

VISIBLE LIGHT PHOTODEGRADATION OF 2,4-DICHLOROPHENOL IN
AQUEOUS SOLUTION ON Fe(III)/N CO-DOPED TiO₂
: EFFECT OF AMINE TEMPLATE

2/12/09

Miss Ploy Kosin

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Environmental Management
(Interdisciplinary Program)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2009

Copyright of Chulalongkorn University

การสลายตัวภายใต้สภาวะแสงขาว ของสารละลาย 2,4-ไดคลอโรฟีนอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
ไททานเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยเหล็กร่วมกับไนโตรเจน โดยใช้
สารกลุ่มเอมีนที่แตกต่างกันในการสังเคราะห์



นางสาวพลอย โกสินทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

521155

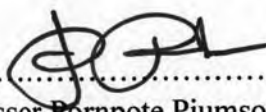
Thesis Title VISIBLE LIGHT PHOTODEGRADATION OF
 2,4-DICHLOROPHENOL IN AQUEOUS SOLUTION
 ON Fe(III)/N CO-DOPED TiO₂
 : EFFECT OF AMINE TEMPLATE

By Miss Ploy Kosin

Field of Study Environmental Management

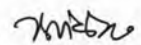
Thesis Advisor Associate Professor. Nurak Grisdanurak, Ph.D.

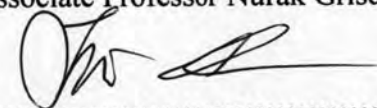
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

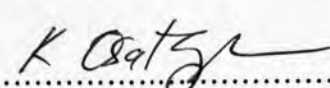
 Dean of the Graduate School
(Associate Professor Pornpote Piumsomboon, Ph.D.)

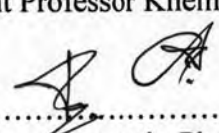
THESIS COMMITTEE

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

 Thesis Advisor
(Associate Professor Nurak Grisdanurak, Ph.D.)

 Examiner
(Associate Professor Jin Anotai, Ph.D.)

 Examiner
(Assistant Professor Khemarath Osathaphan, Ph.D.)

 External Examiner
(Panjai Saueprasearsit, Ph.D.)

พลอย โกสินทร์ : การสลายตัวภายใต้สภาวะแสงขาว ของสารละลาย 2,4-ไดคลอโรฟีนอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยเหล็กร่วมกับไนโตรเจน โดยใช้สารกลุ่มเอมีนที่แตกต่างกันในการสังเคราะห์ (VISIBLE LIGHT PHOTODEGRADATION OF 2,4-DICHLOROPHENOL IN AQUEOUS SOLUTION ON Fe(III)/N CO-DOPED TiO₂ : EFFECT OF AMINE TEMPLATE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ.ดร.นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 62 หน้า.

การย่อยสลายของสารละลาย 2,4-ไดคลอโรฟีนอลภายใต้แสงขาวถูกศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยเหล็กและไนโตรเจน (Fe-N-TiO₂) สังเคราะห์ผ่านสารแม่แบบชนิดเอมีนโดยวิธีโซล-เจล ผลการตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 400 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะโครงสร้างเพียงพอที่จะเป็นเฟสอานาเทส (Anatase) มีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 8.56 ถึง 9.77 นาโนเมตร และพื้นที่ผิวจำเพาะระหว่าง 103-145 ตารางเมตร/กรัม ทั้งเหล็กและไนโตรเจนในองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มการดูดกลืนแสงขาว ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีเลขออกซิเดชันของเหล็กและไททาเนียมเท่ากับ +3 และ +4 ตามลำดับ และศักย์รีดักชันเป็น 3

การวิเคราะห์การทดลองเชิงสถิติแบบ Box-Benkhen ของการสลายตัวของสาร 2,4-ไดคลอโรฟีนอลด้วยแสงขาวทำภายใต้อุณหภูมิคงที่ (25 องศาเซลเซียส) พบว่าเหล็กที่เจือบนไนโตรเจน-ไททาเนียมไดออกไซด์ไม่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา โดยสารแม่แบบเอมีนชนิด 6C และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1.5 g/L จะให้ผลการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม.....ลายมือชื่อนิติ.....พลอย โกสินทร์.....
ปีการศึกษา 2552.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

5187551320 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

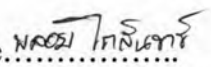
KEYWORDS : VISIBLE LIGHT / PHOTOCATALYSIS / Fe-N-TiO₂ / 2,4-DCP / BOX-BEHNKEN DESIGN

PLOY KOSIN : VISIBLE LIGHT PHOTODEGRADATION OF 2,4-DICHLOROPHENOL IN AQUEOUS SOLUTION ON Fe(III)/N CO-DOPED TiO₂ : EFFECT OF AMINE TEMPLATE. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. NURAK GRISDANURAK, Ph.D., 62 pp.

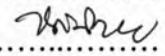
2,4-DCP photodegradation under visible light was investigated over Fe-N-TiO₂ catalysts, prepared by several amine templates in sol-gel method. Catalysts calcined at 400°C, showed anatase phase and having average crystalline size around 8.56 to 9.77 nm. The surface areas of the photocatalysts were ca. 103 to 145 m²/g. Both Fe and N doped on TiO₂ extended absorption in visible light range. The oxidation states of Fe and Ti presented in +3 and +4, respectively. Catalyst pH_{ZPC} was of 3.

Aqueous 2,4-DCP was degraded under visible light under constant temperature (25°C). Based on Box-Benken statistical analysis, Fe has no interaction effect to the degradation compared with N-TiO₂. Catalyst synthesized by 6C amine template with catalyst loading of 1.5 g/L provided an optimal condition.

Field of Study : Environmental Management.....

Student's signature..... 

Academic Year : 2009.....

Advisor's signature..... 

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xiii
CHAPTER I : INTRODUCTION.....	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Objectives.....	2
1.3 Scope of Study.....	2
1.4 Expected Outcomes.....	3
CHAPTER II : BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Chlorophenols (CPs).....	4
2.2 Basic Principle of Photocatalysis.....	7
2.2.1 Titanium dioxide (TiO ₂) as photocatalyst.....	10
2.2.2 Surface modification of TiO ₂ by using co-doping	11

	Page
2.2.3 Structure modification of TiO ₂ by using template	12
2.3 Sol-gel method.....	12
CHAPTER III : MATERIALS AND METHODS.....	13
3.1 Catalyst preparation.....	13
3.1.1 Materials.....	13
3.1.2 Catalyst preparation.....	13
3.2 Characterization	15
3.2.1 Thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA)	15
3.2.2 X-Ray Diffraction (XRD) Analysis.....	15
3.2.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) method.....	15
3.2.4 UV-visible diffuse reflectance spectrophotometer (UV-DRS).....	16
3.2.5 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)	16
3.2.6 Zeta Potential.....	16
3.3 Testing for photocatalytic performance.....	17
3.3.1 Materials.....	17
3.3.2 Photoreactor setup.....	17
3.3.3 Photocatalytic procedures	18
3.3.4 Analytical method.....	18

	Page
3.3.5 Experimental design and statistical analysis.....	18
CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSION.....	20
4.1 Catalyst Characterization.....	20
4.1.1 Thermal analysis.....	20
4.1.2 Structure and crystallite size.....	22
4.1.3 Specific surface area.....	24
4.1.4 Light adsorption capability.....	24
4.1.5 Oxidation state.....	27
4.1.6 Electrokinetic potential (zeta-potential) of photocatalysts surface.....	29
4.2 Photocatalysis testing of 2,4-DCP.....	30
4.2.1 Experimental design analysis.....	30
4.2.2 Kinetic study.....	39
CHAPTER V : CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	43
5.1 Conclusions.....	43
5.2 Recommendations.....	44
REFERENCES.....	45

	Page
APPENDICES.....	50
APPENDIX A	51
A.1 Calculated crystallite size.....	51
A.2 Light adsorption capability and Energy band gap.....	52
A.3 Electrokinetic potential (zeta-potential) of photocatalysts surfaces.....	54
APPENDIX B	55
B.1 Calibration curve of 2,4-DCP.....	55
B.2 Photocatalytic degradation of 2,4-DCP at difference concentrations.	56
B.3 Kinetic study.....	59
BIOGRAPHY.....	62

LIST OF TABLES

TABLE		Page
2.1	Information, chemical and physical properties of 2,4-DCP.....	5
4.1	Crystal sizes and surface areas of TiO ₂ (P25) and Co-doped photocatalyst.....	23
4.2	Energy band gap of catalysts.....	26
4.3	Variables in the Box-Behnken Design.....	30
4.4	Box-Behnken design matrix and the response (% degradation).....	31
4.5	Estimated regression coefficients for % 2,4-DCP degradation.....	34
4.6	ANOVA results for % degradation of 2,4-DCP.....	36
4.7	Rate constant o different initial concentrations.....	42
A.1	The half-height width and their angle from the diffraction peak of anatase and crystallite size.....	51
A.2	Zeta-potential of 1%Fe-N-TiO ₂ -6C.....	54
A.3	Zeta-potential of 1%Fe-N-TiO ₂ -12C.....	54
A.4	Zeta-potential of 1%Fe-N-TiO ₂ -18C.....	54
B.1	Standard samples of known concentration and their peak area results.....	55
B.2	Photocatalytic degradation of 5 ppm 2,4-DCP.....	56
B.3	Photocatalytic degradation of 10 ppm 2,4-DCP.....	56

	Page
B.4 Photocatalytic degradation of 15 ppm 2,4-DCP.....	57
B.5 Photocatalytic degradation of 20 ppm 2,4-DCP.....	57
B.6 Photocatalytic degradation of 25 ppm 2,4-DCP.....	58
B.7 Photocatalytic degradation of 15 ppm 2,4-DCP using TiO ₂ -P25 as photocatalytic.....	58
B.8 Photolysis of 15 ppm 2,4-DCP.....	59

