

การสังเคราะห์อนุภาคผงละเอียดไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ ที่ดัดแปลงด้วยซิลิกา ให้พื้นที่ผิวสูง

นายสรณรงค์ เทียนแก้ว



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-346-079-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I19423648

SYNTHESIS OF LARGE –SURFACE AREA SILICA MODIFIED TITANIUM (IV)
OXIDE ULTRAFINE PARTICLES

Mr. Sornnarong Theinkaew

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering


Chulalongkorn University

Academic Year 2000


ISBN 974-346-079-9

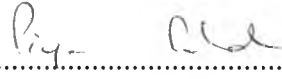
Thesis Title Synthesis of large-surface area silica modified titanium
 (IV) oxide ultrafine particles
By Mr. Sornnarong Theinkaew
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.
Thesis Co-advisor Miss Waraporn Tanakulrungsank, Dr.Eng.

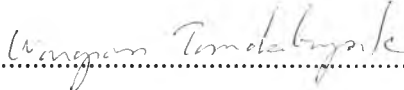
Accept by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree


..... Dean of Faculty of Engineering
(Professor Somsak Panyakeow, Dr.Eng.)

Thesis Committee

.....Chairman
(Associate Professor Krokchai Sukanjanajtee, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.)

..... Thesis Co-advisor
(Waraporn Tanakulrungsank, Dr.Eng.)

.....Member
(Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)

นายสรณรงค์ เทียนแก้ว: การสังเคราะห์ผงอนุภาคไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ที่ดัดแปลงด้วย ซิลิกา ให้พื้นที่ผิวสูง (SYNTHESIS OF LARGE-SURFACE AREA SILICA MODIFIED TITANIUM (IV) OXIDE ULTRAFINE PARTICLES) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อ. ที่ปรึกษาร่วม : อ. ดร. วราภรณ์ ชนะกุลรังสรรค์, 88 หน้า. ISBN 974-346-079-9

ปฏิกิริยาทางความร้อนของไทเทเนียม (IV) เทตระ –เทรต –บิวทอกไซด์ ในตัวทำละลาย อินทรีย์ (1,4 บิวเทนไดออกซ์ โทลูอีน และ 2-โพรพานอล) ที่อุณหภูมิ 300 °C ภายใต้สภาวะการเพิ่มขึ้นของความดันตามอุณหภูมิ จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกระดับนาโนเป็นผลึกแบบอนาเทรส ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 16 ถึง 42 นาโนเมตร และพื้นที่ผิว 42 ถึง 100 ตารางเมตรต่อกรัม สมบัติทางกายภาพและความเสถียรทางอุณหภูมิของไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นสามารถที่จะควบคุมได้โดยปฏิกิริยาของการเกิดผลึกซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวทำละลาย นอกเหนือจากสภาวะการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้างของกลุ่มเอซิลของโลหะเอลคอกไซด์ ปฏิกิริยาของการเกิดผลึกที่เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วจะทำให้การตกผลึกของผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นเป็นไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทรสที่สมบูรณ์และมีความเสถียรทางอุณหภูมิสูง ความเสถียรทางอุณหภูมิของไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ สามารถทำการปรับปรุงได้โดยการเติมเทตระเอทิล ออโตรซิลเกต (TEOS) ในสารผสมของปฏิกิริยา ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ที่ดัดแปลงด้วยซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวและความเสถียรทางอุณหภูมิที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณของ TEOS ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีแนวโน้มที่จะเกิดเป็นออสถฐานแทนที่โครงสร้างผลึกแบบอนาเทรส

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....
ปีการศึกษา.....2543.....

