

ผลของคว่ำทำลาย อุณหภูมิในการสังเคราะห์ และซิลิกอนที่มีต่อขนาดและความเสถียรทางความร้อน  
ของผลึกไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ เหล็ก (III) ออกไซด์ และสังกะสี (II) ออกไซด์  
ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ โซล โวลเทอร์มอล



นางสาวคณิตดา ธรรมจริยวงศา

## ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต


สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-53-1209-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF SOLVENT, SYNTHESIS TEMPERATURE AND SILICON ON SIZE  
AND THERMAL STABILITY OF TITANIUM (IV) OXIDE, IRON (III) OXIDE  
AND ZINC (II) OXIDE SYNTHESIZED VIA SOLVOTHERMAL PROCESS



Miss Kanitta Thumajariyawongsa

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 2004

ISBN 974-53-1209-6



คณิตศา ธรรมจริยวงศ์: ผลของตัวทำละลาย อุณหภูมิในการสังเคราะห์และซิลิกอนที่มีต่อขนาดและความเสถียรทางความร้อนของผลึกไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ เหล็ก (III) ออกไซด์และสังกะสี (II) ออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มอล (EFFECTS OF SOLVENT, SYNTHESIS TEMPERATURE AND SILICON ON SIZE AND THERMAL STABILITY OF TITANIUM (IV) OXIDE, IRON (III) OXIDE AND ZINC (II) OXIDE SYNTHESIZED VIA SOLVOTHERMAL PROCESS) อ.ที่ปรึกษา: ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อ.ที่ปรึกษาร่วม: อ.ดร.วราภรณ์ ธนะกุลรังสรรค์, 99 หน้า, ISBN 974-53-1209-6

โครงสร้างผลึกระดับนาโนเมตรของไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ เหล็ก (III) ออกไซด์ และสังกะสี (II) ออกไซด์ สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาโซลโวเทอร์มอลในตัวกลางอินทรีย์ คือ 1,4 บิวเทนไดออล หรือโทลูอีน ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาค่าต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้ภาวะการเพิ่มขึ้นของความดันตามอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ขนาดของผลึกที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเพิ่มขึ้นในตัวทำละลายทั้งสองชนิด การสังเคราะห์ในตัวทำละลายทั้งสองชนิดไม่ส่งผลต่อการโตของขนาดผลึกที่สังเคราะห์ได้ สำหรับไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ และเหล็ก (III) ออกไซด์ ส่วนสังกะสี (II) ออกไซด์ ชนิดของตัวทำละลายส่งผลต่อการโตของขนาดผลึก โดยในการสังเคราะห์ใน 1,4 บิวเทนไดออล ทำให้การโตของผลึกสูงกว่าการสังเคราะห์ในโทลูอีน การศึกษาผลของซิลิกอนต่อขนาดผลึกและความเสถียรทางความร้อน พบว่า เมื่อมีการเติมซิลิกอนในปริมาณเท่ากัน ที่ขนาดผลึกเล็ก การเติมซิลิกอนจะทำให้ขนาดผลึกลดลงน้อยกว่าเมื่อเทียบกับผลึกขนาดใหญ่ งานวิจัยนี้ได้ให้นิยามความเสถียรทางความร้อนในเทอมของ  $d_{900}/d_0$  โดย  $d_{900}$  เป็นค่าขนาดผลึกของผลิตภัณฑ์หลังจากผ่านการเผาที่อุณหภูมิ  $900^{\circ}\text{C}$  และ  $d_0$  เป็นค่าขนาดผลึกของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ การเติมซิลิกอนในสารตั้งต้น จะเพิ่มความเสถียรทางความร้อนของโลหะออกไซด์ โดยเฉพาะไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ และสังกะสี (II) ออกไซด์ ผลึกของโลหะออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ผลึกขนาดเล็ก มีค่าความเสถียรทางความร้อนดีกว่าผลึกขนาดใหญ่เมื่อเติมซิลิกอนในปริมาณเท่ากัน

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ลายมือชื่อนิสิต..... ดุจitech จง.พงษ์ ๒๒๗1.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... .....

