

**NANO-TITANIUM DIOXIDE SYNTHESIS
IN AOT MICROEMULSION SYSTEM WITH SALINITY SCAN**

Ms. Suwimol Krathong

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
For the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

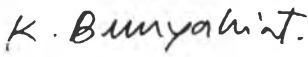
2002

ISBN 974-03-1579-8

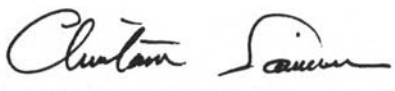
I 20693680

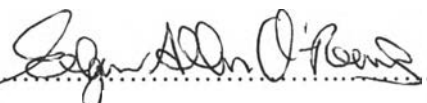
Thesis Title : Nano-Titanium Dioxide Synthesis in AOT
Microemulsion System with Salinity Scan
By : Ms. Suwimol Krathong
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Assoc. Prof. Chintana Saiwan
Prof. Edgar A. O'Rear, III

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

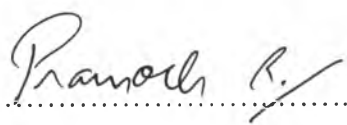

..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)


.....
(Prof. Edgar A. O'Rear, III)


.....
(Dr. Pomthong Malakul) *


.....
(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

ABSTRACT

4371024063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Ms. Suwimol Krathong: Nano-Titanium Dioxide Synthesis
in AOT Microemulsion System with Salinity Scan.
Thesis Advisors: Prof. Edgar A. O'Rear, III and
Assoc. Prof. Chintana Saiwan
80 pp. ISBN 974-03-1579-8

KEY WORDS : Titanium Dioxide/ Nanoparticle/ Microemulsion/ AOT/
Nonionic Surfactant/ Salinity Scan

Nanoparticle synthesis is part of an emerging field in nanotechnology. Applications take advantage of the high surface area and confinement effects, which leads to nanostructures with different properties other than those of conventional materials. The main focus of this work was on nanoparticle synthesis based on microemulsions. Change in nanoparticle size due to changes in salt concentration and type of microemulsion was explored. TiO₂ particles were prepared by a precipitation technique in which TiCl₄ was solubilized in the microemulsion system of n-heptane/water/NaCl/AOT reacts with NH₄OH at a controlled temperature (30°C). The micellar size and amount of water in the microemulsion phase were analyzed using dynamic light scattering and coulometer. TiO₂ particles were characterized using XRD, SEM, TEM, and BET surface area analyzer. Micellar size of o/w and bicontinuous microemulsions increased with increasing NaCl concentration. However, the micelle size of w/o microemulsion decreased with increasing NaCl concentration. Higher NaCl concentration resulted in a lower amount of water in w/o microemulsions. TiO₂ particle synthesized from the three different types of microemulsion showed differences in the final size and surface area, which was related to the amount of water present. TEM showed that the particle sizes synthesized from w/o microemulsion were monodispersed and smaller in size than those prepared from other types of microemulsion; they also had higher surface area.

บทคัดย่อ

สุวิมล กระจทอง : การสังเคราะห์นาโนไททาเนียมไดออกไซด์ ในระบบไมโครอิมัลชันของเอโอที (AOT) โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเกลือ (Nano-Titanium Dioxide Synthesis in AOT Microemulsion System with Salinity Scan) อ.ที่ปรึกษา : ศ. เอ็ดการ์ เอ. โอเรีย ที่ 3 (Prof. Edgar A. O’Rear, III) และ รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ (Assoc. Prof. Dr. Chintana Saiwan) 80 หน้า, ISBN 974-03-1579-8

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเป็นส่วนหนึ่งของเทคโนโลยีนาโน อนุภาคที่มีขนาดระดับนาโนเมตรนั้น มีคุณสมบัติที่แตกต่างไปจากอนุภาคอื่น ๆ ทั่วไป การใช้งานอสังค์ที่มีพื้นที่ผิวสูง ดังนั้นการศึกษาการควบคุม และการสังเคราะห์เพื่อให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กจึงเป็นงานที่น่าสนใจ จุดประสงค์หลักของการศึกษาในครั้งนี้ เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโน ด้วยวิธีไมโครอิมัลชัน ศึกษาการเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาคนาโน โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเกลือ และการเปลี่ยนประเภทของไมโครอิมัลชัน เลือการศึกษาอนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์ ที่เตรียมจากการตกตะกอนไททาเนียมเตตระคลอไรด์ละลายอยู่ในระบบไมโครอิมัลชันของ นอร์มัล-เฮปแทน /น้ำ/ โซเดียมคลอไรด์/เอโอที ที่อุณหภูมิคงที่ 30 องศาเซลเซียส โดยนำมาทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ศึกษาขนาดของไมเซลล์โดยใช้ไดนามิกไลท์สแกตเตอริง และปริมาณน้ำที่อยู่ในชั้นของไมโครอิมัลชันโดยใช้คูโลมิเตอร์ วิเคราะห์อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน, กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด, กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน, และเครื่องวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวบีอีที ผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเกลือ ทำให้ขนาดไมเซลล์ของไมโครอิมัลชันประเภทน้ำมันในน้ำ และประเภทที่ 3 เพิ่มขึ้น แต่กลับทำให้ขนาดไมเซลล์ของไมโครอิมัลชันประเภทน้ำในน้ำมันลดลง นอกจากนี้ยังทำให้ปริมาณน้ำที่อยู่ในชั้นของไมโครอิมัลชันประเภทน้ำในน้ำมันลดลงด้วย อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากไมโครอิมัลชันทั้งสามประเภท มีขนาดของอนุภาค และพื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน ซึ่งผลดังกล่าวขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำที่อยู่ในชั้นของไมโครอิมัลชันด้วย ผลจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านสามารถบอกได้ว่า ขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จากไมโครอิมัลชันประเภทน้ำในน้ำมัน มีการกระจายของอนุภาคขนาดเดียว และขนาดอนุภาคที่ได้เล็กกว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จากไมโครอิมัลชันประเภทอื่น ๆ รวมทั้งมีพื้นที่ผิวมากกว่าด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

From the deepest of my heart, I would like to express my graceful thank to Associate Professor Chintana Saiwan for her endless advice and to give me valuable suggestions. Especially, I also deeply appreciate Professor Edgar A. O'Rear, III, who always assisted and did correction of this thesis. My thanks are also extended to Prof. John F. Scamehorn, who widened my knowledge in Colloid and Surface Science and Prof. Enrico Traversa is acknowledged for providing his excellent knowledge. Appreciation is also extended to my committee, Dr. Pomthong Malakul and Assistant Professor Pramoch Rangsunvigit.

I would like to express my deep gratitude to Khun Nantana Kanyanuwat from The Department of Mineral Resources for preparing titanium tetrachloride solution. This thesis work could not be completed if I did not have assistance from The Petroleum and Petrochemical College (PPC) for supporting the financial for this work. I sincerely thank all of the PPC staffs and also acknowledge to all PPC faculties.

Nevertheless, I have to mention my cheerful for Mantana, Boonyarat, Visava, Aonsurang, Nipapun, Wasan and all of my friends who shared either enjoy or sorrow with me when we were together at PPC. Finally, I also appreciate my family who always gave me a cheerful and taking care of me with their love.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	x
List of Figures	xii
 CHAPTER	
I	
INTRODUCTION	1
1.1 Motivation	1
1.2 Objectives	2
II	
LITERATURE SURVEY	3
2.1 Nanoparticles	3
2.2 Microemulsions	5
2.3 Nanoparticles Synthesis from Microemulsions	6
2.4 Particles Design and Method of Control	11
2.5 Titanium Dioxide Nanoparticles	13

CHAPTER		PAGE
III	EXPERIMENTAL	16
	3.1 Chemicals	16
	3.2 Experimental Methods	17
	3.2.1 Formation of Microemulsion	17
	3.2.1.1 Phase behavior of microemulsion	17
	3.2.1.2 Effects of salt on the micellar size and the amount of water	17
	3.2.1.3 Effects of TiCl ₄ concentration	18
	3.2.1.4 Effects of weight ratio of oil to aqueous phases	18
	3.2.2 Characterization of Microemulsions	
	3.2.2.1 Dynamic light scattering (DLS)	18
	3.2.2.2 Coulometer	18
	3.2.3 Formation of Titanium Dioxide Particles in Microemulsion	19
	3.2.3.1 Synthesis of titanium dioxide particles in microemulsions	19
	3.2.4 Characterization of Titanium Dioxide Particles	19
	3.2.4.1 X-ray diffraction (XRD)	19
	3.2.4.2 Electron microscopes (SEM and TEM)	20
	3.2.4.3 Surface area analyzer	21

CHAPTER		PAGE
IV	RESULTS AND DISCUSSION	23
	4.1 Formation of Microemulsion	23
	4.1.1 Phase Behavior of Microemulsion	23
	4.1.2 Effects of Salt on the Micellar Size and the Amount of Water	24
	4.1.3 Effects of TiCl_4 Concentration	28
	4.1.4 Effects of Weight Ratio of Oil to Aqueous Phases	32
	4.2 Formation of Titanium Dioxide Particles in Microemulsion	35
	4.2.1 Synthesis of Titanium Dioxide Particles in Microemulsions	35
	4.2.1.1 pH studies of titanium dioxide particles	35
	4.2.1.2 Calcination temperature studies	35
	4.2.1.3 Synthesis of titanium dioxide particles in different types of microemulsion	38
	4.2.1.4 Size estimation	44
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	47
	5.1 Conclusions	47
	5.2 Recommendations	48
	5.2.1 Controlling the Titanium Dioxide Formation	48
	5.2.2 Other Particles Synthesis Based on Microemulsion Technique	49
	5.2.3 The Applications of Titanium Dioxide Nanoparticle Obtained from Microemulsion Technique	49
	REFERENCES	50

