

**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF 4-CHLOROPHENOL
BY Pt/SOL-GEL AND Ag/SOL-GEL TiO₂**



Ms. Mantana Moonsiri

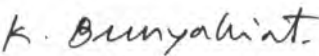
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2002


ISBN 974-03-1560-7

Thesis Title : Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol by Pt/Sol-gel and Ag/Sol-gel TiO₂
By : Ms. Mantana Moonsiri
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Prof. Erdogan Gulari

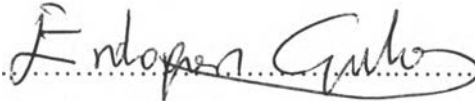
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


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

Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)


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


.....
(Prof. Erdogan Gulari)


.....
(Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon)


.....
(Dr. Kitipat Siemanond)

ABSTRACT

4371010063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Ms. Mantana Moonsiri: Photocatalytic Degradation of
4-chlorophenol by Pt/Sol-gel and Ag/Sol-gel TiO₂.

Thesis Advisors: Prof. Erdogan Gulari, Assoc. Prof. Sumaeth
Chavadej and Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit,
76 pp. ISBN 974-03-1560-7

Keywords : Chlorophenol/ Photocatalysis/ Titanium dioxide/
Water purification/ Sol-gel technique

Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol (4-CP) was studied using TiO₂, Pt/TiO₂, Ag/TiO₂ prepared by the sol-gel methods and commercial TiO₂ (Degussa P25) as photocatalysts. The influence of dissolved oxygen on the reaction rate and amount of intermediate products obtained from the 4-CP degradation were determined. In the experiments, a photocatalyst was suspended in the 4-CP solution which was then irradiated with an 11 W low pressure mercury lamp of wavelength of 200-280 nm. The results showed that, with TiO₂ (sol-gel), a decrease in 4-CP concentration was much faster than that with Degussa P25. In contrast, the reduction rate of total organic carbon (TOC) with Degussa P25 was much higher than that with TiO₂ (sol-gel). The addition of a small amount of either Pt or Ag into TiO₂ (sol-gel) improved significantly the catalyst activity. The highest degradation rate of 4-CP were found at 1.0% Pt/TiO₂ and 0.5% Ag/TiO₂. 0.5% Ag/TiO₂ showed the highest activity in terms of both 4-CP and TOC removals. Hydroquinone and hydroxyhydroquinone were identified experimentally as the main intermediate products under the presence of dissolved oxygen. The presence of dissolved oxygen played a significant role in enhancing the photocatalytic degradation of 4-CP for all prepared catalysts.

บทคัดย่อ

มณฑนา มูลศิริ : การสลายตัวของสาร 4-คลอโรฟีนอล ด้วยวิธีโฟโตคะตะไลซิส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนไททานีและซิลเวอร์บนไททานีที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจล (Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenol by Pt/Sol-gel and Ag/Sol-gel TiO₂.)
 อ.ที่ปรึกษา : ศ. เออโดแกน กุลารี (Prof. Erdogan Gulari), รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช และ ผศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์จิตร 76 หน้า ISBN 974-03-1560-7

งานวิจัยนี้ศึกษาการสลายตัวของสาร 4-คลอโรฟีนอล ด้วยวิธีโฟโตคะตะไลซิส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไททานี แพลทินัมบนไททานี และซิลเวอร์บนไททานี ที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจล และสารไททานีที่ผลิตขาย (คัทซซา พี25) โดยศึกษาผลกระทบของออกซิเจนต่อการสลายตัวของสาร 4-คลอโรฟีนอล และปริมาณของสารมัธยันต์ที่เกิดขึ้นในระหว่างการสลายตัวของสาร 4-คลอโรฟีนอล ในการทดลองนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำไปกระจายตัวในสารละลาย 4-คลอโรฟีนอล และกระตุ้นด้วยพลังงานจากรังสีเหนือม่วงที่ได้จากหลอดไฟฟ้าปรอทขนาด 11 วัตต์ ที่มีความยาวคลื่น 200-280 นาโนเมตร จากผลการทดลองได้แสดงว่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาไททานีที่เตรียมจากวิธีโซล-เจล ให้อัตราการลดลงของสาร 4-คลอโรฟีนอลในสารละลายมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคัทซซา พี25 แต่ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยาคัทซซา พี25 มีอัตราการลดลงของค่าที่ไอซีมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไททานีที่เตรียมจากวิธีโซล-เจล การเติมแพลทินัมหรือซิลเวอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาไททานี สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ปริมาณของแพลทินัมบนไททานี 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมลหรือซิลเวอร์บนไททานี 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดทั้งในด้านการลดลงของสาร 4-คลอโรฟีนอลและค่าที่ไอซีในสารละลาย ส่วนสารมัธยันต์ที่เกิดขึ้นระหว่างการสลายตัวของสาร 4-คลอโรฟีนอล ถูกวิเคราะห์ในการทดลองว่าเป็นสารไฮโดรควิโนน (hydroquinone) และสารไฮดรอกซีไฮโดรควิโนน (hydroxyhydroquinone) ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนในสารละลาย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดพบว่า ออกซิเจนมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพของการสลายตัวของสาร 4-คลอโรฟีนอล ด้วยวิธีโฟโตคะตะไลซิส

ACKNOWLEDGEMENTS

The research work was supported by Ratchadaphisaek Sompoch Research Fund in the year of 2001.

I would like to express the deepest gratitude to Prof. Erdogan Gulari, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit, my advisors, for their invaluable guidance, constructive advice and intensive attention throughout this research work.

I would like to give special thanks to Ms. Chalothorn Soponvuttikul and Ms. Korada Supat for giving encouragement and suggestions.

I feel fortunate to have spent two years with a collection of graduate students who not only made the experience bearable, but also quite pleasant. Therefore, I simply say thanks to friends who made these two years such a memorable experience.

I also thanks the Petroleum and Petrochemical College for giving me the full scholarship. Finally, I am also deeply indebted to my mother and father: Surangkana and Sirichai Moonsiri for their greatest love and understanding.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I	
INTRODUCTION	1
II	
BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	3
2.1 Principle of Photocatalysis Reactions	3
2.2 Types and Forms of Photocatalysts	6
2.2.1 Types of Semiconductor	6
2.2.2 Supported TiO ₂	7
2.2.3 Metal-Loaded TiO ₂	9
2.3 Parameters Influencing the Rate of Organic Degradation	10
2.3.1 Light Source	10
2.3.2 Initial Concentration	11
2.3.3 Amount of Catalyst	12
2.3.4 pH of Solution	14
2.3.5 Dissolved Oxygen	15
2.3.6 Temperature	16
2.4 The Sol-Gel Method	16

CHAPTER		PAGE
III	EXPERIMENTAL	19
	3.1 Photocatalyst Preparation by Sol-Gel Method	19
	3.1.1 Materials	19
	3.1.2 Preparation Procedures	19
	3.2 Catalyst Characterizations	20
	3.2.1 Crystal Structure	20
	3.2.2 Surface Morphology	21
	3.2.3 Surface Area Measurement	22
	3.3 Photocatalysis Experiment	23
	3.3.1 Materials	23
	3.3.2 Experimental Set-up	23
	3.3.3 Experimental Procedure	24
	3.3.4 Analytical Method	25
IV	RESULTS AND DISCUSSION	26
	4.1 Catalyst Characterization	26
	4.1.1 Crystal Structures	26
	4.1.2 Surface Structures	29
	4.1.3 Surface Morphology	30
	4.2 Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenol	33
	4.2.1 Photocatalytic Degradation of 4-CP with TiO ₂	33
	4.2.1.1 Effect of TiO ₂ (Degussa P25)	33
	4.2.1.2 Effect of TiO ₂ (sol-gel)	36
	4.2.1.3 Effect of dissolved oxygen	39
	4.2.1.4 Effect of initial pH	43
	4.2.2 Photocatalytic Degradation of 4-CP with Pt/TiO ₂	43
	4.2.3 Photocatalytic Degradation of 4-CP with Ag/TiO ₂	44
	4.2.4 Intermediate Pathway in the Photocatalytic Degradation of 4-CP	55

CHAPTER		PAGE
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	59
	5.1 Conclusions	59
	5.2 Recommendations	60
	REFERENCES	61
	APPENDICES	65
	Appendix A	66
	Appendix B	68
	CURRICULUM VITAE	76

