

ผลของภาวะการเตรียมต่อสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์แอโรเจล

นาย พนมชัย สว่างใจ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF PREPARATION CONDITIONS ON PROPERTIES OF
TITANIUM DIOXIDE AEROGEL

Mr. Panomchai Sawangjai

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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University


Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University

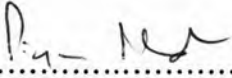
500331

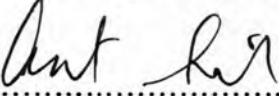
Thesis Title EFFECT OF PREPARATION CONDITIONS ON
 PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE AEROGEL
By Mr. Panomchai Sawangjai
Field of Study Chemical Engineering
Thesis Advisor Akawat Sirisuk, Ph.D.

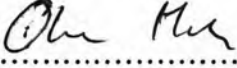
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

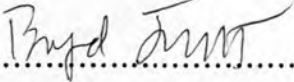

.....Dean of the Faculty of Engineering
(Associate Professor Boonsom Lerdhirunwong, Dr. Ing.)

THESIS COMMITTEE


.....Chairman
(Professor Piyasan Prasertdam, Dr. Ing.)


.....Thesis Advisor
(Akawat Sirisuk, Ph.D.)


.....External Member
(Assistant Professor Okorn Mekasuwandumrong, Ph.D.)


.....Member
(Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.)

พนมชัย สว่างใจ : ผลของภาวะการเตรียมต่อสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์แอโรเจล
(EFFECT OF PREPARATION CONDITIONS ON PROPERTIES OF
TITANIUM DIOXIDE AEROGEL) อ. ที่ปรึกษา: ดร. อัครวัต ศิริสุข, 74 หน้า

ไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกเตรียมด้วยวิธีโซลเจลโดยใช้ไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์เป็นสารตั้งต้น แล้วศึกษาผลของตัวทำละลายต่อสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ตรวจสอบโดยใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกันสองชนิดคือ เอทานอล และ เมทานอล ในการสังเคราะห์ เจลเปียกที่เตรียมได้จะนำไปอบแห้งภายใต้สภาวะที่ต่างกันสองสภาวะ สภาวะแรกเจลจะถูกอบแห้งภายใต้สภาวะบรรยากาศเพื่อให้เกิดเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ซีโรเจล สภาวะที่สอง เจลจะถูกอบแห้งภายใต้สภาวะวิกฤตโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่เหนือจุดวิกฤตเพื่อให้เกิดเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์แอโรเจล หลังจากนั้นจะให้ความร้อนแก่เจลภายใต้การไหลของอากาศหรือของไนโตรเจนที่อุณหภูมิในช่วง 350 ถึง 600 องศาเซลเซียส เพื่อที่จะศึกษาผลของสภาวะของการเผาต่อสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ พื้นที่ผิวและปริมาณรูพรุนของแอโรเจลที่สังเคราะห์ได้มีมากกว่าของซีโรเจลที่สังเคราะห์ได้ จำนวนสารอินทรีย์ที่เหลืออยู่ในแอโรเจลที่สังเคราะห์ได้มีมากกว่าในซีโรเจลที่สังเคราะห์ได้ การเปลี่ยนเฟสจากอสังฐาน ไปเป็น อนาเทส และ จากอนาเทส ไปเป็น รูไทต์ ในแอโรเจล เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าของซีโรเจล ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกทดสอบด้วยปฏิกิริการย่อยสลายของเอทิลีนในสภาวะก๊าซภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต ซึ่ง ไทเทเนียมไดออกไซด์ซีโรเจลมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาด้วยแสงมากกว่าแอโรเจล แสดงให้เห็นว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาด้วยแสงไม่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิว ไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเตรียมโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายและเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาด้วยแสงที่มากที่สุด ในขณะที่ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาด้วยแสงที่มากที่สุดของไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเตรียมโดยใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลายจะเกิดขึ้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดจากผลของปริมาณของความบกพร่องบนพื้นที่ผิวและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต..... นพนชัย สว่างใจ.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ปีการศึกษา.....2550.....

##4970451821: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: TITANIUM DIOXIDE / AEROGEL / SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

PANOMCHAI SAWANGJAI: EFFECT OF PREPARATION CONDITIONS ON PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE AEROGEL.

THESIS ADVISOR: AKAWAT SIRISUK, Ph.D, 74 pp.