ปีการศึกษา...2547.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... .....

##4470235121: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: TITANIA/ TITANIUM (IV) OXIDE/ IRON (III) OXIDE/ ZINC (II) OXIDE/  
GLYCOTHERMAL/ SOLVOTHERMAL/ SILICON-MODIFIED TITANIA/ SILICON-MODIFIED  
IRON (III) OXIDE/ SILICON-MODIFIED ZINC (II) OXIDE

KANITTA THUMAJARIYAWONGSA: EFFECTS OF SOLVENT, SYNTHESIS TEMPERATURE AND SILICON ON SIZE AND THERMAL STABILITY OF TITANIUM (IV) OXIDE, IRON (III) OXIDE AND ZINC (II) OXIDE SYNTHESIZED VIA SOLVOTHERMAL PROCESS. THESIS ADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Eng., THESIS CO-ADVISOR: WARAPORN TANAKULRUNGSANK, D.Eng. 99 pp. ISBN 974-53-1209-6

The nanostructured material titanium (IV) oxide, iron (III) oxide and zinc (II) oxide were synthesized via solvothermal reaction in organic media (1,4 butanediol and toluene) at various reaction temperatures for 2 hours under autogenous pressure. For varying the reaction temperatures, the crystallite size increases with an increases of the reaction temperature in both solvents. The synthesis in different solvents does not affected the crystal growth of titanium (IV) oxide and iron (III) oxide which is different from zinc (II) oxide. The effects of silicon on the crystallite size and thermal stability of metal oxide were studied. With the same amount of silicon adding, the reduction of crystal size of the small crystallite size was lower than the large crystal. In this work thermal stability was defined as  $d_{900}/d_0$  where  $d_{900}$  is the crystallite size of product after calcined at 900°C and  $d_0$  is the as-synthesized crystallite size. The addition of silicon in the starting material improves the thermal stability of metal oxide especially titanium (IV) oxide and zinc (II) oxide. The thermal stability of the small as-prepared crystallite size was better than the large crystal compared with the same amount of silicon added.

Department..Chemical Engineering..... Student's signature..Kanitta Thumajariyawongsa.  
Field of study Chemical Engineering..... Advisor's signature..... Piyasan Praserttham  
Academic year.....2004..... Co-Advisor's signature..... Waraporn Tanakulrungsank

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her greatest gratitude to her advisor, Professor Dr. Piyasan Prasertdam for his invaluable guidance, continuous advice, encouragement and constant support throughout this study. Special thanks to Dr. Waraporn Tanakulrungsank, her co-advisor, for her kind supervision in this thesis. She would also gratefully thank to Associate Professor Dr. Ura Pancharoen, as the chairman, Dr. Varong Pavarajarn and Dr. Montree Wongsri, as the member of the thesis committee.

Many thanks for the kind suggestions and useful help to Miss Patta Soisuwan, Miss Jantana Wiwattanapongpan, Mr. Kampol Silpasup, Miss Dalad Thumajariyawongsa and many friends in the Petrochemical Laboratory who always provide the encouragement and co-operate along the thesis study.

Finally, she would like to thank to her beloved parents, all family members, and friends for their moral support and great inspiration which encouraged her to persue this study successfully.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## CONTENTS (cont.)

	<b>Page</b>
IV EXPERIMENTAL.....	36
4.1 Chemicals.....	36
4.2 Instruments and apparatus.....	38
4.2.1 Autoclave reactor.....	38
4.2.2 Automatic temperature controller.....	38
4.2.3 Electrical furnace (Heater).....	38
4.2.4 Gas controlling system.....	38
4.3 Metal Oxides preparation.....	39
4.4 Characterization.....	40
4.4.1 X-Ray Diffraction (XRD).....	40
4.4.2 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	41
4.4.3 Surface Area Measurement.....	41
V RESULTS AND DISCUSSION.....	42
5.1 Formation of pure metal oxide.....	42
5.1.1 Formation of titanium (IV) oxide and the effect of reaction temperature on titanium (IV) oxide product.....	42
5.1.1.1 Reaction in 1,4-butanediol.....	42
5.1.1.2 Reaction in toluene.....	47
5.1.2 Formation of iron (III) oxide and the effect of reaction temperature on iron (III) oxide product.....	51
5.1.2.1 Reaction in 1,4-butanediol.....	51
5.1.2.2 Reaction in toluene.....	55
5.1.3 Formation of zinc (II) oxide and the effect of reaction temperature on zinc (II) oxide product.....	58
5.1.3.1 Reaction in 1,4-butanediol.....	58
5.1.3.2 Reaction in toluene.....	61