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	The band positions of some common semiconductor photocatalysts	7
3.1	Preparation conditions of TiO ₂ by sol-gel methods	20
4.1	Calculated crystallite sizes of the studied catalysts	29
4.2	Surface areas, pore sizes and pore volumes of the studied catalysts	29
4.3	Remaining fraction of TOC at the 360 minutes irradiation time	43
B.1	Photocatalytic degradation of HQ	68
B.2	Photocatalytic degradation of 4-CP without catalyst	69
B.3	Photocatalytic degradation of 4-CP with TiO ₂ (Degussa P25)	70
B.4	Photocatalytic degradation of 4-CP with TiO ₂ (sol-gel-1)	71
B.5	Photocatalytic degradation of 4-CP with TiO ₂ (sol-gel-2) under the presence of dissolved oxygen	72
B.6	Photocatalytic degradation of 4-CP with 1.0% Pt/TiO ₂	73
B.7	Photocatalytic degradation of 4-CP with Ag/TiO ₂ under the presence of dissolved oxygen	74

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Promotion of an electron from the valence band to the conductance band on illumination of a semiconductor	4
3.1	A schematic diagram of the experimental set-up	24
4.1	X-ray diffraction patterns of TiO ₂ (Degussa P25), TiO ₂ (sol-gel-1) TiO ₂ (sol-gel-2) and 1.0% Pt/TiO ₂	27
4.2	X-ray diffraction patterns of Ag/TiO ₂ catalysts at different Ag loading	28
4.3	Scanning electron micrographs at 5,000 X magnification of (a) TiO ₂ (Degussa P25), (b) TiO ₂ (sol-gel-1), (c) TiO ₂ (sol-gel-2) and (d) 1.0% Pt/TiO ₂	31
4.4	Transmission electron micrographs of (a) TiO ₂ (Degussa P25) at 150,000 X magnification, (b) TiO ₂ (sol-gel-1) at 300,000 X magnification and (c) TiO ₂ (sol-gel-1) at 84,000 X magnification	32
4.5	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time without catalyst under the presence of dissolved oxygen	34
4.6	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using TiO ₂ (Degussa P25) under the presence of dissolved oxygen	35
4.7	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using TiO ₂ (sol-gel-1) under the presence of dissolved oxygen	37
4.8	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using TiO ₂ (sol-gel-2) under the presence of dissolved oxygen	38
4.9	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time without catalyst under the absence of dissolved oxygen	40

FIGURE		PAGE
4.10	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using TiO ₂ (Degussa P25) under the absence of dissolved oxygen	41
4.11	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using TiO ₂ (sol-gel-1) under the absence of dissolved oxygen	42
4.12	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 1.0% Pt/TiO ₂ under the presence of dissolved oxygen	46
4.13	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 1.0% Pt/TiO ₂ under the absence of dissolved oxygen	47
4.14	Comparing the remaining fraction of TOC as a function of time for different catalysts	48
4.15	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 0.2% Ag/TiO ₂ under the presence of dissolved oxygen	49
4.16	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 0.5% Ag/TiO ₂ under the presence of dissolved oxygen	50
4.17	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 1.0% Ag/TiO ₂ under the presence of dissolved oxygen	51
4.18	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 1.5%Ag/TiO ₂ under the presence of dissolved oxygen	52
4.19	Comparison of remaining fractions of (a) 4-CP (b) TOC for different %Ag loadings	53
4.20	Remaining fraction of TOC at 360 minutes for different %Ag loadings on TiO ₂	54

FIGURE		PAGE
4.21	Remaining fraction of TOC at 360 minutes for different catalysts under the presence of dissolved oxygen	54
4.22	Molecular structures of species present during the photocatalytic degradation of 4-CP	55
4.23	Photocatalytic degradation of HQ as a function of irradiation time using TiO ₂ (Degussa P25) with oxygen aeration	56
4.24	Reaction pathway for the photocatalytic degradation of 4-CP under the presence of dissolved oxygen	57
4.25	Reaction pathway for the photocatalytic degradation of 4-CP under the absence of dissolved oxygen	58