Titanium dioxide was synthesized using titanium isopropoxide as a precursor via a sol-gel method. The effect of solvent on properties of TiO_2 was investigated by using two different alcohols, i.e. ethanol and methanol as a solvent in the synthesis. The resulting wet gel was dried under two different conditions: firstly, under ambient atmosphere to form TiO_2 xerogel and secondly, under critical drying condition using supercritical CO_2 to form TiO_2 aerogel. After drying, heat treatment of the gels was performed under a flow of either air or nitrogen at a temperature ranging from $350\text{ }^\circ\text{C}$ to $600\text{ }^\circ\text{C}$ in order to study the effect of calcination condition on properties of TiO_2 . The specific surface area and pore volume of as-synthesized aerogels were significantly higher than those of as-synthesized xerogel. More organic residue remained in as-synthesized aerogel than in xerogel. The phase transformations from amorphous to anatase and from anatase to rutile in aerogel occurred at a higher temperature than that of the phase transformations in xerogel did. The photocatalytic activities of TiO_2 catalysts were evaluated for degradation of ethylene in a gas phase under UV illumination. The photocatalytic activities of xerogel samples were higher than those of aerogel, which indicated that the photocatalytic activities did not depend on specific surface area. TiO_2 sample that was prepared with ethanol as a solvent and was calcined at $400\text{ }^\circ\text{C}$ exhibited the maximum photocatalytic activity while the maximum photocatalytic activity of TiO_2 that was prepared with methanol as a solvent was observed in the sample that was calcined at $500\text{ }^\circ\text{C}$. The result may be attributed to the amount of Ti^{3+} surface defects and the crystallinity of anatase in TiO_2 .

Department.....Chemical Engineering..... Student's signature.....*Panomchai Sawangjai*
 Field of study....Chemical Engineering..... Advisor's signature.....*Akat Sirisuk*
 Academic year.....2007.....

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis would not have been possible to complete without the support of the following individuals. Firstly, I would like to express my profound gratitude to my advisor, Dr. Akawat Sirisuk for his invaluable suggestion, support and encouragement throughout the entire process of this thesis. And I also wish to express my grateful to Professor Dr. Piyasan Prasertdam, who has been the chairman for his kind supervision over this thesis, Assistant Professor Bunjerd jongsomjit and Assistant Professor Okorn Mekasuvandumrong, as members of the thesis committee for their interest, comments, suggestions and support throughout this thesis. A special gratitude to Assistant Professor Joonjai Panpranot for her suggestion and lecture about instruments.

The financial supports from the Graduate School of Chulalongkorn University are also gratefully acknowledged.

Many thanks for kind suggestions and useful help from several friends at Center of Excellence in Catalysis and Catalytic Reaction Engineering who always provide the encouragement and assistance along the way.

Finally, I wish to express my profound gratitude to my family for their supports, encouragement throughout.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	3
III THEORY.....	9
3.1 Aerogel.....	9
3.1.1 Sol-gel method.....	9
3.1.2 Supercritical Drying.....	10
3.2 Titanium Dioxide.....	13
3.3 Photocatalytic reaction.....	16
IV EXPERIMENTAL.....	19
4.1 Catalytic preparation.....	19
4.1.1 Chemicals	19
4.1.2 Preparation of TiO ₂	19
4.1.3 System for supercritical CO ₂ drying.....	20
4.2 Catalyst Characterization	20
4.2.1 X-ray diffraction analysis (XRD).....	20
4.2.2 Nitrogen physisorption.....	21
4.2.3 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	21
4.2.4 Electron spin resonance (ESR).....	21
4.2.5 Thermal analysis (TGA).....	21
4.3 Photocatalytic reaction... ..	22
4.3.1 Photocatalytic reaction system.....	22
4.3.2 Measurement of photocatalytic activity.....	23
V RESULTS AND DISCUSSION.....	24

CHAPTER		
5.1	Characterization of TiO ₂	24
5.1.1	Crystal structure.....	24
5.1.2	Thermal gravimetric analyzer.....	27
5.1.3	Specific surface area.....	30
5.1.4	Fourier transform infrared spectroscopy measurement.....	35
5.1.5	Electron spin resonance spectroscopy measurement.....	38
5.1.6	Photocatalytic activity.....	39
5.2	Characterization of TiO ₂ used methanol as solvent.....	41
5.2.1	Crystal structure.....	42
5.2.2	Thermal gravimetric analyzer.....	44
5.2.3	Specific surface area.....	48
5.2.4	Fourier transform infrared spectroscopy measurement.....	52
5.2.5	Electron spin resonance spectroscopy measurement.....	55
5.2.6	Photocatalytic activity.....	56
VI	CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS.....	59
6.1	Conclusion.....	59
6.2	Recommendations for the future studies.....	60
	REFERENCES.....	61
	APPENDICES.....	64
	APPENDIX A CALCULATION OF THE CRYSTALLITE SIZE.....	65
	APPENDIX B THE OPERATION CONDITIONS OF GAS CHROMATOGRAPHY.....	68
	APPENDIX C DETERMINATION OF TI ³⁺ SURFACE DEFECT FROM ESR MEASUREMENT.....	70
	APPENDIX D THE CHARACTERISTIC OF REACTANT TESTED IN THE PHOTOCATALYTIC OXIDATION.....	71
	LIST OF PUBLICATION.....	73
	VITA.....	74

