

**SYNTHESIS AND APPLICATION OF BISMUTH ALKOXIDE
AND BISMUTH TITANATE**



Ruethaithip Wisedsri

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2012


551762

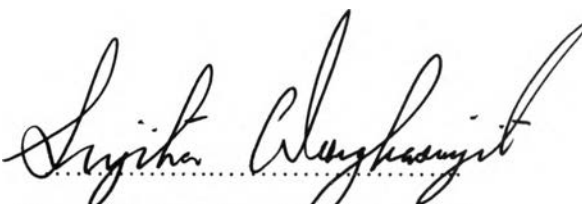
Thesis Title: Synthesis and Application of Bismuth Alkoxide and Bismuth Titanate
By: Ruethaithip Wisedsri
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan

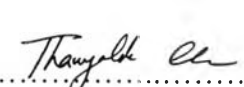
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.



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


Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


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


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


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


.....
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

ABSTRACT

4782007063: Polymer Science Program

Ruethaithip Wisedsri: Synthesis and Application of Bismuth Alkoxide and Bismuth Titanate

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, 114 pages

Keywords: Bismuth alkoxide, Bismuth titanate, Bismuth oxide

Recently, bismuth containing material was used in a number of applications such as sensor, photocatalyst, and electronics. For instance, bismuth titanate sillenite phase performed a remarkable potential in visible light photocatalyst. Due to its signified importance in nanotechnology, it is necessary to explore a potential precursor capable to control its reactivity. Therefore, in this research, high purity, non-toxic and facile storage bismuth alkoxide precursor was successfully synthesized; and was further used to synthesize perovskite bismuth titanate. It was found that this precursor can be controlled its reactivity for obtaining the bismuth titanate product via sol-gel process. Moreover, by adjusting the synthesis condition, the three-dimension flower-like structure of the bismuth alkoxide precursor was obtained via controlling reaction time, reaction temperature, and chemical composition. The bismuth alkoxide precursor was also transformed to bismuth oxide by calcinations at 300 °C while maintaining the three-dimension flower-like structure. Sillenite bismuth titanate was tested the photocatalytic activity by comparing to TS-1 zeolite catalyst for waste water treatment using reactive black 5 dye as a model. Moreover, the morphology of the sillenite bismuth titanate precursor was investigated by varying reaction time, and it was found that at 30 min. a leaf and plate-like structure was observed. At 1 h reaction time, the flower-like structure was formed and the flower-like formation was complete within 2h. The bismuth titanate phase is obtained by calcinations of the precursor at 600 °C for 30 min.

บทคัดย่อ

ฤทัยทิพย์ วิเศษศรี : การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้สารประกอบบิสมัทอัลคอกไซด์ และบิสมัทไททาเนต (Synthesis and Application of Bismuth Alkoxide and Bismuth titanate) อ.ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธัญลักษณ์ ฉายสุวรรณ, 114 หน้า

เมื่อเร็วๆ นี้ ได้มีการนำสารประกอบของบิสมัทไปใช้ประโยชน์ในหลายด้าน เป็นต้นว่า นำไปใช้เป็นเซนเซอร์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง หรือใช้ประโยชน์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ตัวอย่างเช่น บิสมัทไททาเนต (ซิลเลไนต์) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตอบสนองต่อแสงในช่วงวิจิเบิล/ เนื่องจากบิสมัทมีความสำคัญต่อการพัฒนาทางด้านเทคโนโลยี การผลิตบิสมัทต้องอาศัยสังเคราะห์สารตั้งต้นอย่างเหมาะสมให้สามารถควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์สารตั้งต้นบิสมัทอัลคอกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ไม่เป็นอันตราย และสามารถเก็บไว้ได้นานโดยไม่ต้องใช้กระบวนการเก็บที่ซับซ้อน รวมทั้งนำสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ขึ้นไปใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบบิสมัทไททาเนต จากการศึกษาพบว่า สารตั้งต้นบิสมัทอัลคอกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถควบคุมความไวในการเกิดสารประกอบบิสมัท ไททาเนต (เพอโรฟสไกท์) ด้วยกระบวนการ โซล-เจล ได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ เมื่อมีการปรับเปลี่ยนสถานะในการสังเคราะห์พบว่า สารตั้งต้นบิสมัทอัลคอกไซด์ที่ได้มีโครงสร้างเป็นดอกไม้สามมิติ และสามารถปรับโครงสร้างภายในได้ด้วยการควบคุมระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ การควบคุมอุณหภูมิ และการควบคุมองค์ประกอบทางเคมี เมื่อนำสารตั้งต้นบิสมัทอัลคอกไซด์ไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จะได้สารประกอบบิสมัทออกไซด์ที่มีโครงสร้างสามมิติที่ยังคงรูปทรงเหมือนเดิม พร้อมกันนี้ยังได้ทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการบำบัดน้ำเสียของสารประกอบบิสมัทไททาเนต โดยเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เอสวันซีโอไลด์ สีข้อมที่ใช้เป็นตัวแทนในการทดสอบ คือ รีแอกทีฟแบลคไฟฟ จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ บิสมัทไททาเนตพบว่า สารประกอบบิสมัทไททาเนต (ซิลเลไนต์) มีโครงสร้างสามมิติเช่นกัน แต่ต้องมีการควบคุมเวลาในการสังเคราะห์ ซึ่งพบว่า เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 30 นาที จะให้โครงสร้างรูปทรงใบไม้ และแผ่นวงกลม แต่เมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง โครงสร้างรูปใบไม้เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างดอกไม้สามมิติ และเป็นรูปทรงดอกไม้สามมิติอย่างสมบูรณ์เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์นาน 2 ชั่วโมง จากนั้น เมื่อเผาสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ก็จะได้สารประกอบบิสมัทไททาเนตอย่างสมบูรณ์

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to acknowledge with deepest thanks Associate Professor Sujitra Wongkasemjit, who gave her an opportunity to study Ph.D., advice and supported her throughout her work with patience and knowledge. The author also appreciates for her inspiration, encouragement, help, and proof-reading all of her works, manuscripts, and dissertation. The author would like to express her appreciation to Assistant Professor Thanyalak Chaisuwan and Professor Alexander M. Jamieson for the suggestion and advices.

The author would like to express her appreciation to all Professors who have tendered invaluable knowledge at the Petroleum and Petrochemical College. The author would like to give special thanks to Assistant Professor Pomthong Malakul, Assistant Professor Hathaikarn Manuspiya, and Assistant Professor Bussarin Ksapabutr, for kindly being research committee members.

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Ratchadapisake Sompote Fund, Chulalongkorn University, the Petroleum and Petrochemical College, and by the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

The author would also acknowledge all PPC staff for their laboratory and official supports.

The author would like to express her thankfulness to her friends who helped and encouraged whenever she fell down.

The author would like to deeply appreciation to her family for their support helped her overcome many crisis situation and finish this dissertation, especially, for her mother who gave her a constant source of love, support and strength all these years.

Finally, the author would like to acknowledge everybody who was important to the successful of this work, as well as expressing her apology that she could not mention personally one by one.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Figures	ix
List of Tables	xiv
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II THEORITICAL BACKGROUND AND LITERATURE	
REVIEW	3
2.1 Physical and chemical properties of bismuth	3
2.2 Bismuth alkoxide	4
2.3 Polyol process	5
2.4 Hierarchical structure	6
2.5 Bismuth oxide	14
2.6 Bismuth titanate	15
 III EXPERIMENTAL	18
3.1 Materials	18
3.2 Facile route to synthesize bismuth titanate	18
3.3 Flower-like bismuth oxide	19
3.4 Catalyst preparation (TS-1 zeolite, bismuth titanate) and photocatalytic activity testing	19
3.5 Preparation of hierarchical Bi ₁₂ TiO ₂₀ architecture	21
3.6 Characterization	21

