

**ACTIVITY OF Au/ZnO CATALYSTS PREPARED BY PHOTODEPOSITION
FOR THE PREFERENTIAL CO OXIDATION IN A H₂-RICH GAS**




Siriwan Dulnee

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 and Institut Français du Pétrole
2009

522085

Thesis Title: Activity of Au/ZnO Catalysts Prepared by Photodeposition for the Preferential CO Oxidation in a H₂-rich Gas
By: Siriwan Dulnee
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai

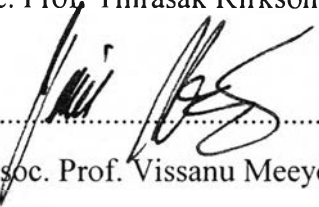
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


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

Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)


.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)


.....
(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

ABSTRACT

5071027063: Petrochemical Technology Program

Siriwan Dulnee: Activity of Au/ZnO Catalysts Prepared by
Photodeposition for the Preferential CO Oxidation in a H₂-rich Gas

Thesis Advisor: Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, 81 pp.

Keywords: PROX/ CO oxidation/ Au/ZnO/ Photodeposition

The unique catalytic activity of supported Au catalysts for CO oxidation has been reported to depend strongly on the particle size of the Au which is related to the preparation technique and the nature of the metal oxide support. Au supported over ZnO was an appropriate candidate catalyst in the preferential oxidation (PROX) of CO with high catalytic activity, even at room temperature. Recently, photodeposition was used to prepare supported nano-size Au catalysts for PROX by utilizing UV light. The results demonstrated that Au can be dispersed homogeneously over ZnO in the size range of 1 to 2 nm with a narrow size distribution. It was clearly seen that the preparation parameters (i.e. irradiation time, precipitant concentration, calcination, and storage condition) had a significant effect on the catalytic activity. The uncalcined catalyst with a low concentration of the precipitant and a long irradiation time was by far the most active catalyst. Furthermore, the Au/ZnO catalyst showed high durability at a reaction temperature of 30°C for 100 h. To elucidate the performance of the catalysts, they were characterized by using XRD, TEM, TPR, N₂ adsorption, and AAS.

บทคัดย่อ

ศิริวรรณ คุณนิษฐ์ : ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับสังกะสีออกไซด์ ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีโฟโตเดโพสิชันสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์ออกซิเดชัน ในสภาวะที่อุดมไปด้วยก๊าซไฮโดรเจน (Activity of Au/ZnO Catalysts Prepared by Photodeposition for the Preferential CO Oxidation in a H₂-rich Gas) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย 81 หน้า

ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาของบนโลหะออกไซด์ต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมให้ได้ขนาดของโลหะทองที่เล็กในระดับนาโนเมตร และสมบัติของโลหะออกไซด์ จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของบนตัวรองรับสังกะสีออกไซด์มีความเหมาะสมในการเตรียมขึ้นมาเพื่อใช้ในการกำจัดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ นอกจากนี้แล้วยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง เมื่อไม่นานมานี้เอง วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทำให้ทองกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนโลหะออกไซด์ คือวิธีโฟโตเดโพสิชัน (Photodeposition) เป็นวิธีการทำให้ทองเกาะตัวบนโลหะออกไซด์โดยการใช้แสง ทำให้ขนาดของทองที่กระจายตัวบนโลหะออกไซด์มีขนาดอยู่ในช่วง 1 ถึง 2 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการกระจายตัวดังกล่าว เช่น เวลาที่ใช้ในการฉายแสง ความเข้มข้นของสารละลายที่ทำให้เกิดการตกตะกอน การเผา เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปัจจัยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาของให้ขนาดเล็กบนสังกะสีออกไซด์ด้วยวิธีโฟโตเดโพสิชัน จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวโดยใช้สารช่วยให้ตกตะกอนที่มีความเข้มข้นต่ำและโดยไม่ผ่านการเผา จะได้ขนาดทองที่มีขนาดเล็กกว่า 5 นาโนเมตร มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนสังกะสีออกไซด์ มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา และเมื่อนำไปทดสอบความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้ 100 เปอร์เซ็นต์ แม้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาจะผ่านไป 100 ชั่วโมง เพื่อให้ทราบถึงสมบัติด้านต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีการวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิคต่างๆ XRD, TEM, TPR, N₂ adsorption และ AAS

ACKNOWLEDGEMENTS

I am greatly indebted to my fine advisor who, over the years, has contributed to the contents of this book. Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai contributed to good comments and suggestions, and provided me with the opportunity to visit Korea in order to participate in H₂ production catalysis conference, when I presented a poster to a helpful critical and highly capable audience. And in the coming month thanks a million for providing a chance to visit Germany, I wish this is a good chance to improve my capabilities or help me dare to exchange my first-hand knowledge to another people.

