

**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF 4-CHLOROPHENOL
OVER TiO₂ NANOFIBERS**

Saengkae Pairattanakorn

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

2006

ISBN 974-9937-74-0

Thesis Title: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol Over TiO₂
Nanofibers
By: Saengkae Pairattanakorn
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Prof. Erdogan Gulari
Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
Assoc. Prof. Pitt Supaphol

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

.....*Nantaya Yanumet.*.....College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

.....*Pramoch Rangsunvigit*.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

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

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

.....*Erdogan Gulari*.....
(Prof. Erdogan Gulari)

.....*Pitt Supaphol*.....
(Assoc. Prof. Pitt Supaphol)

.....*J. Siriporn Jongpatiwut*.....
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

ABSTRACT

4771021063: Petrochemical Technology Program
Saengkae Pairattanakorn: Photocatalytic Degradation of
4-Chlorophenol over TiO₂ Nanofibers
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Prof. Erdogan
Gulari, Assoc. Prof. Sumaeth Chavađej, and Assoc. Prof. Pitt
Supaphol, 67 pp. ISBN 974-9937-74-0
Keywords: Photocatalysis/ TiO₂ nanofibers/ 4-Chlorophenol/ Sol-gel/
Electrospinning

Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol (4-CP) with TiO₂ nanofibers was investigated in the batch system using a UV light source (11-watt low-pressure mercury lamp) with a wavelength in the range of 200-280 nm. The TiO₂ nanofibers were prepared via the sol-gel method together with the electrospinning technique using different alkoxide precursors (titanium ethoxide, MW 228.1; titanium tetraisopropoxide, MW 284.2; and titanium butoxide, MW 340.3). The use of the precursors resulted in the different hydrolysis rate. The as-spun TiO₂ nanofibers were left exposed to moisture for 16 hours before calcination at 500, 600 and 700°C. After the calcination, the fibers' sizes were less than 90 nm. Only the anatase form was observed at the calcination temperature of 500°C. As the calcination temperature increased, the rutile phase content of TiO₂ increased. The photocatalytic activities of TiO₂ nanofibers from the Ti-precursors were not different in terms of the degradation of 4-CP. Adding a small amount of silver on the prepared TiO₂ nanofibers could enhance the catalytic activity to the same extent as that of Degussa P25. During the photocatalytic reaction, there were two intermediate products generated, hydroquinone and hydroxy hydroquinone. After 360 minutes of the reaction, almost all intermediate products were decomposed to CO₂ and water.

บทคัดย่อ

แสงแฉะ ไพร่ตนาการ: การสลายตัวของสาร 4-คลอโรฟีนอลโดยการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยไททานเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol over TiO_2 Nanofibers) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ปราโมช รั้งสรรค้วจิตร ศ. ดร. .เออ โคแกน กุลารี่ รศ.ดร. สุเมธ ชวเดช และ รศ.ดร. พิชญ์ สุขผล 67 หน้า ISBN 974-9937-74-0

งานวิจัยนี้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของสาร 4-คลอโรฟีนอล ด้วยวิธีการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมไดออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ใช้หลอดไฟฟ้านาโน 11 วัตต์ที่มีความยาวคลื่น 200-280 นาโนเมตร ไททานเนียมไดออกไซด์ในรูปแบบของเส้นใยนาโนได้ถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีการโซลเจลร่วมกับวิธีอิเล็กโตรสปิน มีการศึกษาผลของการใช้ชนิดของไททานเนียมอัลค็อกไซด์ที่แตกต่างกันที่น้ำหนักโมเลกุลและอัตราการใช้ชนิด 3 ชนิดได้แก่ ไททานเนียมเอทท็อกไซด์ ไททานเนียมเตตระไฮดรอกไซด์ และไททานเนียมบิวท็อกไซด์ ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 228.1, 284.2 และ 340.3 ตามลำดับ เส้นใยไททานเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากวิธีอิเล็กโตรสปินได้สัมผัสกับความชื้นในอากาศเป็นเวลา 16 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส หลังจากเผาแล้วเส้นใยที่ได้มีขนาดต่ำกว่า 90 นาโนเมตร และพบว่าที่อุณหภูมิการเผา 500 องศาเซลเซียส มีแต่เฟสของอนาเทสเกิดขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้น พบเฟสของรูไทล์เพิ่มขึ้น จากการศึกษาพบว่าชนิดไททานเนียมอัลค็อกไซด์ที่แตกต่างกัน ไม่มีผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการย่อยสลาย 4-คลอโรฟีนอล สำหรับการเติมเงินลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อย สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จนเกือบเทียบเท่ากับ ดีบุกสทราพี 25 นอกจากนี้ยังพบว่าในระหว่างปฏิกิริยาได้เกิดสารมัธยันต์ 2 ชนิด ได้แก่ ไฮโดรควิโนน และไฮดรอกซีไฮโดรควิโนน แต่หลังจากการทำปฏิกิริยาผ่านไป 360 นาที สารมัธยันต์ที่เกิดได้ถูกย่อยสลายกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ได้เกือบทั้งหมด

