

การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธีโซลโวลเทอร์มอล ในการสลายของเอทิลีนโดยแสง
และผลของเวลาในการให้ความร้อนต่อขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์



นายเอกชัย กลั่นสอน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-5507-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

121556489

APPLICATION OF TITANIUM DIOXIDE SYNTHESIZED BY
SOLVOTHERMAL METHOD IN PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF
ETHYLENE AND EFFECT OF THE HEATING TIME ON THE CRYSTALLITE
SIZE OF TITANIUM DIOXIDE



Mr. Ekkachai Klansorn

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 2003

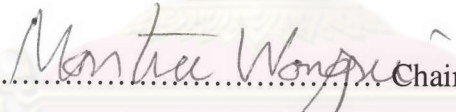
ISBN 974-17-5507-4

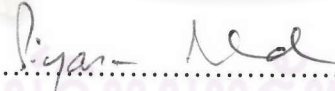
Thesis Title APPLICATION OF TITANIUM DIOXIDE SYNTHESIZED
 BY SOLVOTHERMAL METHOD IN PHOTOCATALYTIC
 DECOMPOSITION OF ETHYLENE AND EFFECT OF THE
 HEATING TIME ON THE CRYSTALLITE SIZE OF
 TITANIUM DIOXIDE
By Mr. Ekkachai Klansorn
Field of Study Chemical Engineering
Thesis Advisor Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.

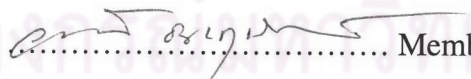
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

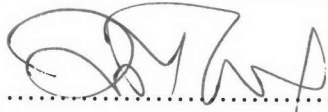

..... Dean of Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Montree Wongsri, D.Sc.)


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


..... Member
(Waraporn Tanakulrangsank, D.Eng.)


..... Member
(Akawat Sirisuk, Ph.D.)

เอกชัย กลั่นสอน: การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธีโซลโวเทอร์มอล ในการสลายของเอทิลีนโดยแสง และผลของเวลาในการให้ความร้อนต่อขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (APPLICATION OF TITANIUM DIOXIDE SYNTHESIZED BY SOLVOTHERMAL METHOD IN PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF ETHYLENE AND EFFECT OF THE HEATING TIME ON THE CRYSTALLITE SIZE OF TITANIUM DIOXIDE) อ. ที่ปรึกษา: ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 79 หน้า, ISBN 974-17-5507-4

การศึกษาคูบคพร่องบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ขนาดนาโนเมตรภายใต้สภาวะโซลโวเทอร์มอล โดยใช้การสลายของเอทิลีนโดยแสงในการพิจารณาพบว่า ความสามารถในการสลายของเอทิลีนโดยแสงเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ซึ่งบอกได้ว่าเมื่อขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นคูบคพร่องบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นด้วย โดยโครงสร้างและลักษณะรูปร่างของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ ศึกษาจาก X-ray Diffraction (XRD) และ Transmission Electron Microscopy (TEM) ผลจากการศึกษาแสดงถึงสภาวะในการเตรียมผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ที่แตกต่างกัน คือ เวลาในการให้ความร้อนและอุณหภูมิในการให้ความร้อน ซึ่งพบว่ามีอิทธิพลอย่างสูงต่อสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยอัตราในการโตของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์จะเป็นไปตามกฎของอาร์เรเนียส นอกจากนี้ยังพบว่า เวลาในการให้ความร้อนที่แตกต่างกันจะมีผลต่อขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์แตกต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการให้ความร้อน โดยเมื่ออุณหภูมิในการให้ความร้อนสูงกว่า มีผลต่อขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์มากกว่า

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา...วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา...วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา...2546.....

ลายมือชื่อนิสิต..... 10กชช กั่นสอน.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 2-สมท ฉญา.....

