษณ์ นายสุวรรณ 52 หน้า

การสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรียประสบความสำเร็จได้โดยใช้พอลิอิเล็กโทรไลต์ชนิดประจุลบเป็นตัวช่วย ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของพอลิอิเล็กโทรไลต์และวิธีการสังเคราะห์ที่มีต่อขนาดอนุภาคซีเรีย ด้วยการสังเคราะห์ poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) (PSS-co-MA) ที่ความเข้มข้นต่างกันภายใต้วิธีการกวนสารด้วยแท่งแม่เหล็กและคลื่นอัลตราโซนิค ตัวรองรับซีเรียที่สังเคราะห์ได้ถูกนำมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเงินบนซีเรียผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ไซเดียมโบโรไฮไดรด์ จากนั้นจึงแปลงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทองบนซีเรียผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์โดยมีวัสดุประสงค์เพื่อลดปริมาณโลหะทองที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดั้งเดิม ซีเรียม(III) ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต, ซิลเวอร์ไนเตรต และไฮโดรเจน เตตระคลอโรออร์เทต(III) ได้ถูกใช้เป็นแหล่งของซีเรียม, เงิน และทอง ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ถูกพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค PSA, nitrogen adsorption-desorption, FTIR, XRD และ AAS รวมทั้งศึกษาสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคด้วย จากผลการทดลองพบว่า ความเข้มข้นของพอลิอิเล็กโทรไลต์และวิธีการสังเคราะห์มีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวรองรับซีเรีย โดยสามารถสังเคราะห์ตัวรองรับซีเรียที่มีขนาดอนุภาคเล็ก 0.58 ± 0.01 ไมครอน โดยใช้สารละลาย PSS-co-MA ความเข้มข้น 10 mM ภายใต้การกวนสารด้วยแท่งแม่เหล็ก

ACKNOWLEDGMENTS

This thesis work is funded by the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand. The author also gratefully acknowledge for financial supports from the Development and Promotion of Science and Technology Talent Project (DPST) and Thai Research Fund (TRF) grant MRG56-80184.

The author would like to express gratitude to Dr. Stephan Thierry Dubas, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, and Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan for their suggestions and encouragement. The gratitude is also to Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit for instruments and facilities in laboratory and thank you to all of research group members for their helps.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	3
III EXPERIMENTAL	14
3.1 Materials	14
3.2 Catalyst Synthesis	14
3.3 Materials Characterization	15
3.4 Activity Study	16
IV POLYELECTROLYTES ASSISTED SYNTHESIS OF GOLD/CERIA CATALYST FOR CO REMOVAL	17
4.1 Abstract	17
4.2 Introduction	18
4.3 Experimental	19
4.4 Results and Discussion	22
4.5 Conclusions	41
4.6 Acknowledgements	41
4.7 References	41

CHAPTER		PAGE
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	44
	REFERENCES	45
	APPENDIX	51
	CURRICULUM VITAE	52

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	The Average Particle Size of Ceria Supports Prepared by Using Different Method with 0 and 10 mM Polyelectrolyte	22
4.2	The Metal Contents and BET Analysis of Ag/CeO ₂ and Au/CeO ₂ Catalysts	32

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Schematic of a Single Typical PEMFC.	5
2.2 Transport of Protons, Electrons, and Gases in the PEMFC.	6
2.3 Schematic Mechanism of Soot Oxidation over Ag/CeO ₂ Catalyst.	10
2.4 Structures of Most Commonly Used Polyelectrolytes.	13
4.1 Plot of the Ceria Average Particle Size Prepared by 0 and 10 mM Polyelectrolyte with Different Method.	23
4.2 Particle Size Distribution of Ceria Support Prepared by Using 0 mM Polyelectrolyte with Different Method: (a) Quick Mixing under Magnetic Stirring, (b) Quick Mixing under Sonication, (c) Drop-by-drop under Magnetic Stirring, and (d) Drop-by-drop under Sonication.	24
4.3 Particle Size Distribution of Ceria Support Prepared by Using 10 mM Polyelectrolyte with Different Method: (a) Quick Mixing under Magnetic Stirring, (b) Quick Mixing under Sonication, (c) Drop-by-drop under Magnetic Stirring, and (d) Drop-by-drop under Sonication.	25
4.4 Particle Size Distribution of Ceria Support Prepared by Quick Mixing under Magnetic Stirring with Various Concentrations of Polyelectrolyte: (a) 0.5 mM, (b) 1 mM, (c) 5 mM, (d) 10 mM, (e) 50 mM, and (f) 100 mM.	27
4.5 Plot of the % Particle Content of Ceria with Less Than 1 Micron Diameter for Various Polyelectrolyte Concentrations.	28
4.6 FTIR Spectra of Ceria Support Prepared by Using Various Concentrations of PSS-co-MA Capping Agent.	29
4.7 FTIR Spectra of Catalysts Prepared by Using 10 mM of Different Type of Polyelectrolytes Capping Agent.	30

FIGURE		PAGE
4.8	XRD Patterns of (a) Ag/CeO ₂ and (b) Au/CeO ₂ Catalysts	31
4.9	Effect of the Different Polyelectrolytes on the CO Conversion of Au/CeO ₂ Catalysts in CO Oxidation Reaction.	33
4.10	Effect of the Different Polyelectrolytes on the Selectivity of Au/CeO ₂ Catalysts in CO Oxidation Reaction.	34
4.11	Methanol Conversion of Au/CeO ₂ Catalyst in Methanol Reforming at Different Temperatures.	36
4.12	H ₂ and CO Selectivity of Au/CeO ₂ Catalyst in Methanol Reforming at Different Temperatures.	37
4.13	CO ₂ and CH ₄ Selectivity of Au/CeO ₂ Catalyst in Methanol Reforming at Different Temperatures.	38
4.14	Product Composition of Au/CeO ₂ Catalyst in Methanol Reforming at Different Temperatures.	39
4.15	Hydrogen Yield of Au/CeO ₂ Catalyst in Methanol Reforming at Different Temperatures.	40