LIST OF TABLES

Table		Page
3.1	Critical properties of various solvents.....	11
3.2	Comparison of properties of rutile, brookite and anatase.....	13
4.2	Operating conditions of gas chromatograph.....	23
5.1	Pore structure information of TiO ₂ aerogels and xerogels.....	34
5.2	Amount of Ti ³⁺ surface defect of TiO ₂ xerogel and aerogel, which were calcined under a flow of air for two hours at a temperature ranging from 350 °C to 600 °C.....	38
5.3	Amount of Ti ³⁺ surface defect of TiO ₂ xerogel and aerogel, which were calcined under a flow of nitrogen for two hours at a temperature ranging from 350 °C to 600 °C.....	39
5.4	Intensity of (101) XRD diffraction peak of various TiO ₂ samples...	41
5.5	Pore structure information of TiO ₂ aerogels and xerogels, which used methanol as solvent.....	51
5.6	Amount of Ti ³⁺ surface defect of TiO ₂ xerogel and aerogel, which were calcined under a flow of air for two hours at a temperature ranging from 350 °C to 600 °C.....	55
5.7	Amount of Ti ³⁺ surface defect of TiO ₂ xerogel and aerogel, which were calcined under a flow of air for two hours at a temperature ranging from 350 °C to 600 °C.....	56
5.8	Intensity of (101) XRD diffraction peak of various TiO ₂ samples, which used methanol as solvent.....	58

LIST OF FIGURES

Figure		Page
3.1	Temperature-pressure diagrams for supercritical drying.....	10
3.2	photocatalytic process occurring on an irradiated surface of semiconductor particle.....	16
4.1	Schematic diagram of a system used for supercritical CO ₂ drying..	20
4.2	Schematic diagram of Photocatalytic system.....	22
5.1	XRD patterns of (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel, which were calcined under a flow of air for two hours at a temperature ranging from 350 °C to 600 °C.....	25
5.2	XRD patterns of (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel, which were calcined under a flow of nitrogen for two hours at a temperature ranging from 350 °C to 600 °C.....	26
5.3	TGA/DSC curves under air flow of (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel.....	28
5.4	TGA/DSC curves under nitrogen flow of (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel.....	29
5.5	Specific surface area of TiO ₂ samples were calcined under a flow of air or nitrogen for two hours at a temperature between 350 °C and 600 °C.....	31
5.6	Pore size distribution of (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel were calcined under a flow of air for two hours at a temperature between 350 °C and 600 °C.....	32
5.7	Pore size distribution of (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel were calcined under a flow of nitrogen for two hours at a temperature between 350 °C and 600 °C.....	33
5.8	Infrared spectra of (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel, which were calcined under a flow of air for two hours at a temperature ranging from 350 °C to 600 °C.....	36

Figure

5.9	Infrared spectra of TiO ₂ (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel, which were calcined under a flow of nitrogen for two hours at a temperature ranging from 350 °C to 600 °C.....	37
5.10	Photocatalytic activities of various TiO ₂ aerogels and xerogels.....	40
5.11	XRD patterns of (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel, which used methanol as solvent and were calcined under a flow of air for two hours at a temperature ranging from 350 °C to 600 °C.....	43
5.12	XRD patterns of (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel, which used methanol as solvent and were calcined under a flow of nitrogen for two hours at a temperature ranging from 350 °C to 600 °C.....	44
5.13	TGA/DSC curves under air flow of (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel, which used methanol as solvent.....	46
5.14	TGA/DSC curves under air flow of (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel, which used methanol as solvent.....	47
5.15	Specific surface area of TiO ₂ sample, which used methanol as solvent and were calcined under a flow of air or nitrogen for two hours at temperature between 350 °C and 600 °C.....	48
5.16	Pore size distribution of TiO ₂ (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel, which used methanol as solvent and were calcined under a flow of air for two hours at temperature between 350 °C and 600 °C.....	49
5.17	Pore size distribution of TiO ₂ (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel, which used methanol as solvent and were calcined under a flow of nitrogen for two hours at temperature between 350 °C and 600 °C.....	50
5.18	Infrared spectra TiO ₂ (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel, which used methanol as solvent and were calcined under a flow of air for two hours at a temperature ranging from 350 °C to 600 °C...	53

Figure

5.19	Infrared spectra of (a) TiO ₂ xerogel and (b) TiO ₂ aerogel, which used methanol as solvent and were calcined under a flow of nitrogen for two hours at a temperature ranging from 350 °C to 600 °C.....	54
5.20	Photocatalytic activities of various TiO ₂ aerogels and xerogels, which used methanol as solvent.....	57