การสังเคราะห์ผลึกนาโนไททาเนียมไดออกไซด์โและไททาเนียมไดออกไซด์เจือดีบุกสังเคราะห์โดยโพลีไวนิลโพลีเมอร์โซลเจลเพื่อการย่อยสลายของสารประกอบฟีนอล

นางสาวกัลยกร ขวัญมา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

491976

Thesis Title	UTILIZATION OF NANOCRYSTALLINE AND TIN-DOPED TITANIUM DIOXIDE SYNTHESIZED BY POLYVINYL POLYMER SOL-GEL FOR PHENOLIC COMPOUND DEGRADATION
By	Miss Kulyakorn Khuanmar
Field of Study	Environmental Management
Thesis Advisor	Associate Professor Wanpen Wirojanagud
Thesis Co-advisor	Assistant Professor Puangrat Kajitvichyanukul

---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree

..... Dean of the Graduate School
(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Associate Professor Wanpen Wirojanagud, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Puangrat Kajitvichyanukul, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Santi Meansiri, D.Phil.)

..... Member
(Assistant Professor Pinthita Mungkarndee, Ph.D.)

..... Member
(Uracha Ruktanonchai, Ph.D.)

กัลยกร ขวัญมา : การใช้งานผลึกนาโนไททาเนียมไดออกไซด์และไททาเนียมไดออกไซด์เจือดีบุกสังเคราะห์โดยวิธีโพลีไวนิลโพลีเมอร์โซลเจลเพื่อการย่อยสลายของสารประกอบฟีนอล (UTILIZATION OF NANOCRYSTALLINE AND TIN-DOPED TITANIUM DIOXIDE SYNTHESIZED BY POLYVINYL POLYMER SOL-GEL FOR PHENOLIC COMPOUNDS DEGRADATION) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร.วันเพ็ญ วิโรจนกูฎ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ.ดร.พวงรัตน์ ขจิตวิชยานุกูล, 67 หน้า.

วัตถุประสงค์ของการศึกษานี้เพื่อสังเคราะห์ผลึกนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ใช้ในการย่อยสลายสารประกอบฟีนอล ซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจล สารตั้งต้นที่ใช้คือ Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) และ Titanium (diisoproproxide) bis (2,4-pentanedionate) 75 wt% in 2-propanol (TIAA) และเจือด้วยดีบุก (Sn) ปริมาณดีบุกร้อยละ 2 เจือในไททาเนียมไดออกไซด์ และเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดในการเจือดีบุกในไททาเนียมไดออกไซด์ ไททาเนียมไดอออกไซด์สังเคราะห์ (TiO_2/Sn2) และไททาเนียมไดออกที่ขายตามท้องตลาดถูกทดสอบการย่อยสลายของสารประกอบฟีนอล (ฟีนอล กัวไอคอล และไซลิงกอล) ทั้งที่เป็นสารละลายเดี่ยวและสารละลายผสม การผสมดีบุกในการสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ช่วยในการเพิ่มพื้นที่ผิว ขณะเดียวกันก็เป็นการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปผลึกจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์ สารอนุพันธ์ที่ได้จากการย่อยสลายในการบวนการย่อยสลายทางแสงโดยใช้ TiO_2/Sn2 โดยเปรียบเทียบกับไททาเนียมไดออกไซด์ที่ขายตามท้องตลาดพบว่าปฏิกิริยาที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2/Sn2 ผลิตสารอนุพันธ์น้อยกว่าไททาเนียมไดออกไซดที่ขายตามท้องตลาดในทุกการทดลอง ทั้งนี้ในการทดสอบกับสารละลายฟีนอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองผลิตสารอนุพันธ์ที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมคือไฮโดรควินโนน อย่างไรก็ตามเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาของการย่อยสลายทางแสงของสารละลายฟีนอล สารอนุพันธ์ดังกล่าวถูกย่อยสลายจนหมดเช่นกัน ปฏิกิริยาเร่งการย่อยสลายทางแสงของ TiO_2/Sn2 แสดงความสม่ำเสมอลำดับของการถูกย่อยสลายของสารประกอบฟีนอลทั้งที่เป็นสารละลายเดี่ยวและสารละลายผสม และยังแสดงประสิทธิภาพที่ดีที่สุดในการย่อยสลายสารกลุ่มเมท็อกซี่ฟีนอล (กัวไอคอล และไซลิงกอล) ส่วนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ขายตามท้องตลาด แสดงลำดับของการถูกย่อยสลายของสารละลายผสมของประกอบฟีนอลที่แตกต่างกันระหว่างสารละลายเดี่ยวและสารละลายผสม ไททาเนียมไดออกไซด์ที่ขายตามท้องตลาดแสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายฟีนอลได้ดีเฉพาะในรูปสารละลายเดี่ยว เมื่ออยู่ในรูปของสารละลายผสมจะแสดงประสิทธิภาพได้ไม่ดี จากการศึกษาโดยใช้น้ำเสียจริงจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษพบว่าหลังจากฉายแสงเป็นเวลา 6 ชั่วโมง TiO_2/Sn2 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสารเมท็อกซี่ฟีนอลได้ดี ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับการทดสอบโดยใช้น้ำเสียสังเคราะห์ ทั้งนี้ TiO_2/Sn2 และไททาเนียมไดออกไซด์ที่ขายตามท้องตลาดแสดงประสิทธิภาพในการย่อยสลายฟีนอลได้ไม่ดี อาจเนื่องมาจากเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไม่เพียงพอ

