

**SYNTHESIS OF MESOPOROUS CERIUM DIOXIDE BY THE SOL-GEL
PROCESS AND RHEOLOGICAL MEASUREMENT**



Ms. Morakot Rumruangwong

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

2003

ISBN 974-17-2288-5

Thesis Title: Synthesis of Mesoporous Cerium Dioxide by the Sol- Gel
Process and Rheological Measurement in Ceria Gel
By: Ms. Morakot Rumruangwong
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Prof. Erdogan Gulari
Dr. Sirirat Jitkarnka
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

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

K. Bunyakiat

..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

Sirirat Jitkarnka
.....
(Dr. Sirirat/Jitkarnka)

Sujitra Wongkasemjit
.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

Erdogan Gulari
.....
(Prof. Erdogan Gulari)

A. Osuwan
.....
(Prof. Somchai Osuwan)

Anuvat Sirivat
.....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

ABSTRACT

4471015063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Morakot Rumruangwong: Synthesis of Mesoporous Cerium Dioxide by the Sol-Gel Process and Rheological Measurement in Ceria Gel.

Thesis Advisors: Prof. Erdogan Gulari, Dr. Sirirat Jitkarnka, and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, 52 pp. ISBN 974-17-2288-5

Keywords : Cerium dioxide/ Metal alkoxide/ Sol-gel process/ Rheology

Ceria is used as a catalyst as well as a catalyst support. To improve the quality of this material, the influence of sol-gel parameters on the final gel structure was explored. In this work porous cerium dioxide was synthesized via the sol-gel process, and the viscoelastic properties of ceria gel were investigated. Depending on the hydrochloric acid-to-alkoxide molar ratio and amount of water, the specific surface areas of the cubic phase cerium dioxide varied from 65 to 156 m²/g after calcination in air at 773 K for 1 h. The pore size distribution became smaller with increasing amount of acid. At higher calcination temperatures and longer times, surface area and pore volume of the cerium dioxide decreased, whereas crystallinity increased. Viscoelastic studies using liquid rheology instrument of the ceria gels showed different gelation times depending on different amounts of acid and water. By increasing the amount of water while maintaining the solvent amount constant, this in turn reduced the rate of hydrolysis and condensation, resulting in longer gel times.

บทคัดย่อ

มรกต หุ่มเรื่องวงษ์: การสังเคราะห์ซีเรียมไดออกไซด์รูพรุนขนาดกลางโดยกระบวนการโซล-เจล และการวัดการไหลในซีเรียเจล (Synthesis of Mesoporous Cerium Dioxide by the Sol-Gel Process and Rheological Measurement in Ceria Gel) อ. ที่ปรึกษา: ศ. เออโดแกน กูรารี, ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ, และ รศ. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 52 หน้า ISBN 974-17-2288-5

ซีเรียถูกใช้ในสถานะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อที่จะปรับปรุงคุณภาพของวัสดุนี้ที่ผลิตของตัวแปรโซล-เจลต่อโครงสร้างเจลสุดท้ายได้ถูกศึกษาในงานนี้ซีเรียไดออกไซด์ที่มีรูพรุนถูกสังเคราะห์โดยกระบวนการโซล-เจลและคุณสมบัติด้านความเหนียวและยืดหยุ่นของซีเรียเจลได้ถูกศึกษาโดยใช้เครื่องรีโอมิเตอร์ ค่าพื้นที่ผิวเฉพาะของคิวบิกเฟส ซีเรียไดออกไซด์มีค่าในช่วง 65 ถึง 156 ตารางเมตรต่อกรัม หลังจากเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน เป็นเวลาหนึ่งชั่วโมงขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของกรดไฮโดรคลอริกต่ออัลคอกไซด์และปริมาณน้ำ การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนน้อยลงเมื่อเพิ่มปริมาณของกรด ที่อุณหภูมิในการเผาที่สูงขึ้นและเวลาที่นานขึ้นค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของซีเรียไดออกไซด์ลดลง ขณะที่ความเปราะสูงขึ้น การศึกษาคุณสมบัติด้านความเหนียวและยืดหยุ่นของซีเรียเจลแสดงให้เห็นว่าเวลาในการเกิดเจลมีค่าแตกต่างกันที่ปริมาณกรดและน้ำที่แตกต่างกัน โดยการเพิ่มปริมาณของน้ำในขณะที่ปริมาณของตัวทำละลายคงที่ ซึ่งจะลดอัตราการเกิดไฮโดรไลซิสและการควบแน่นเป็นผลให้เวลาในการเกิดเจลนานขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible, if the following people were not present. First of all, I would like to give a thank to Dr. Sirirat Jitkarnka, and Associate Professor Sujitra Wongkasemjit. Without them, this thesis might not be occurred. Their suggestions and recommendations on the sol-gel technology including problem solving are very valuable to this thesis. The other one that could not be forgotten of his importance in this work is Associate Professor Anuvat Sirivat. I would like to give him a special thank for his kindness in training how to use the liquid rheology instrument and giving valuable suggestions and comments on the practicality of this work.

I would like to thank Professor Somchai Osuwan and Associate Professor Anuvat Sirivat for being my thesis committee. Their suggestions and comments are very valuable for me and this work.

Two years in The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University will be meaningless to me, if there be my friends and PPC staffs who support, encourage and welcome me all the time. Thank you very much to have all of you in this college, especially Associate Professor Sujitra Wongkasemjit 's advisee.

Last but not least, throughout twenty years of study, I am deeply indebted to my family for their forever and unconditional love, understanding, encouragement and support me all the time. Thank you very much.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Content	vi
List of Tables	viii
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE SURVEY	5
2.1 Sol-gel Process	5
2.2 Application of Cerium Dioxide	11
2.2.1 Three Way Catalyst (TWC)	11
2.2.2 Catalyst Wet Oxidation (CWO)	12
2.2.3 Catalyst Removal of SO _x	13
III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	18
3.2 Equipment	18
3.2.1 X-Ray Diffractometer	18
3.2.2 BET Surface Area Measurement	19
3.2.3 Scanning Electron Microscope	19
3.2.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy	20
3.2.5 Rheometric Measurement	20
3.2.6 Thermogravimetric analyses (TGA)	20
3.3 Methodology	20
3.3.1 Precursor Synthesis	20

CHAPTER	PAGE
3.3.2 Sol-Gel Process	21
3.3.3 Sol-Gel Transition of Cerium Glycolate Complex	21
3.3.4 Characterization	21
IV RESULTS AND DISCUSSIONS	22
4.1 Precursor Synthesis and Characterization	22
4.2 Sol-gel Process	24
4.2.1 Effect of Sol-Gel Parameters	25
4.2.1.1 Effect of Acid Ratio	25
4.2.1.2 Effect of Water Ratio	27
4.2.1.3 Effect of Heat Treatment	29
4.3 Sol-gel transition	35
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	49
REFEERENCES	50
CURRICULUM VITAE	52

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 Gel time at different preparation conditions, and surface area of CeO ₂ determined after calcinations at 773 K for 1 hour.	25
4.2 Surface area of CeO ₂ at various temperature and calcinations Times.	29

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
4.1 Cerium glycolate complex.	23
4.2 The FTIR spectra of cerium glycolate complex.	24
4.3 The ¹ H-NMR spectra of cerium glycolate complex.	25
4.4 The Thermogravimetric Analysis of cerium glycolate complex.	25
4.5 Secondary Electron Images of CeO ₂ prepared with different acid : alkoxide molar ratios at the constant water : alkoxide molar ratio of 50 and calcined at 673 K for 1 hour.	29
4.6 Effect of heat treatment on ceria oxide. (acid : alkoxide : water = 0.8:1:55) calcined for 1 hour.	33
4.7 XRD patterns of ceria oxides prepared at the acid : alkoxide : water of 0.8:1:55 and calcined at different temperatures for 1 hour.	34
4.8 XRD patterns of ceria oxides prepared at the acid : alkoxide : water of 0.8:1:55 and calcined at different calcination time.	35
4.9 Effect of heat treatment on ceria oxides at different calcination times. (acid : alkoxide : water = 0.8:1:55) calcined at 673 K.	36
4.10 Effect of heat treatment on ceria oxides at different calcination times. (acid : alkoxide : water = 0.8:1:55) calcined at 773 K.	37
4.11 Effect of heat treatment on ceria oxides at different calcination times. (acid : alkoxide : water = 0.8:1:55) calcined at 873 K.	38
4.12 tan δ vs time of ceria gel at different acid concentration.	41
4.13 n', n'' vs time of ceria gel. (acid : alkoxide : water molar ratio = 0.9:1:50).	42
4.14 log G' and G'' vs frequency of ceria gel. (acid : alkoxide : water molar ratio = 0.8:1:50).	44
4.15 log (G' and G'' [Pa]) vs time of ceria gel at different acid concentration.	46
4.16 tan δ vs time of ceria gel at different water concentration.	49

FIGURE	PAGE
4.17 $\log(\omega \text{ [rad/sec]})$ vs $\log(G' \text{ and } G'' \text{ [Pa]})$ at different acid concentration.	50
4.18 $\log(\omega \text{ [rad/sec]})$ vs $\log(G' \text{ and } G'' \text{ [Pa]})$ at different water concentration.	51