I also wish to express my thanks to my senior and friends, especially Pattarasuda Naknam who is not only give me a great suggestion but also a great encouragement and helps. For all of my friends thank you for all of your helps, although I did not remember which helps.

Unforgettably, I wish to thank my family, my mother and grand father, more importantly last of which person. In this academic year I encounter a very bad situation, my grandfather, who is always encourage, understand, and listen to me, has gone; however, I always feel that he is everywhere beside me with smile face, still encourage me, and knows everything involving with me. And this sentence for my mother, which I never said this before, is that “ I love you very much”, although she talks too much like me.

In regard to the support funds of this thesis works, I would like to thank The Energy Policy and Planning Office, Ministry of Energy and Centre for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	iv
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
III EXPERIMENTAL	29
3.1 Materials	29
3.1.1 Catalyst Preparation Materials	29
3.1.2 Gases	29
3.1.3 UV lamp	29
3.2 Experimental Setup	30
3.2.1 Gas Blending Section	30
3.2.2 Catalytic Reactor	30
3.2.3 Analytical Instrument	30
3.3 Experiment	30
3.3.1 Catalyst Preparation Procedure	30
3.3.2 Experimental Procedure	31
3.4 Catalyst Characterization	33
3.4.1 X-Ray Diffractometry (XRD)	33
3.4.2 Temperature-Programmed Reduction (TPR)	33

CHAPTER		PAGE
	3.4.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)	34
	3.4.4 Transmission Electron Microscopy (TEM)	34
	3.4.5 UV-vis Spectrophotometry	34
	3.4.6 N ₂ Adsorption BET Technique	34
	3.4.7 Atomic Absorption Spectrometry (AAS)	34
IV	RESULTS AND DISCUSSION	36
	4.1 Influence of Irradiation Time	36
	4.1.1 Measurements of Catalytic Activities for CO Oxidation	36
	4.1.2 Catalyst Characterizations	38
	4.2 Influence of Precipitating Agent Concentration	39
	4.2.1 Measurements of Catalytic Activities for CO Oxidation	40
	4.2.2 Catalyst Characterizations	42
	4.3 Influence of Calcination	49
	4.3.1 Measurements of Catalytic Activities for CO Oxidation	49
	4.3.2 Catalyst Characterizations	53
	4.4 Influence of Storage Conditions	57
	4.4.1 Measurements of Catalytic Activities for CO Oxidation	57
	4.4.2 Catalyst Characterizations	60
	4.3 Stability Testing	63
	4.4 Influence of H ₂ O	63
	4.4 Color Observation	64
V	CONCLUSIONS	65

	PAGE
REFERENCES	67
APPENDICES	72
Appendix A Series of Au/ZnO catalysts prepared by photodeposition	72
Appendix B Influence of Irradiation time	73
Appendix C Influence of Precipitating Concentration	74
Appendix D Influence of Storage Conditions	77
Appendix E Stability Testing	77
Appendix F Influence of water	79
Appendix G Color Observation	80
CURRICULUM VITAE	81

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Comparison of five fuel cell technologies (Thomas, S. and Zal-bowitz, M., Los Alamos National Laboratory in Los Alamos, New Mexico)	6
2.2	Process considerations for hydrogen purification technology (Mem-brane Filtration Handbook Practical Tips and Hints by Jørgen Wag-ner, B. Sc. Chem. Eng)	14
2.3	Operational considerations for hydrogen purification technology (Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints by Jørgen Wagner, B. Sc. Chem. Eng)	14
2.4	Physical properties of gold compared to those of platinum (Catalysis by Gold, Geoffrey C. Bond, Catherine Louis, and David T. Thomp-son)	18

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	Diagram of fuel cell. (http://www.che.sc.edu/centers/PEMFC/about_fuelcell_1.html)	3
2.2	Fuel-cell types and fuel processing. (Steele, B.C.H. and Heinzl, A., <i>Nature</i> , 414, 345–352)	4
2.3	Summary of fuel-cell types. (Steele, B.C.H. and Heinzl, A., <i>Nature</i> , 414, 345–352)	5
2.4	Chemical structure of membrane material; Nafion™ by DuPont. (http://www.anso.freesurf.fr/PEMFC20.gif)	7
2.5	Photodeposition of gold nanoparticles on titanium dioxide has been performed under modified conditions to produce smaller particles and enhanced catalytic activity. (<i>Photochem. Photobiol. Sci.</i> , 2007, 6, 829–832)	17
2.6	Structure of Zinc Oxide. (http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Zincite-3D-balls.png)	19
3.1	UV lamp image.	29
3.2	Schematic flow diagram of the experimental setup.	35
4.1	Catalytic activity of the Au(0.1)/ZnO(0.1)—(A) CO conversion, (B) O ₂ conversion, and (C) CO selectivity— with different irradiation times (a) 30, (b) 90, (c) 120, and (d) 240 min.	37
4.2	TPR profiles of the uncalcined Au(0.1)/ZnO(0.1) irradiated at different times.	38
4.3	Catalytic activity of the (a) uncalcined Au(0.1)/ZnO(0.1)-240, (b) uncalcined Au(0.1)/ZnO(0.05)-240, (c) uncalcined Au(0.05)/ZnO(0.05)-240, and (d) uncalcined Au(0.05)/ZnO(0.1)-240—(A) CO conversion, (B) O ₂ conversion, and (C) CO selectivity.	41
4.4	TEM images of the (A) uncalcined Au(0.1)/ZnO(0.1)-240, (B) uncalcined Au(0.05)/ZnO(0.1)-240, (C) uncalcined Au(0.1)/ZnO(0.05)-240, and (D) uncalcined Au(0.05)/ZnO(0.05)-240.	44

FIGURE	PAGE
4.5 Au particle size distribution of the (A) uncalcined Au(0.1)/ZnO(0.1)-240, (B) uncalcined Au(0.05)/ZnO(0.1)-240, (C) uncalcined Au(0.1)/ZnO(0.05)-240, and (D) uncalcined Au(0.05)/ZnO(0.05)-240.	45
4.6 UV-vis spectra of the (A) uncalcined Au(0.1)/ZnO(0.1)-240, (B) uncalcined Au(0.05)/ZnO(0.1)-240, (C) uncalcined Au(0.1)/ZnO(0.05)-240, and (D) uncalcined Au(0.05)/ZnO(0.05)-240.	46
4.7 TPR patterns of the (A) uncalcined Au(0.1)/ZnO(0.1)-240, (B) uncalcined Au(0.05)/ZnO(0.1)-240, (C) uncalcined Au(0.1)/ZnO(0.05)-240, and (D) uncalcined Au(0.05)/ZnO(0.05)-240.	48
4.8 Catalytic activity of the uncalcined (a) Au(0.1)/ZnO(0.1)-30 and (b) Au(0.1)/ZnO(0.1)-240 and the calcined (c) Au(0.1)/ZnO(0.1)-30 and (d) Au(0.1)/ZnO(0.1)-240—(A) CO conversion, (B) O ₂ conversion, and (C) selectivity.	51
4.9 Catalytic activity of the calcined (a) Au(0.1)/ZnO(0.05)-240, (b) Au(0.05)/ZnO(0.1)-240, and (c) Au(0.05)/ZnO(0.05)-240—(A) CO conversion, (B) O ₂ conversion, and (C) selectivity.	52
4.10 XRD patterns of the (A) uncalcined and (B) calcined Au(0.1)/ZnO(0.1)-240.	53
4.11 TEM images of the (A) uncalcined and (B) calcined Au(0.1)/ZnO(0.1)-240 catalysts. At below graph showed an average Au particle sizes and Au particle size distribution.	54
4.12 UV-vis spectra of the (A) uncalcined and (B) calcined Au(0.1)/ZnO(0.1)-240, (C) calcined Au(0.05)/ZnO(0.1)-240, (D) calcined Au(0.1)/ZnO(0.05)-240, and (E) calcined Au(0.05)/ZnO(0.05)-240.	55

FIGURE	PAGE
4.13 TPR patterns of (A) the Au(0.1)/ZnO(0.1)-240: (a) uncalcined and (b) calcined and (B) the calcined catalysts at different precipitant concentrations: (a) Au(0.1)/ZnO(0.1)-240, (b) Au(0.05)/ZnO(0.1)-240, (c) Au(0.1)/ZnO(0.05)-240, and (d) Au(0.05)/ZnO(0.05)-240.	56
4.14 Catalytic activity of the uncalcined Au(0.05)/ZnO(0.05)-240 (a) exposed and (b) unexposed to light for 3 months—(A) CO conversion, (B) O ₂ conversion, and (C) CO selectivity.	59
4.15 TEM images of the Au(0.05)/ZnO(0.05) (A) unexposed to light for 3 months and (B) exposed to light for 3 months.	61
4.16 Au particle size distributions and Au averaged sizes of the Au(0.05)/ZnO(0.05) unexposed and exposed to light for 3 months.	62
4.17 TPR profiles of the Au(0.05)/ZnO(0.05) unexposed and exposed to light for 3 months.	62