

**PREPARATION OF TITANIUM OXIDE NANOTUBE BY MICROWAVE  
IRRADIATION METHOD**

Chalermwut Wongtaewan

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


2011

I28375129

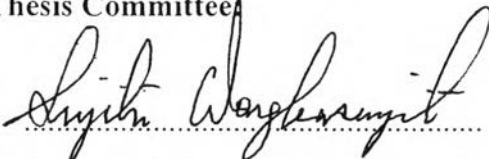
**Thesis Title:** Preparation of Titanium Oxide Nanotube by Microwave  
Irradiation Method  
**By:** Chalermwut Wongtaewan  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit  
Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai  
Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan

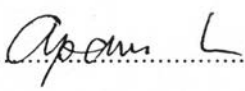
---

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


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


**Thesis Committee**

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

  
.....  
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

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

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

  
.....  
(Assoc. Prof. Apinup Rujiwatra)

**ABSTRACT**

5272002063: Polymer Science Program  
Chalermwut Wongtaewan: Preparation of Titanium Oxide Nanotube  
by Microwave Irradiation Method.  
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof.  
Apanee Luengnaruemitchai, and Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan  
36 pp.  
Keywords: Titanium oxide nanotube/ Microwave irradiation/ Anatase

Titanium oxide nanotubes (TNTs) were synthesized hydrothermally via microwave heating of commercial  $\text{TiO}_2$  anatase in 10 M NaOH solution at 150 °C for 90 min, followed by washing the obtained powder with distilled water. A part of samples was shaken in 0.1 M HCl solution to compare with the unshaken samples. Synthesized nanotubes were observed in random arrangement using Transmission electron microscope, showing multi-walled structure tubes with 5 and 9-12 nm for inner and outer diameters, respectively. The tube length was varied from 80 to around hundreds nm. XRD results exhibited the titanate phase of  $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Acid shaking process to exchange  $\text{Na}^+$  to  $\text{H}^+$  ion increased the surface area and the pore volume of the TNTs.

## บทคัดย่อ

เฉลิมวุฒิ วงศ์เทวิน : การสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการให้ความร้อนด้วยรังสีไมโครเวฟ (Preparation of Titanium Oxide Nanotube by Microwave Irradiation Method) อ. ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ 36 หน้า

การสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมออกไซด์ประสบผลสำเร็จด้วยการให้ความร้อนโดยการฉายรังสีไมโครเวฟแก่สารตั้งต้นไทเทเนียมออกไซด์ชนิดอานาเทสในสารละลายต่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 โมล ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที ตามด้วยการล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยน้ำกลั่น แบ่งผลิตภัณฑ์เป็นสองส่วน โดยส่วนหนึ่งนำมาแช่ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลเพื่อเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ที่ไม่ผ่านการแช่ในสารละลายกรด จากการวิเคราะห์ด้วยทรานส์มิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโคปพบว่า ท่อนาโนไทเทเนียมออกไซด์ที่ได้มีลักษณะการจัดเรียงตัวแบบสุ่มและมีผนังซ้อนกันหลายชั้น โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเท่ากับ 5 นาโนเมตร และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกอยู่ระหว่าง 9 ถึง 12 นาโนเมตร ความยาวของท่อวัดได้ตั้งแต่ 80 ไปจนถึงหลายร้อยนาโนเมตร จากการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์เรย์พบว่า โครงสร้างของท่อนาโนไทเทเนียมออกไซด์ที่ได้เป็นชนิด  $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$  การแช่ตัวอย่างภายใต้สารละลายกรดทำให้โซเดียมไอออนในโครงสร้างถูกแลกเปลี่ยนโดยไฮโดรเจนไอออน ส่งผลให้พื้นที่ผิวและปริมาตรของช่องว่างในโครงสร้างเพิ่มขึ้น

## ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

Additionally, I wish to show gratitude to my advisors, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, and Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan for their kindness suggestions, encouragement and friendly assistance. I had a great enjoyable time with all seniors, my friends, and staffs for their assistance, sharing, and support. I had good remembrance with all of them.