## CONTENTS (cont.)

	<b>Page</b>
5.2 Effects of solvent and reaction temperature on the crystallite size of metal oxide product.....	64
5.2.1 Effects of solvent and reaction temperature on titanium (IV) oxide.....	64
5.2.2 Effects of solvent and reaction temperature on iron (III) oxide.....	65
5.2.3 Effects of solvent and reaction temperature on zinc (II) oxide.....	65
5.3 Formation of silicon modified metal oxide.....	66
5.3.1 Formation of silicon modified titanium (IV) oxide.....	66
5.3.2 Formation of silicon modified iron (III) oxide..	75
5.3.3 Formation of silicon modified zinc (II) oxide...	79
5.4 Effects of silicon on the crystallite size of metal oxide product.....	84
5.4.1 Effects of silicon on the crystallite size of titanium (IV) oxide.....	84
5.4.2 Effects of silicon on the crystallite size of iron (III) oxide.....	84
5.4.3 Effects of silicon on the crystallite size of zinc (II) oxide.....	85
5.5 Effects of silicon on the thermal stability of metal oxide product.....	86
5.5.1 Effects of silicon on the thermal stability of titanium (IV) oxide.....	86
5.5.2 Effects of silicon on the thermal stability of iron (III) oxide.....	87
5.5.3 Effects of silicon on the thermal stability of zinc (II) oxide.....	87
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION.....	89
6.1 Conclusions.....	89

## CONTENTS (cont.)

	<b>Page</b>
6.2 Recommendation.....	89
REFERENCES.....	90
APPENDICES.....	94
APPENDIX A. CALCULATION OF CATALYST OPERATION.....	95
APPENDIX B. CALCULATION OF CATALYST SIZE...	96
APPENDIX C. CALCULATION OF SPECIFIC SURFACE AREA.....	98
VITA.....	99


  
 ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF TABLES

Table	Page
3.1 The iron oxide.....	28
4.1 Reagent used for the synthesized of metal oxides.....	37
5.1 Crystallite size and surface area of the titanium (IV) oxide products synthesized in 1,4-BG at different reaction temperature.....	45
5.2 Crystallite size and surface area of the titanium (IV) oxide products synthesized in toluene at different reaction temperature.....	49
5.3 Crystallite size and surface area of the iron (III) oxide products synthesized in 1,4-BG at different reaction temperature.....	53
5.4 Crystallite size and surface area of the iron (III) oxide products synthesized in toluene at different reaction temperature.....	56
5.5 Crystallite size and surface area of the zinc (II) oxide products synthesized in 1,4-BG at different reaction temperature.....	59
5.6 Crystallite size and surface area of the zinc (II) oxide products synthesized in toluene at different reaction temperature.....	62
5.7 Crystallite size data of titanium (IV) oxide synthesized at various reaction temperature for the different molar ratio of Si/Ti before calcination ( $d_0$ ) and calcined product of 900°C ( $d_{900}$ ).....	70
5.8 Crystallite size data of iron (III) oxide synthesized at various reaction temperature for the different molar ratio of Si/Fe before calcination ( $d_0$ ) and calcined product of 900°C ( $d_{900}$ ).....	76
5.9 Crystallite size data of zinc (II) oxide synthesized at various reaction temperature for the different molar ratio of Si/Zn before calcination ( $d_0$ ) and calcined product of 900°C ( $d_{900}$ ).....	81
C.1 Density of transition metal oxide.....	98