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม
ปีการศึกษา 2549

ลายมือชื่อนิสิต.....Kulyakorn K.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....Kpakngiat.....

4689703020 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEY WORD: TITANIUM DIOXIDE / PHOTOCATALYSIS / PHENOLIC COMPOUND / INTERMIDIATE /

KULYAKORN KHUANMAR : UTILIZATION OF NANOCRYSTALLINE AND TIN-DOPED TITANIUM DIOXIDE SYNTHESIZED BY POLYVINYL POLYMER SOL-GEL FOR PHENOLIC COMPOUND DEGRADATION THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. WANPEN WIROJANAGUD, Ph.D., THESIS COADVISOR : ASST. PROF. PUANGRAT KAJITVICHYANUKUL, Ph.D., 67 pp.

This study was aimed at using the synthesized TiO_2 nanocrystalline for photodegradation of phenolic compound. The synthesized TiO_2 nanocrystalline was prepared by sol-gel method using Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) with Titanium (diisoproproxide) bis (2,4-pentanedionate) 75 wt% in 2-propanol (TIAA) and doped with tin (Sn). Using 2%Sn doped on TiO_2 and calcined at 550 °C provided the most appropriate properties of TiO_2/Sn referred as to TiO_2/Sn2. Both individual and mixed phenolic compound solutions (phenol, guaiacol, and syringol) with commercial TiO_2 and TiO_2/Sn2 were tested for phenolic compound degradation. Addition of Sn promoted an increasing surface area, but at the mean time it accelerated the phase transformation of anatase to rutile. The occurrence of photocatalytic reaction's intermediates indicated a less number of intermediate producing for using TiO_2/Sn2 compared to the commercial TiO_2 for all the experiments. However, both of the synthesized and commercial ones produced hydroquinone for phenol degradation which is considered as harmful to the environment. Notably, after completing degradation of phenol, all intermediates would substantially disappear. Photocatalytic degradation of the individual and mixed phenolic compound by the synthesized TiO_2/Sn2 and the commercial TiO_2 were significantly different. The TiO_2/Sn2 presented the consistency of photocatalytic degradation of both individual and mixed phenolic compound solution. It also presented the highest degradation efficiency of methoxy phenol (guaiacol and syringol). The commercial TiO_2 presented the inconsistency of the degradation between the mixed and individual compounds. The commercial one presented the higher degradation for the individual phenol solution, but not for the degradation of phenol in the mixed solution. For the real wastewater (pulp and paper wastewater) study, after 6 hours irradiation, the synthesized TiO_2/Sn2 exhibited the better performance for the mixed methoxy phenol compounds. This performance was the same as the results obtained from the synthetic mixed phenolic compound solution. Both commercial and synthesized ones could not perform well on phenol degradation in the mixed phenolic compound solution. This is possibly due to the insufficient irradiation time.

Field of study Environmental Management Student's signature Kulyakorn K.

Academic year 2006 Advisor's signature W. Wirojanagud

Co-advisor's signature P. Kajitvichyanukul

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to the following people for offering me great support and encouragement during my valuable years of Ph.D. study.

Firstly, I would like to thank Associate Professor Dr. Wanpen Wirojanagud for giving me an opportunity to be her Ph.D student. More than academic knowledge and skills that I have learnt from her, she lets me see the way to develop thinking skills.

I will always thank Assistant Professor Dr. Puangrat Kajitvichyanukul for teaching me the photocatalysis theory and applications, and Assistant Professor Dr. Santi Meansiri for guiding me through the understanding of materials science.

My gratitude goes to all the examination committees, Dr. Manaskorn Rachakornkij, Assistant Professor Dr. Pinthita Mungkarndee, and Dr. Uracha Ruktanonchai, for taking the time out of their busy schedules to review my dissertation and participate in my proposal and dissertation defense examinations. Special thanks go to Mrs. Prisri Wannasangthong for her great guidance in the experiments. Thanks to all staff at the Department of Environmental Engineering, Khon Kaen University, for their wonderful assistance.