Finally, the acknowledgments would not be complete without expressing special thanks to my family for the warm support that I have received while studying in Bangkok.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>2</b>
2.1 Titanium(IV) Oxide	2
2.2 Microwave irradiation hydrothermal synthesis	8
2.3 Semiconductor photocatalyst	9
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>11</b>
3.1 Materials	11
3.2 Equipments	11
3.3 Methodology	12
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>10</b>
4.1 Synthesis of Titania Nanotubes (TNTs)	15
4.2 Structure of synthesized Titania Nanotubes	21
4.3 Photocatalytic degradation 4-nitrophenol	25
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>29</b>

<b>REFERENCES</b>	30
<b>APPENDIX</b>	34
UV-Visible Spectrometer	34
<b>CURRICULUM VITAE</b>	36

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Structural parameters of TiO <sub>2</sub> polymorphs	3
2.2	Proposed chemical structures of TNTs, crystal systems and lattice parameters	6
4.1	Summary of sodium content in TNTs from the acid-shaken and unshaken samples	17
4.2	Specific surface area, pore volume and pore diameter of titania precursor and TNTs samples	23
4.3	Specific surface area, pore volume, and pore diameter of H-TNTs synthesized at 150 °C for 90 min before and after annealing.	26
4.4	The concentration of 4-Nitrophenol in samples sampling at a given UV irradiation time	27



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Crystalline structures of rutile (a) and anatase (b)	3
2.2 Schematic view of template-assisted synthesis pathway (the different materials are marked)	4
2.3 FE-SEM top-view image of titania nanotubes synthesized by anodic oxidation method	5
2.4 The schematics of (a) 2×2 unit cells of $H_2Ti_3O_7$ on the [010] projection, (b) layers of $H_2Ti_3O_7$ along the (100) plane where the nanotube is formed (AA' and AA'' indicate the chiral vectors), (c) the displacement vector of AA' forming a nanotube and (d) the cross-section structure of TNTs	7
2.5 The schematic showing the formation of a $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$ sheet (a) and the structure of TNTs after acid washing (b)	8
2.6 The temperature gradient of microwave heating comparing with conventional heating	9
2.7 The schematic diagram showing photocatalyst degradation mechanism of 4-nitrophenol	10
3.1 Illustration of the studied photocatalyst system	12
3.2 Flowchart of the preparation pathway	13
4.1 SEM images of Na-TNTs samples prepared for various reaction times: (a) 30, (b) 60, (c) 90, and (d) 120 min	16
4.2 X-ray diffraction spectra of Na-TNTs samples synthesized for various times: (a) 30, (b) 60, (c) 90, and (d) 120 min (annotation A; anatase, R; rutile and T; titanate)	17
4.3 SEM images of H-TNTs samples prepared for various reaction times: (a) 30, (b) 60, (c) 90, and (d) 120 min	18
4.4 X-ray diffraction spectra of H-TNTs samples synthesized for	19

	various times: (a) 30, (b) 60, (c) 90, and (d) 120 min (annotation T; titanate)	
4.5	SEM images of H-TNTs samples synthesized at various reaction temperatures: (a) 120°, (b) 150°, and (c) 180 °C	20
4.6	XRD spectra of titania precursor (a) and H-TNTs samples synthesized at various reaction temperatures: (b) 120°, (c) 150°, and (d) 180 °C	20
4.7	Selected area of electron diffraction (SAED) of Na-TNTs (a) and H-TNTs (b)	21
4.8	TEM micrographs of Na-TNTs (a), (b) and H-TNTs (c), (d)	22
4.9	The N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of titania precursor (a), H-TNTs synthesized at 150 °C for 30 (b), 60 (c), 90 (d), 120 min (e) and Na-TNTs synthesized at 150 °C for 90 min (f).	24
4.10	Pore size distribution of titania precursor (a), H-TNTs synthesized at 150 °C for 30 (b), 60 (c), 90 (d), 120 min (e) and Na-TNTs synthesized at 150 °C for 90 min (f).	25
4.11	Instrumental results of annealed H-TNTs; SEM (a), XRD (b) BET isotherm (c), and pore size distribution (d).	27
4.12	Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using various catalysts: (◆) blank, (■) titania precursor, (▲) TNTs and (×) Annealed TNTs	28