## LIST OF FIGURES

<b>Figure</b>	<b>Page</b>
4.1 Schematic diagram of the autoclave reactor.....	39
4.2 Schematic diagram of the reaction apparatus.....	39
5.1 Mechanism of glycothermal reaction for the anatase formation.....	43
5.2 XRD patterns of titania products synthesized in 1,4-BG for various reaction temperature.....	43
5.3 SEM morphology of titania products synthesized in 1,4-BG for various reaction temperature.....	46
5.4 Mechanism of reaction in toluene for the titania products.....	47
5.5 XRD patterns of titania products synthesized in toluene for various reaction temperature.....	48
5.6 SEM morphology of titania products synthesized in toluene for various reaction temperature.....	50
5.7 XRD patterns of iron (III) oxide products synthesized in 1,4-BG for various reaction temperature.....	52
5.8 SEM morphology of iron (III) oxide products synthesized in 1,4-BG for various reaction temperature.....	54
5.9 XRD patterns of iron (III) oxide products synthesized in toluene for various reaction temperature.....	55
5.10 SEM morphology of iron (III) oxide products synthesized in toluene for various reaction temperature.....	57
5.11 XRD patterns of zinc (II) oxide products synthesized in 1,4-BG for various reaction temperature.....	58
5.12 SEM morphology of zinc (II) oxide products synthesized in 1,4-BG for various reaction temperature.....	60
5.13 XRD patterns of zinc (II) oxide products synthesized in toluene for various reaction temperature.....	61
5.14 SEM morphology of zinc (II) oxide products synthesized in toluene for various reaction temperature.....	63
5.15 Relation between reaction temperatures and solvents on the crystallite size of titanium (IV) oxide.....	64

## LIST OF FIGURES (cont.)

<b>Figure</b>	<b>Page</b>
5.16 Relation between reaction temperatures and solvents on the crystallite size of iron (III) oxide.....	65
5.17 Relation between reaction temperatures and solvents on the crystallite size of zinc (II) oxide.....	66
5.18 XRD patterns of silicon modified titania products for various silicon contents at 230°C.....	68
5.19 XRD patterns of silicon modified titania products for various silicon contents at 250°C.....	68
5.20 XRD patterns of silicon modified titania products for various silicon contents at 320°C.....	69
5.21 XRD patterns of silicon modified titania products for various silicon contents at 340°C.....	69
5.22 SEM morphology of silicon modified titania products at 230°C.....	71
5.23 SEM morphology of silicon modified titania products at 250°C.....	72
5.24 SEM morphology of silicon modified titania products at 320°C.....	73
5.25 SEM morphology of silicon modified titania products at 340°C.....	74
5.26 XRD patterns of silicon modified iron (III) oxide for various silicon contents at 220°C.....	75
5.27 XRD patterns of silicon modified iron (III) oxide for various silicon contents at 300°C.....	76
5.28 SEM morphology of silicon modified iron (III) oxide product at 220°C....	77
5.29 SEM morphology of silicon modified iron (III) oxide product at 300°C....	78
5.30 XRD patterns of silicon modified zinc (II) oxide for various silicon contents at 200°C.....	79
5.31 XRD patterns of silicon modified zinc (II) oxide for various silicon contents at 300°C.....	80
5.32 SEM morphology of silicon modified zinc(II) oxide product at 200°C...	82
5.33 SEM morphology of silicon modified zinc(II) oxide product at 300°C...	83
5.34 Effect of %Si on the reduction of crystal size of titanium (IV) oxide.....	84
5.35 Effect of %Si on the reduction of crystal size of iron (III) oxide.....	85

**LIST OF FIGURES (cont.)**

<b>Figure</b>	<b>Page</b>
5.36 Effect of %Si on the reduction of crystal size of zinc (II) oxide.....	85
5.37 Effect of %Si on the thermal stability of titanium (IV) oxide.....	86
5.38 Effect of %Si on the thermal stability of iron (III) oxide.....	87
5.39 Effect of %Si on the thermal stability of zinc (II) oxide.....	88
B.1 The 101 diffraction peak of titania for calculation of the crystallite size.....	97



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย