

**SYNTHESIS OF ORDERED MESOPOROUS CERIA USING MCM-48 AS  
TEMPLATE**

Chonnikarn Deeprasertkul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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  
2013

**Thesis Title:** Synthesis of Ordered Mesoporous Ceria Using MCM-48 as  
Template  
**By:** Chonnikarn Deeprasertkul  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit  
Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan


---

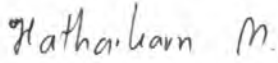
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn  
University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of  
Science.

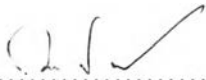
  
..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

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

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

  
.....  
(Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)

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

**ABSTRACT**

5472006063: Polymer Science Program  
Chonnikarn Deeprasertkul: Synthesis of Ordered Mesoporous Ceria  
Using MCM-48 as Template  
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, and Asst. Prof.  
Thanyalak Chaisuwan 44 pp.  
Keywords: Ordered Mesoporous Ceria/ MCM-48/ Nanocasting

The catalytic performance of catalyst can be increased by their structural properties, such as surface area and their crystal shape. In this study, ceria or cerium oxide with high surface area and ordered structure is prepared by nanocasting method using MCM-48 porous material, as a template. Optimal conditions of the nanocasting method are investigated to obtain ordered mesoporous ceria having high surface areas. The high surface area, 224.7 m<sup>2</sup>/g, and the ordered structure of cerium oxide are obtained at 50% weight of ceria using 30 min of stirring time at 100 °C of evaporated temperature. The resulting ordered mesoporous ceria is characterized using X-ray diffractometer (XRD), X-ray Fluorescence spectrometer (XRF), N<sub>2</sub> adsorption/desorption, Transmission electron microscopy (TEM), Scanning electron microscopy (SEM), and Temperature programmed reduction (TPR).

## บทคัดย่อ

นางสาว ชนนิกานต์ ดีประเสริฐกุล: การสังเคราะห์ซีเรียที่มีความเป็นระเบียบของโครงสร้างรูพรุนขนาดโดยใช้เอ็มซีเอ็ม-48 เป็นแม่แบบ (Synthesis of Ordered Mesoporous Ceria using MCM-48 as Template) อ. ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธัญญลักษณ์ นายสุวรรณ 44 หน้า

การเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยการเพิ่มพื้นที่ผิวและการปรับเปลี่ยนรูปร่างโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการศึกษาครั้งนี้ มีการสังเคราะห์ซีเรียหรือซีเรียออกไซด์ที่มีความเป็นระเบียบของโครงสร้างและมีพื้นที่ผิวสูง โดยอาศัยเทคนิคการสังเคราะห์แบบหล่อ และใช้สารที่มีรูพรุนชนิดเอ็มซีเอ็ม-48 เป็นแม่แบบ กระบวนการสังเคราะห์ได้ศึกษาหาสภาวะการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุดเพื่อให้ได้ซีเรียที่มีความเป็นระเบียบของโครงสร้างรูพรุน และมีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งพบว่า การสังเคราะห์ที่ใช้ใช้น้ำหนักของซีเรียเท่ากับ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก, เวลาการกวนผสม 30 นาที, อุณหภูมิในการระเหยตัวทำละลายที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นสภาวะการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุด ทำให้ได้ซีเรียที่มีความเป็นระเบียบของโครงสร้างรูพรุน และมีพื้นที่ผิวสูงเท่ากับ 224.7 ตารางเมตรต่อกรัม การตรวจสอบเอกลักษณ์ของซีเรียใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน, เครื่องวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมีด้วยรังสีเอกซ์, เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน, เครื่องวัดค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องวิเคราะห์ความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของซีเรีย

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to take this opportunity to thank Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan for their kind suggestions and valuable assistances in research at all time. I would like to thank Miss. Hussaya Maneesuwan who taught me how to synthesize some raw materials. I had a lot of memorable and enjoyable time with all seniors, my friends, and staffs. Moreover, I want to thank them for their help and support. My special thanks also go to my family who support and encourage me all the time.

Finally, I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petrochemical and Materials Technology, Chulalongkorn, Thailand.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figure	ix
Abbreviations	xi
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
2.1 Porous Materials	3
2.2 Mesoporous Materials	5
2.2.1 Synthesis	6
2.2.2 Structure of Mesoporous Silica	8
2.3 Cerium Oxide	9
2.4 Nanocasting	10
2.4.1 The Nanocasting Process	11
2.4.2 Hard Templates	11
2.4.3 Precursors	14
2.4.4 Solvents	14
2.4.5 Method for Removing Templates	15
2.5 Nanocast Mesoporous Metal Oxides	15

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>	
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	19
	3.1 Materials	19
	3.2 Equipment	19
	3.3 Methodology	20
	3.3.1 Synthesis of silatrane	20
	3.3.2 Synthesis of mesoporous MCM-48	20
	3.3.3 Synthesis of ordered mesoporous ceria	21
	3.4 Temperature Programmed Reduction	21
<b>IV</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	22
	4.1 The Nanocasting Process	22
	4.1.1 Effect of Percentage by Weight of Cerium Oxide	22
	4.1.2 Effect of Stirring Time of Mixture	24
	4.1.3 Effect of Evaporated Temperature of Solvent	25
	4.1.4 Effect of Filling Cycle	27
	4.2 Temperature Programmed Reduction (TPR)	33
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	37
	<b>REFERENCES</b>	38
	<b>APPENDIX</b>	42
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	44

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	The definitions used to characterize porous materials agricultural	5
4.1	Specific surface area of the ordered mesoporous ceria at difference percentage by weight	24
4.2	Specific surface area of the ordered mesoporous ceria at different stirring time in nanocasting process	25
4.3	Specific surface area of the ordered mesoporous ceria at different evaporated temperature nanocasting process	27
4.4	XRF analysis of ordered mesoporous ceria	29
4.5	Specific surface area, pore volume and pore size of MCM-48, CeO <sub>2</sub> and ordered mesoporous ceria at different filling cycles	31



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1	Comparison of pore size for porous materials. 3
2.2	Illustration of isolated pores and connected pores. 4
2.3	Structures for M41S mesoporous materials. 6
2.4	Shape of micelle. 7
2.5	Mechanism pathways for the formation of MCM-41. 7
2.6	2-D mesostructure of MCM-41. 8
2.7	The structure of MCM-48. 8
2.8	The structure of the caged mesostructure . 9
2.9	The mechanism of CO/SO <sub>2</sub> gas conversion via surface catalysis of CeO <sub>2</sub> . 10
2.10	Traditional casting process. 11
2.11	Schematic illustration of nanocasting process. 11
2.12	Illustration of A) 2-D porous channel, B) TEM image of MCM-41. 12
2.13	Illustration of A) Disordered nanorods using MCM-41, B) ordered nanorods using SBA-15. 13
2.14	Illustration of A) 3-D helix channels, B) helix nanorods (replica of 3-D helix channels). 13
2.15	Cage-like pores. 14
2.16	Illustration of the nanocasting route. 16
4.1	XRD patterns of MCM-48 (inset) and the ordered mesoporous ceria at (a) 50%; (b) 60%; (c) 70%; and (d) 80% weight of ceria. 23
4.2	XRD patterns of the ordered mesoporous cerium oxide at (a) 30 min.; (b) 1h.; (c) 2 h.; (d) 4 h. of stirring time. 25

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.3 XRD patterns of the ordered mesoporous ceria at (a) RT; (b) 50°C;(c) 100°C of evaporated temperature in the nanocasting process.	26
4.4 XRD patterns of the ordered mesoporous ceria at (a) 1; (b) 2 and (c) 3 filling cycles.	28
4.5 Wide-angle XRD of the ordered mesoporous ceria.	29
4.6 The N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size Distribution (inset) of the ordered mesoporous ceria at (a) 1; (b) 2 and (c) 3 filling cycles.	30
4.7 SEM images of (a) ceria, ordered mesoporous ceria at (b) 1; (c) 2 and (d) 3 filling cycles.	32
4.8 TEM image of the ordered mesoporous ceria (a), (b) and (c) pores of MCM-48.	33
4.9 TPR profile of ordered mesoporous ceria at (a) 1; (b) 2 and (c) 3 filling cycles (d) ceria powder.	34
4.10 Schematic of ceria reduction.	35
A1 The N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of MCM-48.	42
A2 Pore size distribution of MCM-48.	43

## ABBREVIATIONS

BET	Brunauer, Emmett, and Teller
BJH	Barrett, Joyner and Halenda
MCM-48	Mobil Composition of Matter 48
MSP	Mesoporous
SEM	Scanning electron microscopy
TEM	Transmission electron microscope
TPR	Temperature programmed reduction
XRD	X-ray diffractometer
XRF	X-ray fluorescence spectrophotometer