ลายมือชื่อนิติด.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

#4170567221: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: SILICA-MODIFIED TITANIUM (IV) OXIDE / TITANIA

SORNNARONG THEINKAEW: SYNTHESIS OF LARGE-SURFACE
AREA SILICA MODIFIED TITANIUM (IV) OXIDE ULTRAFINE
PARTICLES

THESIS ADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing

THESIS CO-ADVISOR: WARAPORN TANAKULRUNGSANK, Dr.Eng

88 pp. ISBN 974-346-079-9

Thermal reaction of titanium (IV) tetra -tert -butoxide in organic media (1,4 butanediol, toluene, 2-propanol) at 300 °C under autogenous pressure yielded nanocrystalline anatase titanium (IV) oxides with diameter of 16-42 nm and BET surface area of 42-100 m² g⁻¹. The physical properties and thermal stability of as-synthesized titanium (IV) oxide can be controlled by the reaction of crystallite formation which depended on the type of organic solvent besides reaction conditions and structure of the alkyl group of the metal alkoxides. When the reaction of crystallite formation occurs rapidly and so does the crystallization of products then as-synthesized titanium (IV) oxide obtained is well-crystallized anatase having high thermal stability. Thermal stability of titanium (IV) oxide can be improved by the addition of tetraethyl orthosilicate (TEOS) in reaction mixture yields silica modified titanium (IV) oxide, which has higher surface area and thermal stability. However, the increase of TEOS content tends to yield amorphous phase instead of anatase structure.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2543.....

ลายมือชื่อนิติ.....*Asana Nuanat*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....*Prasert*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....*Waraporn*.....



ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his greatest gratitude to his advisor, Professor Piyasan Prasertdam, for his invaluable guidance throughout this study. Special thanks to Dr. Waraporn Tanakulrungsank, his co-advisor, for her kind supervision this thesis. In addition, I would also grateful to Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, as the chairman, and Dr. Suphot Phatanasri, a member of thesis committee.

Many thanks for kind suggestions and useful help to Mr. Choowong Chaisuk and Miss Nilnate Oung and many best friends in Chemical Engineering Department who have provides encouragement and co-operation throughout this study.

Finally, he also would like to dedicate this thesis to his parents who have always been the source of his support and encouragement.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	4
III THEORY.....	10
3.1 Titanium (Ti).....	10
3.2 Thermochemical data.....	10
3.3 Titanium (IV) oxide (TiO ₂).....	12
IV EXPERIMENTAL.....	21
4.1 Chemicals.....	21
4.2 Instruments and apparatus.....	22
4.3 Catalyst preparation.....	24
4.4 Characterization of the catalyst samples.....	24
V RESULTS AND DISCUSSION.....	28
5.1 Formation and transformation of pure anatase titanium (IV) oxide.....	28
5.2 Formation and transformation of silica modified titanium (IV) oxide.....	36
5.3 Effect of an increase in silica content on the physical properties and the thermal stability of the products.....	61
5.4 Effect of the formation of anatase on the physical properties and the thermal stability of the products.....	70
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	73
6.1 Conclusions.....	73
6.2 Recommendations.....	73

	PAGE
REFERENCES.....	75
APPENDICES.....	78
APPENDIX A. CALCULATION OF CATALYST PREPARATION.....	79
APPENDIX B. CALCULATION OF SPECIFIC SURFACE AREA.....	81
APPENDIX C. CALCULATION OF CRYSTALLITE SIZE.....	85
VITA.....	88

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Thermal data for changes of state of titanium compounds.....	11
3.2 Thermochemical data for formation of titanium compounds.....	11
3.3 Crystallographic properties of anatase, brookite, and rutile.....	12
4.1 Reagents used for the synthesis of titanium (IV) oxide.....	21
4.2 Operation conditions of gas chromatograph (GOW-MAC).....	25
5.1 BET surface area and crystallite size of products synthesized by 1,4 butanediol and the samples calcined at various temperatures...	40
5.2 BET surface area and crystallite size of products synthesized by toluene and the samples calcined at various temperatures.....	41
5.3 BET surface area and crystallite size of products synthesized by 2-propanol and the samples calcined at various temperatures.....	40

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
4.1 Schematic diagram of the reaction apparatus for the synthesis of titanium (IV) oxide.....	23
4.2 Autoclave reactor.....	23
4.3 Schematic diagram of the BET specific surface area measurement...	26
5.1 XRD patterns of pure anatase titanium (IV) oxide synthesized by 1,4 butanediol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C...	31
5.2 XRD patterns of pure anatase titanium (IV) oxide synthesized by toluene before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	31
5.3 XRD patterns of pure anatase titanium (IV) oxide synthesized by 2-propanol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	32
5.4(a) TEM photograph of as-synthesized titanium (IV) oxide synthesized by 1,4 butanediol.....	33
5.4(b) TEM photograph of pure anatase titanium (IV) oxide synthesized by 1,4 butanediol after calcination at 60°C.....	33
5.4(c) TEM photograph of pure anatase titanium (IV) oxide synthesized by 1,4 butanediol after calcination at 800°C.....	34
5.4(d) TEM photograph of pure anatase titanium (IV) oxide synthesized by 1,4 butanediol after calcination at 1000°C.....	34
5.5(a) TEM photograph of as-synthesized titanium (IV) oxide synthesized by toluene.....	35
5.5(b) TEM photograph of as-synthesized titanium (IV) oxide synthesized by 2-propanol.....	35
5.6(a) XRD patterns of all Si/Ti ratios of silica modified titanium (IV) oxide synthesized by 1,4 butanediol.....	38
5.6(b) XRD patterns of all Si/Ti ratios of silica modified titanium (IV) oxide synthesized by toluene.....	38