Finally, I wish to dedicate my dissertation specifically to my parents who have given me both physical and mental health, my wonderful husband for his love, patient and understanding, and his family for all their supports. Last but not lest, I would like to give my lovely thanks to all of my buddies, especially Nong-nhoo, Ou, Koy, Thi, C, and Pom for their friendship and encouragement that lighted up my days through the years of my Ph.D.

CONTENTS

Page

ABSTRACT (IN THAI)..... iv
ABSTARCT (IN ENGLISH)..... v
ACKNOWLEDEMENTS..... vi
CONTENTS..... vii
LIST OF FIGURES..... xi
LIST OF TABLES..... xii

CHAPTER I: INTRODUCTION..... 1

1.1 Motivations..... 1
1.2 Objectives..... 2
1.3 Scope of the Study..... 2
1.4 Expected Outcomes..... 3

CHAPTER II: LITERATURE REVIEW..... 4

2.1 Basic Principle of Photocatalysis..... 4
2.2 Titanium Dioxide as Photocatalyst..... 6
2.3 Sol-Gel Technique..... 7
2.4 Transformation of Anatase-Rutile Phase..... 8
2.4.1 Effect of Heat Treatment..... 9
2.4.2 Effect of Dopants..... 10
2.4.3 Effect of Precursor..... 11
2.5 Composite Titanium Dioxide and Tin Oxide..... 11
2.6 Phenolic compounds in pulp and paper wastewater..... 12

Page

2.7 Intermediates products generation..... 15

CHAPTER III: METERIALS AND METHODS..... 20

3.1 materials..... 20
3.2 Method for preparing tin doped titanium dioxide 20
3.3 Method for preparing tin-doped titanium dioxide (Sn-doped TiO_2) 21
3.4 Testing for photocatalytic performance..... 22
3.5 Characterization Techniques 24
3.5.1 Thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA)..... 24
3.5.2 X-Ray Diffraction (XRD) Analysis 24
3.5.3 BET Method for Specific Surface Area Measurement..... 25
3.5.4 Scanning Electron Microsopy (SEM)..... 25
3.6 Aanalytical Techniques 25
3.6.1 Liquid Chromatography..... 25
3.6.2 Gas Chromatography with Flame Ionization Detector 26
3.6.3 Gas Chromatography Mass spectrometry 26

CHAPTER IV: RESULTS AND DISSCUSSIONS..... 27

4.1 Optimum Temperature for calcination of photocatalyst..... 27
4.1.1 Determination on-set temperature for nanocrystalline formation
by Thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) 27