LIST OF FIGURES

FIGURE		Page
2.1	Structure formula of 2,4-DCP.....	4
2.2	Photocatalysis process on the surface of semiconductor partical.....	8
2.3	Energy band gap of TiO ₂	10
3.1	Diagram for preparation of photocatalyst.....	14
3.2	Diagram of experiment set up for photocatalytic reaction.....	17
4.1	(a-c); TG/DTG curves of the different templates at 1%Fe, (d-f); DTA/DDTA curve of the different templates at 1%Fe, (a,d):6C, (b,e):12C, (c,f):18C type of template.....	21
4.2	XRD patterns of TiO ₂ (Degussa P25) compared with each type of template at different mol%Fe.....	22
4.3	UV-DRS spectra of TiO ₂ -P25 compared 6C-template photocatalysts with difference mol%Fe.....	25
4.4	UV-DRS spectra of 1.0%Fe-N-TiO ₂ with different templates.....	25
4.5	Tauc plots of 6C-template photocatalyst with different mol%Fe.....	26
4.6	Tauc plots of TiO ₂ -P25 compared 1.0%Fe with different types of Templates.....	27
4.7	The XANES spectra (Ti K-edge) of samples with different types of templates, 1%Fe doped compared with TiO ₂ -P25 as references material.....	28

	Page	
4.8	The XANES spectra of (Fe k-edge) of samples with different types of templates, 1%Fe doped compared with Fe ₂ O ₃ as reference material.....	28
4.9	Zeta-potential of photocatalysts suspensions on pH of DI-water.....	29
4.10	Normal probability plots.....	32
4.11	Plot of residual versus fitted value (predicted value).....	33
4.12	Standardized residual and run order plot of 2,4-DCP degradation.....	33
4.13	Plot of actual and predicted values.....	34
4.14	Main effect plot (a) and interaction plot (b) on % 2,4 DCP Degradation.....	37
4.15	Contour plots and surface plots on studied parameters. (a) Template type and Catalyst loading, (b) Template type and Fe content (c) Catalyst loading and Fe content.....	38
4.16	Concentration change of 2,4-DCP under various condition (Control parameter: 15 ppm of 2,4-DCP, 1.5 g/L of catalyst, pH 5.5, 6 h).....	39
4.17	Concentration change of 2,4-DCP of 0.0Fe-N-TiO ₂ -6C at different initial concentration (Condition: 1.5 g/L of catalyst, pH 5.5, 6 h).....	40
4.18	Initial concentration effect of 2,4-DCP (Condition: 1.5 g/L of catalyst, pH 5.5, 1 h).....	41
A.1	UV-DRS spectra of TiO ₂ -P25 compared with difference mol%Fe...	52

	Page
A.2 Tauc plots of UV-DRS spectra of TiO ₂ -P25 compared with difference mol%Fe.....	52
A.3 UV-DRS spectra of TiO ₂ -P25 compared with difference mol%Fe....	53
A.4 Tauc plots of UV-DRS spectra of TiO ₂ -P25 compared with difference mol%Fe.....	53
B.1 Calibration curve for 2,4-DCP.....	55
B.2 The plot of C _A -C _{A0} versus t for 5 ppm initial concentration.....	59
B.3 The plots of C _A -C _{A0} versus t for each initial concentration; (a) 10 ppm and (b) 15 ppm.....	60
B.4 The plots of C _A -C _{A0} versus t for each initial concentration; (a) 20 ppm and (b) 25 ppm.....	61

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my gratefully thankful to all those who have helped me throughout my study. First of all, I would like to gratefully acknowledge my thesis advisor, Associate Professor Dr. Nurak Grisdanurak for his patience, invaluable supervision, advice and giving thoughtful guidance with knowledge towards the completion of this research.

My sincere thankful goes to the National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management (NCE-EHWM) for giving my opportunity to study in International Postgraduate Programs. I also acknowledge to the thesis examining committee including Asst. Prof. Dr. Manaskorn Rachakornkij, Assoc. Prof. Dr. Jin Anotai, and Asst. Prof. Dr. Khemarath Osathaphan, Dr. Panjai Saueprasearsit, Dr. Chantra Tongcumpou, Dr. nyein nyein aung, and Dr. Pichet Chiviwatvorakul for their helpful suggestions. I also thank Synchrotron Light Research Institute (Public organization), Nakorn Ratchasima, Thailand for XAS technique support.

I would also to thank Dr. Pongthanawat Khemthong Post doctoral student, Mr. Kitirote Wantala Ph, D. student for his advice, helpful and teaching, Ajarn Laksana laokiat, Ph,D. student, for her kindness, Ms. Pummarin Khamdahsag Ph, D. student for her help and encouragement as my sister, Mr. Danutawat Tipayarom Ph,D. student for giving advice and experimental support, and Thank to all member in catalyst lab at Department of Chemmical Engineering, Thammasart University for kindness relationship.

Finally, I would like thank my parents and my grandmother for their love, support, understanding and encouragement during my education.