CHAPTER		PAGE
IV	A SIMPLE ROUTE TO BISMUTH TITANATE FROM BISMUTH GLYCOLATE PRECURSOR VIA SOL-GEL PROCESS	23
	4.1 Abstract	23
	4.2 Introduction	23
	4.3 Experimental	24
	4.4 Results and Discussion	26
	4.5 Conclusions	36
	4.6 Acknowledgments	37
	4.7 References	37
V	FACILE SYNTHESIS OF FLOWER-LIKE BISMUTH OXIDE: CONTROLLABLE MORPHOLOGY	41
	5.1 Abstract	41
	5.2 Introduction	41
	5.3 Experimental	42
	5.4 Results and Discussion	43
	5.5 Conclusions	57
	5.6 Acknowledgements	58
	5.7 References	58
VI	COMPARISON OF TS-1 ZEOLITE TO BISMUTH TITANATE PHOTOCATALYST FOR WASTE WATER TREATMENT USING REACTIVE BLACK 5 DYE AS MODEL	62
	6.1 Abstract	62
	6.2 Introduction	63
	6.3 Experimental	64
	6.4 Results and discussion	66
	6.5 Conclusions	79
	6.6 Acknowledgements	79
	6.7 References	79

CHAPTER	PAGE
VII HIERARCHICAL ARCHITECTURE OF $\text{Bi}_{12}\text{TlO}_{20}$ VIA ETHYLENE GLYCOL-MEDIATED SYNTHESIS ROUTE	84
7.1 Abstract	84
7.2 Introduction	84
7.3 Experimental	85
7.4 Results and discussion	86
7.5 Conclusions	91
7.6 Acknowledgements	91
7.7 References	91
VII CONCLUSIONS	95
REFERENCES	96
CURRICULUM VITAE	113

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Methods used to synthesize bismuth alkoxide.	4
2.2	Calculated ΔG of reduction (ΔG_{red}) by ethylene glycol at 200°C for various oxides assuming a total oxidation of the alcohol and the formation of the metal according to reaction in equation (1). The shadowed and nonshadowed labels indicate experimentally nonreduced and reduced oxides, respectively.	7
2.3	Reaction steps and intermediate phase observable during the reaction of various oxides in ethylene glycol.	8
2.4	a) SEM image of the as-prepared iron oxide precursor, b) transmission electron microscopy (TEM) images of the individual flower-like structure of the iron oxide precursor.	9
2.5	a) Schematic illustration of the morphological evolution process of a) iron oxide precursor and b) lutetium oxide precursor.	10
2.6	a) Low- and b) high-magnifications of FE-SEM images of the Co chains.	11
2.7	Illustration of possible formation mechanism of hierarchical structures of a) BiOX and b) FeWO ₄ .	12
2.8	Polymorph of the phase formation of bismuth oxide.	14
2.9	Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ phase diagram .	17

FIGURE	PAGE
CHAPTER IV	
4.1 FT-IR spectra of ethylene glycol and bismuth glycolate.	26
4.2 TG-DTA, Solid state ^{13}C -NMR, and XRD results of bismuth glycolate.	28
4.3 FT-IR spectra of the dried precursors using different acetic acid-to-ethanol ratios.	30
4.4 TG-DTA of sample using acetic acid-to-ethanol ratio of 0.1.	31
4.5 X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ calcined at 600 °C for 1 h using different A/E ratios	32
4.6 X-ray diffraction patterns of as synthesised and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ calcined at different temperatures.	33
4.7 Images (SEM) of bismuth titanate obtained from using different stirring times of; (a) 1, (b) 3, and (c-d) 6 h with magnification of 60,000 and 150,000, respectively.	34
4.8 X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ synthesized at different mechanical stirring times	35
4.9 XRD patterns of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ calcined at 600 °C for a) 1, b) 2, and c) 3 h.	36
CHAPTER V	
5.1 Morphology of bismuth oxide precursor synthesized at; a) 100°, b) 150°, and c-d) 200 °C.	44
5.2 FT-IR spectra of a) EG, and bismuth oxide precursor synthesized at b) 100°,c) 150°, and (d) 200 °C.	45
5.3 XRD patterns of the bismuth oxide precursor synthesized at a) 100°. b) 150°, c) 200 °C, and JCPDS 5-519.	46
5.4 Low and high magnifications of SEM images of the bismuth oxide precursor synthesized without TEA at temperature of a-b) 100°, and c-d) 150 °C	48