CHAPTER	PAGE
APPENDICES	54
Appendix A Formation of Microemulsion	54
A1 Phase Behavior of Microemulsion	54
A2 Effects of TiCl_4 Concentration	58
A3 Effects of Weight Ratio of Oil to Aqueous Phases	64
Appendix B Characterization of Titanium Dioxide	70
B1 XRD Patterns of TiO_2 Reference	70
B2 Estimation of TiO_2 Particle Size by XRD	71
B3 Calculation of Rutile Percentage	72
Appendix C Photocatalytic Study of Titanium Dioxide Particles	73
C1 Chemicals	73
C2 Experimental	73
C3 Photocatalytic Study of Titanium Dioxide Particles	74
CURRICULUM VITAE	80

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Amount of rutile phase (%) calculated based on XRD data of anatase and rutile peak areas	38
4.2	Specific surface area, pore volume, and pore radius of titanium dioxide particle synthesized from different types of microemulsion and commercial titanium dioxide	42
4.3	Comparison of particle size of titanium dioxide (nm)	45
A1.1	Dynamic light scattering data for micellar size determination.	55
A1.2	Coulometer data for determination of water	57
A2.1.1	Dynamic light scattering data of o/w microemulsion	59
A2.1.2	Dynamic light scattering data of bicontinuous microemulsion	60
A2.1.3	Dynamic light scattering data of w/o microemulsion	61
A2.2	Coulometer data for determination amount of water	62
A2.3	Summary of effect of TiCl ₄ concentration	63
A3.1.1	Dynamic light scattering data of o/w microemulsion	65
A3.1.2	Dynamic light scattering data of bicontinuous microemulsion	66
A3.1.3	Dynamic light scattering data of w/o microemulsion	67
A3.2	Coulometer data for determination amount of water	68
A3.3	Summary of effect of weight ratio	69

TABLE		PAGE
B2	Size estimation	71
B3	Amount of rutile	72
C1	HPLC data for 4-chlorophenol analysis	75
C2	TOC data for 4-chlorophenol analysis	76

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Single microemulsion technique	8
2.1	Double or multiple microemulsions technique	9
4.1	Phase behavior with salinity scans	24
4.2	Micellar size of o/w microemulsion obtained from dynamic light scattering	25
4.3	(a) Micellar size of bicontinuous microemulsion obtained from dynamic light scattering, (b) amount of water in the bicontinuous microemulsion phase	26
4.4	(a) Micellar size of w/o microemulsion obtained from dynamic light scattering, (b) amount of water in the w/o microemulsion phase	27
4.5	Micellar size of o/w microemulsion at different TiCl_4 concentrations	29
4.6	Bicontinuous microemulsion at different TiCl_4 concentration (a) micellar size and (b) amount of water	30
4.7	W/O microemulsion at different TiCl_4 concentration (a) micellar size and (b) amount of water	31
4.8	Micelle size in o/w microemulsion at different weight ratio of oil to brine phases	32
4.9	(a) Micellar size of bicontinuous microemulsion obtained from dynamic light scattering, (b) amount of water in the bicontinuous microemulsion phase	33
4.10	W/O Microemulsion at different weight ratio of oil to brine phases (a) micellar size and (b) amount of water	34

FIGURE		PAGE
4.11	XRD patterns of titanium dioxide precipitated at different pH in w/o microemulsion containing 0.3 M TiCl ₄ and 4.0% NaCl and calcination temperature at 500°C	36
4.12	XRD patterns of titanium dioxide precipitated at different calcination temperature in w/o microemulsion containing 0.3 M TiCl ₄ and 4.0% NaCl and precipitated at pH 6.0	37
4.13	XRD patterns of titanium dioxide particles synthesized from different types of microemulsion, precipitated at pH 6.0 and calcined at temperature 460°C	39
4.14	XRD patterns of titanium dioxide synthesized in w/o microemulsion with varying NaCl concentration and calcination temperature at 460°C	40
4.15	Scanning electron microscope of titanium dioxide obtained from (a) P25 commercial titanium dioxide, (b) o/w microemulsion (0.4% NaCl), (c) bicontinuous microemulsion (2.0% NaCl), (d) w/o microemulsion (4.0% NaCl), (e) w/o microemulsion (6.0% NaCl), and (f) w/o microemulsion (8.0% NaCl)	43
4.16	Transmission electron microscope of titanium dioxide obtained from (a) P25 commercial titanium dioxide, (b) 0.4% NaCl, (c) 2.0% NaCl, (d) 4.0% NaCl, (e) 6.0% NaCl, and (f) 8.0% NaCl	45

FIGURE		PAGE
B1	XRD patterns of the important phase of titanium dioxide (a) anatase phase, (b) rutile phase, and (c) brookite phase	70
C1	Schematic of the photocatalytic study	74
C2	Photocatalytic degradation rate of 4-chlorophenol with different titanium dioxides	75
C3	Relative concentration of of TOC with different titanium dioxide	77
C4	Comparison of relative concentration of C/C_0 and TOC/TOC_0 of (a) commercial titanium dioxide P25 and (b) TiO_2 synthesized from o/w microemulsion, (c) TiO_2 synthesized from bicontinuous microemulsion, and (d) TiO_2 synthesized from w/o microemulsion	78