	PAGE
5.6(c) XRD patterns of all Si/Ti ratios of silica modified titanium (IV) oxide synthesized by 2-propanol.....	39
5.7(a) XRD patterns of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.05 synthesized by 1,4 butanediol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	43
5.7(b) XRD patterns of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.1 synthesized by 1,4 butanediol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	43
5.7(c) XRD patterns of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.2 synthesized by 1,4 butanediol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	44
5.7(d) XRD pattern of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.3 synthesized by 1,4 butanediol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	44
5.7(e) XRD patterns of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.5 synthesized by 1,4 butanediol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	45
5.8(a) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.05 synthesized by 1,4 butanediol.....	46
5.8(b) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.1 synthesized by 1,4 butanediol.....	46
5.8(c) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.2 synthesized by 1,4 butanediol.....	47
5.8(d) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.3 synthesized by 1,4 butanediol.....	47
5.8(e) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.5 synthesized by 1,4 butanediol.....	48
5.9(a) XRD patterns of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.05 synthesized by toluene before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	49

	PAGE
5.9(b) XRD patterns of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.1 synthesized by toluene before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	49
5.9(c) XRD patterns of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.2 synthesized by toluene before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	50
5.9(d) XRD patterns of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.3 synthesized by toluene before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	50
5.9(e) XRD pattern of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.5 synthesized by toluene before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	51
5.10(a) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.05 synthesized by toluene.....	52
5.10(b) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.1 synthesized by toluene.....	52
5.10(c) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.2 synthesized by toluene.....	53
5.10(d) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.3 synthesized by toluene.....	53
5.10(e) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.5 synthesized by toluene.....	54
5.11(a) XRD patterns of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.05 synthesized by 2-propanol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	55
5.11(b) XRD patterns of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.1 synthesized by 2-propanol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	55
5.11(c) XRD patterns of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.2 synthesized by 2-propanol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	56

	PAGE
5.11(d) XRD patterns of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.3 synthesized by 2-propanol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	56
5.11(e) XRD patterns of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.5 synthesized by 2-propanol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	57
5.12(a) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.05 synthesized by 2-propanol.....	58
5.12(b) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.1 synthesized by 2-propanol.....	58
5.12(c) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.2 synthesized by 2-propanol.....	59
5.12(d) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.3 synthesized by 2-propanol.....	59
5.12(e) TEM photograph of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.5 synthesized by 2-propanol.....	60
5.13(a) FT-IR spectra of titanium (IV) oxide and silica modified titanium (IV) oxide synthesized by 1,4 butanediol.....	63
5.13(b) FT-IR spectra of titanium (IV) oxide and silica modified titanium (IV) oxide synthesized by toluene.....	64
5.13(c) FT-IR spectra of titanium (IV) oxide and silica modified titanium (IV) oxide synthesized by 2-propanol.....	65
5.14 FT-IR spectra of pure anatase titanium (IV) oxide synthesized by 1,4 butanediol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	66
5.15(a) FT-IR spectra of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.5 synthesized by 1,4 butanediol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	67
5.15(b) FT-IR spectra of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.5 synthesized by toluene before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	68

	PAGE
5.15(c) FT-IR spectra of silica modified titanium (IV) oxide with Si/Ti = 0.5 synthesized by 2-propanol before and after calcination at 600, 800 and 1000°C	69
5.16 Mechanism of Glycothermal reaction for the anatase formation.....	70
5.17 Mechanism of reaction in toluene for the anatase formation.....	71
5.18 Mechanism of THyCA reaction for the anatase formation.....	71