FIGURE	PAGE
5.5 Low and high magnifications of SEM images of the samples synthesized at 150 °C without TEA a-b), and with 0.1 (c,d), and 0.2 (e,f) mole of TEA.	49
5.6 Formation mechanism of the bismuth oxide flower-like structure obtained a) at 5 min, b) 15 min, c) 1h, d) 2h, e) STEM image of the bismuth oxide precursor synthesized for 2h without TEA (taken at 80,000 magnification), and f) STEM image of the individual nanoplate (taken at 90,000 magnification).	50
5.7 SEM images of the samples using different initial concentrations of bismuth ion of a) 25mM, b) 50 M, c) 100 mM, and d) 150 mM.	52
5.8 Schematic diagram of the proposed growth mechanism of the flower-like structure of the bismuth oxide precursor.	53
5.9 a) TG-curve of the bismuth oxide precursor synthesized at 150 °C without TEA, and b) XRD patterns of the bismuth oxide obtained from calcining the bismuth oxide precursor at different temperatures.	55
5.10 SEM images of the bismuth oxide;a) calcined at 300 °C for 1h and taken at low magnification, and b) high magnification, c-d) calcined at 400 ° and 500 °C, respectively.	56

CHAPTER VI

6.1 Effect of pH on a) decoloration and b) mineralization of RB5 using TS-1 catalyst with Si/Ti = 12 in the presence of 10mM H ₂ O ₂ at 25°C.	67
---	----

FIGURE	PAGE
6.2 Effect of pH on a) decoloration and b) mineralization of RB5 using bismuth titanate catalyst in the presence of 10 mM H ₂ O ₂ at 25°C.	69
6.3 Effect of H ₂ O ₂ concentration on a) decoloration and b) mineralization of RB5 using TS-1 zeolite catalyst with Si/Ti = 12 at pH 3 and 25°C.	70
6.4 Influence of H ₂ O ₂ concentration on a) decoloration and b) mineralization of RB5 using bismuth titanate as catalyst at pH 3 and 25°C.	70
6.5 a) Decoloration and b) mineralization of RB5 in the presence of 30 mM H ₂ O ₂ at pH 3 and 25°C using various Si/Ti ratios of TS-1 zeolite catalysts.	72
6.6 Activation energies of a) TS-1 and b) bismuth titanate in the presence of 30 mM of H ₂ O ₂ at pH 3.	76
6.7 a) Decoloration and b) mineralization of RB5 in the presence of 30 mM H ₂ O ₂ at pH 3 and 25°C in various systems containing TS-1 with Si/Ti = 12, bismuth titanate, bismuth oxide, TiO ₂ , SiO ₂ and no catalyst.	78

CHAPTER VII

7.1 a) FT-IR spectrum and b) TG curve of the bismuth titanate precursor, c) XRD patterns of the bismuth titanate precursor and Bi ₁₂ TiO ₂₀ product, comparing to JCPDS database.	87
7.2 Morphology of the bismuth titanate precursor synthesized at 150 °C for 2 h: a) Uniform hierarchical structure, b) An individual sphere, composed of c) twisted nanosheets, d) assembled nanosheets taken at high magnification.	88

- 7.3 Morphology evaluation of the bismuth titanate precursor obtained from heating the mixture at 150 °C for reaction times of a) 30 min, b) 1 h, and c) 2 h. 89
- 7.4 Synthesized $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ calcined at 600 °C for 30 min and taken at low (a–b) and high (c) magnifications. 90

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Examples of hierarchical structure fabrication	13
CHAPTER IV		
4.1	Proposed structure of fragmented bismuth glycolate	29
CHAPTER V		
5.1	Summarized synthesis conditions and morphologies of the bismuth oxide precursor.	54
5.2	Surface area of the bismuth oxide synthesized at different morphologies and calcination temperatures	57
CHAPTER VI		
6.1	Si/Ti ratios in the starting precursor mixture and TS-1 final product using ICP spectroscopy.	71
6.2	Reaction rates of the photocatalytic process using TS-1, bismuth titanate (BTO), bismuth oxide, titanium dioxide, silicon dioxide and no catalyst.	74
6.3	Temperature dependence of pseudo-first-order decoloration rate	76