ACKNOWLEDGEMENTS

The author gratefully acknowledges Prof. Erdogan Gulari, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Assoc. Prof. Pitt Supaphol for suggestions, discussions, and problems solving. Financial supports by Ratchadapisake Sompoch Research Fund. The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Special thanks to Ms. Raweevan Klaewkla, a Ph.D. student, for HPLC suggestion.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank all her friends for their friendly help, warm fellowship and sincere suggestions. The author is also greatly indebted to her family for their endless support, 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	LITERATURE REVIEW	3
	2.1 Principle of Heterogeneous Photocatalysis	3
	2.2 Effect of Dissolved Oxygen	9
	2.3 Immobilization of Photocatalyst	9
	2.4 Electrospinning Method	11
III	METHODOLOGY	14
	3.1 Materials and Equipment	14
	3.1.1 Chemicals	14
	3.1.1.1 Catalysts Preparation	15
	3.1.1.2 Photocatalytic Experiments	15
	3.1.2 Equipment	14
	3.2 Experimental	15
	3.2.1 Catalysts Preparation	15
	3.2.1.1 Spinning Solution Preparation	16
	3.2.1.2 Metal doped TiO ₂	16

CHAPTER	PAGE
3.2.1.3 Spinning of the Composite Nanofibers	16
3.2.1.4 Calcination of the Composite Nanofibers	17
3.2.2 Photocatalysis Experiments	18
3.2.2.1 Experimental Set-Up	18
3.2.2.2 Experimental Procedure	18
3.2.3 Analytical Methods	19
3.2.3.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)	19
3.2.3.2 X- ray Diffractometry (XRD)	19
3.2.3.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET)	20
3.2.3.4 High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)	20
3.2.3.5 Total Organic Carbon (TOC)	20
IV RESULTS AND DISCUSSIONS	21
4.1 Catalyst Characterization	21
4.1.1 Morphology of TiO ₂ Nanofibers	21
4.1.2 Crystal Structure	24
4.1.3 Specific Surface Area (BET)	28
4.2 Photocatalytic Degradation of 4-CP	29
4.2.1 Effect of Ti-precursors	29
4.2.2 Effect of Calcination Temperature	36
4.2.3 Effect of Metal Doping	43
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	53
5.1 Conclusions	53
5.2 Recommendations	53
REFERENCES	54

CHAPTER	PAGE
APPENDICES	57
Appendix A Calculation of Crystallite Size of TiO ₂ Catalysts and Reaction Pathway	57
Appendix B Experimental Data from Photocatalytic Degradation of 4-CP in Batch System	59
Appendix C Molecular structure of Ti-alkoxides	66
CURRICULUM VITAE	67

LISTS OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Band positions of some common semiconductor photocatalysts	5
2.2	Different methods for the immobilization of TiO ₂ on solid substrates	11
3.1	Three types of titanium alkoxide precursor with ethanol and acetic acid	15
4.1	Average diameters of TiO ₂ nanofibers	20
4.2	Crystallite sizes of the TiO ₂ nanofibers and Degussa P25	27
4.3	Specific surface areas of the TiO ₂ nanofibers and Degussa P25	28

LISTS OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Energy band diagram of a spherical titania particle.	4
3.1	Experimental set up for the electrospinning process.	16
3.2	Schematic diagram of the photocatalytic reactor used in the batch operation.	17
4.1	Scanning electron micrographs (SEM) of the as-spun TiO ₂ nanofibers: (a) TTIP (b) TBT (c) TEOT.	21
4.2	Scanning electron micrographs (SEM) of the TiO ₂ nanofibers after the calcination at 500°C: (a) TTIP (b) TBT (c) TEOT.	22
4.3	Scanning electron micrographs (SEM) of the TiO ₂ nanofibers after the calcination at 600°C: (a) TTIP (b) TBT (c) TEOT.	23
4.4	X-ray diffraction patterns of the TiO ₂ nanofibers prepared with different Ti-alkoxide after the calcination and Degussa P25; (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C (d) Ag doped TiO ₂ .	26
4.5	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using the TiO ₂ nanofibers prepared with different Ti-precursors after the calcination at 500°C and TiO ₂ (Degussa P25) (a) remaining fraction of 4-CP (b) remaining fraction of TOC (c) concentration of HQ (d) concentration of HHQ.	31
4.6	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using the TiO ₂ nanofibers prepared with different Ti-precursors after the calcination at 600°C and TiO ₂ (Degussa P25) (a) remaining fraction of 4-CP (b) remaining fraction of TOC (c) concentration of HQ (d) concentration of HHQ.	33

LISTS OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Energy band diagram of a spherical titania particle.	4
3.1 Experimental set up for the electrospinning process.	16
3.2 Schematic diagram of the photocatalytic reactor used in the batch operation.	17
4.1 Scanning electron micrographs (SEM) of the as-spun TiO ₂ nanofibers: (a) TTIP (b) TBT (c) TEOT.	21
4.2 Scanning electron micrographs (SEM) of the TiO ₂ nanofibers after the calcination at 500°C: (a) TTIP (b) TBT (c) TEOT.	22
4.3 Scanning electron micrographs (SEM) of the TiO ₂ nanofibers after the calcination at 600°C: (a) TTIP (b) TBT (c) TEOT.	23
4.4 X-ray diffraction patterns of the TiO ₂ nanofibers prepared with different Ti-alkoxide after the calcination and Degussa P25; (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C (d) Ag doped TiO ₂ .	26
4.5 Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using the TiO ₂ nanofibers prepared with different Ti-precursors after the calcination at 500°C and TiO ₂ (Degussa P25) (a) remaining fraction of 4-CP (b) remaining fraction of TOC (c) concentration of HQ (d) concentration of HHQ.	31
4.6 Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using the TiO ₂ nanofibers prepared with different Ti-precursors after the calcination at 600°C and TiO ₂ (Degussa P25) (a) remaining fraction of 4-CP (b) remaining fraction of TOC (c) concentration of HQ (d) concentration of HHQ.	33

LISTS OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Energy band diagram of a spherical titania particle.	4
3.1 Experimental set up for the electrospinning process.	16
3.2 Schematic diagram of the photocatalytic reactor used in the batch operation.	17
4.1 Scanning electron micrographs (SEM) of the as-spun TiO ₂ nanofibers: (a) TTIP (b) TBT (c) TEOT.	21
4.2 Scanning electron micrographs (SEM) of the TiO ₂ nanofibers after the calcination at 500°C: (a) TTIP (b) TBT (c) TEOT.	22
4.3 Scanning electron micrographs (SEM) of the TiO ₂ nanofibers after the calcination at 600°C: (a) TTIP (b) TBT (c) TEOT.	23
4.4 X-ray diffraction patterns of the TiO ₂ nanofibers prepared with different Ti-alkoxide after the calcination and Degussa P25; (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C (d) Ag doped TiO ₂ .	26
4.5 Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using the TiO ₂ nanofibers prepared with different Ti-precursors after the calcination at 500°C and TiO ₂ (Degussa P25) (a) remaining fraction of 4-CP (b) remaining fraction of TOC (c) concentration of HQ (d) concentration of HHQ.	31
4.6 Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using the TiO ₂ nanofibers prepared with different Ti-precursors after the calcination at 600°C and TiO ₂ (Degussa P25) (a) remaining fraction of 4-CP (b) remaining fraction of TOC (c) concentration of HQ (d) concentration of HHQ.	33