# PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF ACID ORANGE 7 OVER p - n TYPE PHOTOCATALYSTS UNDER ILLUMINATION AND ABSENCE OF LIGHT

Ummara Sittiwong

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,

Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole

2015

Thesis Title:

Photocatalytic Degradation of Acid Orange 7 over p-n Type

Photocatalysts under Illumination and Absence of Light

By:

Ummara Sittiwong

Program:

Petroleum Technology

Thesis Advisors:

Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit

Asst. Prof. Pailin Ngaotrakanwiwat

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

...... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

Pramoch W

(Asst. Prof. Pailin Ngaotrakanwiwat)

(Prof. Sumaeth Chavadej)

Mr Khl

Summeth Churchy.

(Dr. Natthakorn Kraikul)

#### **ABSTRACT**

5673031063: Petroleum Technology Program

Ummara Sittiwong: Photocatalytic Degradation of Acid Orange 7 over p-n Type Photocatalysts under Illumination and Absence of Light.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, and

Asst. Prof. Pailin Ngaotrakanwiwat 60 pp.

Keywords: Photcatalysis/ p-n junction/ Oxidation energy storage

Nowadays, a large amount of dyewastes, mainly synthetic dyes is continuously released by the textile industry. The component of this dyes, especially acid orange 7 (AO7), can block a sunlight penetration and oxygen dissolution in water, leading to seriously environmental and health problems. For removal of dyewastes, photocatalysis is one of the most valuable techniques. Although it is a great application in dyewaste treatment, the photocatalytic reaction could not take place without illumination. For that reason, it is of interest to further improve the photocatalytic activity without illumination. To achieve that, the p-n junction semiconductor is used as a model to store the oxidation energy when there is no illumination. A p-n catalyst was formed by doping n-type TiO<sub>2</sub> with p-type ZnO and p-type V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as an oxidation energy storage catalyst. The sol-gel method was used to form a bilayer film catalyst (ZnO/TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>) coated on a glass slide substrate. The calcination temperature effect of ZnO and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the photocatalytic activity was investigated, and the ZnO and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> loading was also studied. The result showed that the highest degradation with 300ZnO/TiO2 film, at 300 °C calcination temperature of ZnO particles, was about 32.5% with illumination and 2.4% with no illumination. Furthermore, the photocatalytic activity was increased with increasing in the ZnO loading and reached the maximum at 98 wt%. In contrast, the photocatalytic activity of the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> film hardly affected the AO7 degradation.

## บทคัดย่อ

อัมรา สิทธิวงค์: การสลายตัวของสีย้อมเอซิคในสภาวะไร้แสง โคยใช้ฟิล์มสองชั้นของ ซึ่งค์ออกไซค์และวาเนเดียมไดออกไซค์บนไทเทเนียมไดออกไซค์ (Photocatalytic Degradation of Acid Orange 7 over p-n Type Photocatalysts under Illumination and Absence of Light) อ. ที่ปรึกษา: รศ. คร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ ผศ. คร. ไพลิน เงาตระการ วิวัฒน์ 60 หน้า

ในปัจจุบันอุตสาหกรรมสิ่งทอได้ปล่อยน้ำเสียจากสีย้อมโดยเฉพาะสีย้อมสังเคราะห์ลงสู่ แหล่งน้ำเป็นจำนวนมาก สีข้อมสังเคราะห์ที่นิยมใช้คือ สีข้อมเอซิค Acid Orange 7 (AO7) โคย ส่วนประกอบของสีย้อมขัดขวางการส่องผ่านของแสงอาทิตย์และการละลายของออกซิเจนในน้ำ ส่งผลให้เกิดปัญหาสิ่งแวคล้อมและสุขภาพต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิตในน้ำ เพื่อที่จะกำจัดน้ำเสียจากสี ข้อมเหล่านี้ การสลายตัวค้วยแสงเป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่มีประโยชน์อย่างมาก ถึงแม้ว่าการ สลายตัวค้วยแสงนี้จะมีประสิทธิภาพเหมาะแก่การกำจัดน้ำเสียจากสีย้อม แต่กระบวนการนี้ไม่ สามารถกำจัดน้ำเสียในที่ปราสจากแสงได้ ด้วยเหตุนี้เองการเพิ่มประสิทธิภาพของการสลายตัวใน ที่มืดจึงเป็นการศึกษาที่น่าสนใจ เพื่อบรรลุจุคประสงค์ของงานวิจัยจึงได้นำ สารกึ่งตัวนำชนิค n และ p มาใช้เป็นค้นแบบในการกักเก็บพลังงานออกซิเคชั่นเพื่อใช้ในกระบวนการสลายตัวใน สภาวะไร้แสง การศึกษานี้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากไทเทเนียมใดออกไซด์ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำ ชนิค n และ ซึ่งค์ออกไซค์ วาเนเดียมไดออกไซค์ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิค p การขึ้นรูปตัวเร่ง ปฏิกิริยาชนิด n และ p ทำโคยใช้วิธีโซลเจลและทำเป็นฟิล์มสองชั้นเคลือบบนกระจกสไลด์ นอกจากนี้งานวิจัยยังได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิแคลไซน์และปริมาณของซิงค์ออกไซด์ และวาเนเดียมใดออกใชด์อีกด้วย ผลจากการทดลองพบว่า การสลายตัวของสีย้อมทั้งในสภาวะมี แสงและไร้แสงสูงสุดเมื่อใช้ฟิล์มสองชั้นซิงค์ออกไซค์บนไทเทเนียมไคออกไซค์ซึ่งซิงค์ออกไซค์ ถูกเผาที่อุณหภูมิ 300 °C นอกจากนี้ยังพบอีกว่า เมื่อปริมาณของซิงค์ออกไซค์มากขึ้น จะส่งผลให้ การสลายตัวของสีย้อมมากขึ้นด้วย ในทางตรงกันข้ามฟิล์มสองชั้นวาเนเดียมไดออกไซด์บน ไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่สามารถทำให้เกิดสลายตัวของสีย้อมได้

#### **ACKNOWELEDGEMENTS**

I would like to take this chance to sincerely thank my advisor, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, for his helpful suggestions, discussions, supervision from the very early stage of this research. He also provided me unflinching encouragement, patience and support in various ways throughout my graduate thesis.

I would also like to thank my co-advisors, Asst. Prof. Pailin Ngaotrakanwiwat for their advices, guidances, and willingness to share their bright thoughts with me, which was very helpful for shaping up my ideas and research.

I would like to thank Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Natthakorn Kraikul for kindly serving on my thesis committee. Their suggestions are certainly important and helpful for completion of this thesis.

This thesis work is funded by The Petroleum and Petrochemical College; and The Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

I would like to thank the entire faculty and staff at The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their kind assistance and cooperation. This research work was partially supported by the Ratchadapisek Sompoch Endowment Fund (2013). Chulalongkorn University (CU-56-900-FC) and Thailand Research Fund (IRG5780012)

Finally, I would like to express my sincere gratitude to thank my whole family for showing me the joy of intellectual pursuit ever since I was a child, for standing by me and for understanding every single part of my mind.

## TABLE OF CONTENTS

			PAGI
	Title F	Page	i
	Abstra	act (in English)	iii
	Abstra	act (in Thai)	iv
	Ackno	wledgements	V
	Table	of Contents	vi
	List of	Tables	ix
	List of	Figures	x
CHA	APTER		
	I	INTRODUCTION	1
	II	LITERATURE REVIEW AND LITERATURE REVIEW	3
		2.1 Basic Principle of Photocatalysis	3
		2.2.1 Liquified Natural Gas (LNG)	4
		2.2 Titanium Dioxide	6
		2.2.1 Structure of TiO <sub>2</sub>	6
		2.2.2 Photocatalytic Mechanism of TiO <sub>2</sub>	7
		2.3 Photocatalytic Mechanism of Zinc Oxide	
		and Vanadium Oxide	9
		2.4 Acid Orange 7	11
		2.5 Model for the Oxidation Energy Storage of TiO <sub>2</sub>	14
		2.5.1 p-n Junction Model	14
		2.5.2 Mediation Model	15
		2.6 Sol - Gel Method for Thin Film Preparation	17
		2.7 Photocatalysis	20

CHAPTE	R	PAGE
III	EXPERIMENTAL	23
	3.1 Chemicals and Equipments	23
	3.1.1 Chemicals	23
	3.1.2 Equipments	23
	3.2 Experimental Procedures	24
	3.2.1 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> and ZnO doped TiO <sub>2</sub> Bilayer Films	24
	3.2.2 Photocatalytic Activity	24
	3.2.3 Physical Characterization	25
	3.3 Analytical Technique	25
	3.3.1 UV-Visible Spectrometer	25
	3.3.2 XRD Spectrometer	25
	3.3.3 SEM Spectrometer	25
	3.3.4 pH Analysis	25
	3.3.5 Zeta Potential analysis	26
IV	RESULTS AND DISCUSSION	27
	4.1 Catalyst Characterization	27
	4.1.1 Scanning Electron Microscopy	27
	4.1.2 Point of Zero Charge Analysis	29
	4.2 Photocatalytic Acitivity	30
	4.2.1 Photocatalytic Activity of 300ZnO/TiO <sub>2</sub> Film	30
	4.2.2 TiO <sub>2</sub> Film on the Oxidation Energy Storage	31
	4.2.3 ZnO/TiO <sub>2</sub> Bilayer Film on	
	the Oxidation Energy Storage	32
	4.2.4 Effects of ZnO Loadingof the 300ZnO/TiO <sub>2</sub>	
	Bilayer Film on the Oxidation Energy Storage	35
	4.2.5 Reaction Rates of ZnO/TiO <sub>2</sub> Bilayer Film on	
	the Oxidation Energy Storage	38
	4.2.6 Stability of ZnO/TiO <sub>2</sub> Bilayer Film on	
	the Oxidation Energy Storage	40

CHAPTER		PAGE
	4.2.7 Effects of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> Bilayer Film on	
	the Photocatalytic Reaction	41
	4.2.8 Effects of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Loading on the V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	
	Bilayer Film on the Photocatalytic Reaction	43
	4.2.9 pH Effects on the V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> Bilayer Film Activity	
	on the Photocatalytic Reaction	45
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	47
	5.1 Conclusions	47
	5.2 Recommendations	48
	REFERENCES	49
	APPENDICES	53
	Appendix A X-ray Diffractometry of the Bilayer Films	53
	Appendix B Energy Band Gap of ZnO Particles	57
	Appendix C Calculation for Energy Band Gap of	
	ZnO Particles	58
	Appendix D Photocatalytic Degradation of Acid Orange 7	
	without TiO <sub>2</sub> Sol	59
	CURRICULUM VITAE	60

# LIST OF TABLES

ΓABLI		PAGE
4.1	Acid orange 7 degradation from different ZnO/TiO <sub>2</sub> bilayer films	38
4.2	Photocatalytic of AO7 degradation of reaction rates with and	
	without UV-A illumination	40
В1	The energy band gap from UV-Visible Adsorption	57

0

## LIST OF FIGURES

F	IGUR	E	PAGI
	2.1	Schematic representation of semiconductor energy band.	3
	2.2	Simplified schematic of photocatalytic reaction.	4
	2.3	Schematic showing the mechanisms diagram in	
		a photocatalytic reaction.	5
	2.4	Bulk crystal structure of rutile and anatase. Titanium atoms	
		are gray, and oxygen atoms are black.	7
	2.5	Molecular structure of acid orange 7 Dye.	12
	2.6	Tautomeric forms of acid orange 7 in aqueous solution.	12
	2.7	General p-n junction model.	14
	2.8	p-n junction model for the oxidative energy storage photocatalyst	15
	2.9	Mediation model for the oxidative energy storage photocatalyst.	16
	2.10	Schematic simplify diagram of sol-gel method associate with dip-coating.	18
	4.1	SEM micrographs of $TiO_2$ film at (a) $100X$ and (b) $5{,}000X$ magnification,	
		respectively.	28
	4.2	SEM micrographs of ZnO/TiO <sub>2</sub> film (a) 100X and (b) 5,000X	
		magnification, respectively.	28
	4.3	SEM micrographs of $V_2O_5/TiO_2$ film (a) 100X and	
		(b) 5,000X magnification, respectively.	29
	4.4	Zeta potential of TiO2,ZnO/ TiO2, and $V_2O_5/TiO_2$ films. 30	
	4.5	Photocatalytic degradation of acid orange 7 by the 300ZnO/TiO <sub>2</sub>	
		bilayer film with the UV-A illumination for 8 hr.	31
	4.6	Photocatalytic degradation of acid orange 7 by the TiO <sub>2</sub> film	
		with and without the UV-A illumination.	32
	4.7	Photocatalytic degradation of acid orange 7 by the 300ZnO/TiO <sub>2</sub>	
		film with and without the UV-A illumination.	34
	4.8	Photocatalytic degradation of acid orange 7 by the 400ZnO/TiO <sub>2</sub>	
		film with and without the UV-A illumination.	34

FIGUR	E	PAGE
4.9	Photocatalytic degradation of acid orange 7 by the 500ZnO/TiO <sub>2</sub>	
	film with and without UV-A illumination.	35
4.10	Photocatalytic degradation of acid orange 7 by the 300ZnO/TiO <sub>2</sub>	
	film, 50wt% of ZnO, with and without UV-A illumination.	36
4.11	Photocatalytic degradation of acid orange 7 by the 300ZnO/TiO <sub>2</sub>	
	film, 75 wt% ZnO, with and without UV-A illumination.	37
4.12	Photocatalytic degradation of acid orange 7 by the $300 \text{ZnO/TiO}_2$	
	film, 98 wt% ZnO, with and without UV-A illumination.	37
4.13	Stability of the 300ZnO/TiO <sub>2</sub> film on the photocatalytic	
	degradation with and without UV-A illumination.	41
4.14	Photocatalytic degradation of acid orange 7 by the 500ZnO/TiO <sub>2</sub>	
	film with and without UV-A illumination.	35
4.15	Photocatalytic degradation of acid orange 7 by the 300,	
	400, and $500V_2O_5/TiO_2$ films with UV-A illumination.	42
4.16	Phetocatalytic degradation of acid orange 7 by 90.0 wt%, 45.0 wt%,	
	14.3 wt%, and 2.2 wt% of 500V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> film	
	with the UV-A illumination.	44
4.17	pH effect of 500V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> film on the photocatalytic	
	degradation of AO7 with the UV-A illumination.	46
A1 2	KRD patterns of the ZnO/TiO <sub>2</sub> films at calcination temperature	
	300 °C, 400 °C and 500 °C, respectively.	53
A2 X	KRD pattern of the TiO <sub>2</sub> films at calcination temperature	54
A3 X	KRD patterns of the ZnO particles at calcination temperature	
	300 °C, 400 °C and 500 °C, respectively.	55
B1 (	JV-Visible absorption measurement for ZnO.	57
D1 F	Photocatalytic degradation of acid orange 7 by the 300ZnO/TiO <sub>2</sub> film	
1	without using TiO <sub>2</sub> sol.	59