Page

4.1.2 Determination of TiO_2 Photocatalyst Characteristic by XRD..... 28

4.1.3 Specific Surface Area..... 30

4.1.4 Morphology of Photocatalysts by Scanning Electron Microscope (SEM) 32

4.1.5 Photocatalytic Testing..... 32

4.1.6 Summary..... 34

4.2 Optimum Ratio of Titanium and Tin for Nano-photocatayst 35

4.2.1 Determination of photocatalyst characteristics of Sn-doped TiO_2 by XRD 35

4.2.2 Specific Surface Area..... 36

4.2.3 Morphology of Composite Photocatalyst by SEM..... 37

4.2.4 Photocatalytic testing with Sn-doped TiO_2 photocatalyst 37

4.2.5 Summary..... 38

4.3 The Occurrence of Photocatalytic Reaction's Intermediates 39

4.3.1 Intermediates from Photocatalysis of Phenol..... 39

4.3.2 Intermediates from Photocatalysis of Guaiacol..... 41

4.3.3 Intermediates from Photocatalysis of Syringol..... 43

4.3.4 Summary..... 45

4.4 Photocatalytic Degradation of Phenolic Compounds 47

4.5 Photocatalytic Reaction: Pulp and Paper Wastewater..... 53

4.5.1 Summary..... 55

CHAPTER V: CONCLUSIONS AND RECCOMENDATIONS..... 56

5.1 Conclusions 56

5.1.1 Optimum Temperature for Calcination of Photocatalyst 56

5.1.2 Optimum Ratio of Titanium and Tin for Nano-photocatalyst..... 56

5.1.3 The Occurrence of Photocatalytic Reaction's Intermediates 57

5.1.4 Photocatalytic Degradation of Phenolic Compounds 57

5.1.5 Photocatalytic Reaction : Pulp and Paper Wastewater 58

Page

5.2 Recommendations 59

REFERENCES..... 60

APPENDIX..... 65

Radical scavenging power (RSP) 66

BIOGRAPHY..... 67

LIST OF TABLES

		Page
2-1	Bandgab energy of various photocatalysts	4
2-2	Bulk properties titanium dioxide	6
2-3	Band position of TiO_2 and SnO_2.....	12
2-4	Characteristics of pulp and paper wastewater from preliminary study	13
2-5	Properties of phenolic compounds: phenol, guaiacol, and syringol presented in pulp and paper wastewater from preliminary study	14
4-1	Crystallite size of anatase/rutile phase and surface area (BET) at various calcination temperatures	30
4-2	Properties of synthesized materials with various ratio of Sn at calcinations temperatures 550 and 600 °C	36
4-3	Intermediates from photocatalysis of phenol by photocatalysts TiO_2/Sn2 and commercial TiO_2.....	41
4-4	Intermediates from photocatalysis of guaiacol by photocatalysts TiO_2/Sn2 and commercial TiO_2.....	43
4-5	Intermediates from photocatalysis of syringol by photocatalysts TiO_2/Sn2 and commercial TiO_2.	43
4-6	Radical scavenging power (RSP) of phenolic compound by DPPH method.	51
4-7	Photocatalysis reaction rate of phenolic compounds	52

LIST OF FIGURES

Page

2-1 Schematic of photocalytic reaction of TiO_2 when it was irradiated 5

2-2 Bulk structure of rutile and anatase 7

2-3 Propose conceptual model of high activity mixed phase catalyst by Hurum et al. (2006)..... 9

2-4 Free energy of formation of anatase and rutile phase as a function of temperature 10

2-5 Schematic diagram of the charge transfer in couple metal oxides of TiO_2 and SnO_2 12

2-6 Chromatogram of phenolic compounds presented in pulp and paper wastewater from preliminary study 14

2-7 Main routes of phenol oxidation purposed by Ohta et al. 15

2-8 Posturated reaction pathways for the oxidation of phenol in supercritical water purposed by Ding..... 16

2-9 Schematic of phenol oxidation purposed by Devlin and Harrris (1984) and Duprez et al.(1996). 16

2-10 Simplified reaction pathway of the phenol oxidation reaction proposed by Alejandre et al. (1998) 17

2-11 Reaction pathway for the phenol oxidation in aqueous phase

Page

purposed by Santos et al (2002) 18

2-12 Schematic of phenol degradation proposed by Nagaveni et al. (2004) 19

3-1 Diagram for preparation of

TiO_2 Nanocrystalline Photocatalyst 21

3-2 Diagram for preparation of Sn-doped TiO_2 photocatalyst 22

3-3 Diagram of experiment setup for photocatalytic reaction 23

4-1 TG-DTA curves of thermal decomposition of dried gel Ti/PVP 27

4-2 (a) XRD patterns of the synthesized TiO_2 nanoparticles

at different temperatures. (b) Rutile content versus the sum of

the anatase and rutile 29

4.3 SEM images of commercial TiO_2 (a) and nanocrystalline

TiO_2 calcined in air for 3 h at 500°C (b), 600°C (c), 700°C (d),

800°C (e), and 900°C (f). (Magnification: X 20 000). 31

4-4 Relative concentration of phenol versus irradiation time 33

4-5 Intermediates of 600 °C and commercial TiO_2 at the degree

of 60 percent degradation 34

4-6 XRD patterns of calcined TiO_2 with various ratio of Sn

at alcinations temperatures 550 and 600 °C..... 36

4-7 SEM image of TiO_2/Sn2 at 550°C..... 37

4-8 Percentage of remaining after 6 hours irradiation of phenol solution

Page

by synthesized TiO2 at calcined temperature 500 and 600°C. 38

4-9 GC/MS Chromatogram of phenol solution after 6 hours irradiation with (a) TiO_2/Sn2 (b) commercial TiO_2 and mass spectrum of the detected intermediates (c) catechol and (d) hydroquinone..... 40

4-10 GC/MS Chromatogram of guaiacol solution after 6 hours irradiation with (a) TiO_2/Sn2 (b) commercial TiO_2 and mass spectrum of the detected intermediates (c) 1,2-benzenediol and (d) 2-methoxyresorcinol..... 42

4-11 GC/MS Chromatogram of syringol solution after 6 hours irradiation with (a) TiO_2/Sn2 (b) commercial TiO_2 and mass spectrum of the detected intermediates (c) 2-methoxyresorcinol (d) methylsyringol and (e) allyl ester crotonic acid..... 44

4-12 Surface Reaction of Phenolic Compounds on Tin Oxide..... 45

4-13 Disappearance of intermediates after complete photodegradation (a) commercial TiO_2 (b) TiO_2/Sn2..... 46

4-14 Relative concentration of phenolic compounds during its irradiation with (a) TiO_2/Sn2 (b) Commercial TiO_2..... 48

4-15 Relative concentration of mixed phenolic compounds during its irradiation with (a) TiO_2/Sn2 (b) Commercial TiO_2..... 50

4-16 Photocatalytic degradation of pulp and paper wastewater (a) Commercial TiO_2 (b) TiO_2/Sn2..... 54