##4570662521: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: TITANIUM DIOXIDE / SOLVOTHERMAL / PHOTOCATALYTIC /GROWTH RATE

EKKACHAI KLANSORN: APPLICATION OF TITANIUM DIOXIDE SYNTHESIZED BY SOLVOTHERMAL METHOD IN PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF ETHYLENE AND EFFECT OF THE HEATING TIME ON THE CRYSTALLITE SIZE OF TITANIUM DIOXIDE. THESIS ADVISOR: PROFESSOR PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Eng, D.Eng. 79 pp. ISBN 974-17-5507-4

The surface defect of nano-TiO₂ powder prepared by a solvothermal method was investigated by using photocatalytic decomposition of ethylene. The result shows that the photoactivity increases with increasing in the crystallite size. As a result of larger crystallite size having more surface defects. The crystalline structures and morphologies of the powder have been characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The result shows that the different preparation conditions such as heating time and heating temperature have great influences on the properties of nano-TiO₂ powders. The growth rate of titania particles follow Arrhenius's law. Moreover, different heating time had different effects on the crystallite size depending on heating temperature. The higher the heating temperature, the greater the effect of heating time on the crystallite size.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department...Chemical Engineering.....

Student's signature.....

Field of study...Chemical Engineering....

Advisor's signature.....

Academic year...2003.....

เอกชัย กลั่นสอน
ปิยสาร ประเสริฐดาม

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his greatest gratitude to his advisor, Professor Dr. Piyasan Praserttham, for his invaluable guidance throughout this study. In addition, I would also grateful to thank to Dr. Montree Wongsri, as the chairman, Dr. Waraporn Tanakulrungsank and Dr. Akawat Sirisuk, members of the thesis committee for their kind cooperation.

Many thanks for kind suggestions and useful help to Dr. Varong Pavarajarn, Dr. Okorn Mekasuvandamrong, and many friends in the Research Center on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering who always provide the encouragement and cooperate along the thesis study.

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



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (THAI).....	iv
ABSTRACT (ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	7
III THEORY.....	18
3.1 Titanium (Ti).....	18
Thermochemical data.....	18
3.2 Titanium (IV) oxide.....	19
Physical and chemical properties.....	19
3.3 Preparation procedure.....	22
3.3.1 Precipitation method.....	22
3.3.2 Sol-gel method.....	23
3.3.3 Hydrothermal method.....	24
3.3.4 Glycothermal and solvothermal method.....	26
3.4 Single crystal.....	26
3.4.1 Growth techniques.....	27
3.4.2 Physical properties.....	27
3.5 Photocatalytic process.....	28
3.6 The main factors involved in photocatalytic process.....	30
3.6.1 Photocatalyst.....	31.
3.6.2 Light.....	33
3.7 Inhibition of electron-hole recombination by oxygen.....	34
IV EXPERIMENTAL.....	36
4.1 Chemicals.....	36

CONTENTS (cont.)

CHAPTER	Page
4.2 Equipment.....	37
4.2.1 Autoclave reactor.....	37
4.2.2 Temperature program controller.....	37
4.2.3 Electrical furnace (Heater).....	38
4.2.4 Gas controlling system.....	38
4.3 Preparation of titania.....	38
4.4 Photocatalytic Reaction.....	39
4.5 Characterization.....	41
4.4.1 X-ray diffraction spectroscopy (XRD).....	41
4.4.2 Scanning electron microscopy (SEM).....	41
4.4.3 Transmission electron microscope (TEM).....	41
4.4.4 Surface area measurement.....	41
4.4.5 CO ₂ Temperature Programmed Desorption (CO ₂ TPD).....	42
V RESULTS AND DISSCUSSION.....	43
5.1 Formation of Titanium dioxide.....	43
5.1.1 Synthesis of titanium dioxide in 1,4-butanediol.....	43
5.1.2 Synthesis of titanium dioxide in toluene	46
5.2 Photocatalytic decomposition of ethylene	49
5.2.1 Effect of crystallite size.....	49
5.2.2 Effect of synthesized solvent.....	56
5.3 Effect of heating time and synthesized solvent	56
5.3.1 Heating time.....	56
5.3.3 Synthesized solvent.....	61
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION.....	62
6.1 Conclusions.....	62
6.2 Recommendation.....	62
REFERENCES.....	64

APPENDICES.....	73
APPENDIX A CALCULATION OF THE CRYSTALLITE SIZE.....	74
APPENDIX B THE OPERATING CONDITIONS OF GC.....	77
VITA.....	79



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table		Page
3.1	Thermal data for changes of state of titanium compounds.....	19
3.2	Crystallographic properties of anatase, brookite, and rutile.....	21
4.1	Reagents used for the synthesis of titania.....	36
5.1	Crystallite size and surface area of titania products synthesized in 1,4-BG...	44
5.2	Pore volume and average pore diameter of titania products synthesized in 1,4-BG for various reaction time.....	46
5.3	Crystallite size and surface area of TiO ₂ products synthesized in toluene.....	46
5.4	Pore volume and average pore diameter of titania product synthesized in toluene.....	47
5.5	The growth rate of TiO ₂ in various heating temperature in anatase phase.....	60
5.6	The growth rate of TiO ₂ in various heating temperature in rutile phase.....	60
B.1	The operating condition for gas chromatograph.....	77


 ศูนย์วิจัยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Schematics of particle growth in the mixed solvent of alcohol and water.....	10
3.1 Crystal structure of TiO ₂	20
3.2 (a) Pressure-temperature relations for water at constant volume.....	26
3.2 (b) Schematic hydrothermal bomb used for crystal growth.....	26
3.3 The photocatalytic process occurring on an illuminated semiconductor particle.....	28
3.4 Energy diagram for TiO ₂ and relevant redox potentials.....	32
3.5 The spectrum of light.....	33
3.6 The absorption band of the TiO ₂ photocatalyst to solar spectrum.....	34
4.1 Autoclave reactor.....	37
4.2 Diagram of the reaction equipment for the synthesis of titania.....	38
4.3 Diagram of the photocatalytic reaction equipment.....	40
5.1 XRD patterns of TiO ₂ product that synthesized in 1,4-BG for various condition.....	45
5.2 SEM morphology of TiO ₂ products synthesized in 1,4-BG for various condition.....	45
5.3 XRD patterns of TiO ₂ product that synthesized in toluene for various condition.....	48
5.4 SEM morphology of TiO ₂ products synthesized in toluene for various condition.....	48
5.5 Time course of conversion in the photocatalytic decomposition of ethylene over TiO ₂ synthesized by solvothermal method.....	50
5.6 Time course of conversion in the photocatalytic decomposition of ethylene on as-synthesized and heated at 300°C for 2 hr. and TiO ₂ catalysts.....	51
5.7 CO ₂ TPD curve of prepared TiO ₂ catalyst in 1,4-BG.....	53
5.8 CO ₂ TPD curve of prepared TiO ₂ catalyst in toluene.....	53
5.9 CO ₂ TPD curve of prepared TiO ₂ catalyst in crystallite size 10 nm.....	54
5.10 CO ₂ TPD curve of prepared TiO ₂ catalyst in crystallite size 13 nm.....	54
5.11 CO ₂ TPD curve of prepared TiO ₂ catalyst in crystallite size 17 nm.....	55

LIST OF FIGURES (cont.)

Figure	Page
5.12 XRD pattern of titania products synthesized in 1,4 butanediol at 300°C for 2 hrs and heated at various temperature. The phase transformation was starting at 900°C.....	57
5.13 XRD pattern of titania products synthesized in 1,4 butanediol heated at 1020°C for 2 hrs and heated at various temperature.....	57
5.14 The effect of the heating time upon the crystallite size of TiO ₂ powders in anatase phase.....	59
5.15 The effect of the heating time upon the crystallite size of TiO ₂ powders in rutile phase	59
5.16 TEM micrographs of the nano-TiO ₂ powders heated at different heating temperatures: (A) 600 and (B) 1300°C	60
5.17 Arrhenius plots of the crystal growth of titania.....	61
5.18 The effect of the heating time upon the crystallite size of TiO ₂ powders in different synthesizing solvents.....	61
A.1 The 101 diffraction peak of titania for calculation of the crystallite size.....	75
A.2 The plot indicating the value of line broadening due to the equipment. The data were obtained by using α -alumina as standard.....	76
B.1 The calibration curve of ethylene.....	78

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย