PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF 4-CHLOROPHENOL USING Pt/TiO_2-SiO_2 PREPARED BY THE SOL-GEL METHOD

Ms. Rungnuch Tharathonpisutthikul

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment 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

2001

ISBN 974-13-0682-2

I19659894

Thesis Title	:	Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol using Pt/TiO_2-SiO_2 Prepared by the Sol-Gel Method
By	:	Ms. Rungnuch Tharathonpisutthikul
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	Prof. Erdogan Gulari
		Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
		Dr. Pramoch Rangsunvigit

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

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

Thesis Committee:

Erdogan Gulari
(Prof. Erdogan Gulari)

Sumaeth Chavadej
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

Pramoch
(Dr. Pramoch Rangsunvigit)

(Assist. Prof. Thirasak Rirksomboon)

บทคัดย่อ

รุ่งนุช ธราธรพิสุทธิกุล : การสลาย 4-คลอโรฟีนอลด้วยวิธีโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนไททาเนีย-ซิลิกาที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจล (Photocatalytic Degradation of 4-Chlorphenol using Pt/TiO_2-SiO_2 Prepared by the Sol-Gel Method) อ. ที่ปรึกษา : ศ. เออโดแกน กูลารี, รศ. สุเมธ ชวเดช และ ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร 87 หน้า ISBN 974-13-0682-2

งานวิจัยนี้ศึกษาการสลายสาร 4-คลอโรฟีนอล ด้วยวิธีโฟโตคะตะไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไททาเนีย แพลทินัมบนไททาเนีย ไททาเนีย-ซิลิกา และ แพลทินัมบนไททาเนีย-ซิลิกา ที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่ออัตราการสลายของสาร 4-คลอโรฟีนอล ได้แก่ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ และ ค่าความเป็นกรดด่างของสารละลายเริ่มต้น ในการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แสงถูกนำไปกระจายตัวในสารละลาย 4-คลอโรฟีนอลภายใต้การฉายแสงจากหลอดไฟฟ้าปรอทขนาด 11 วัตต์ ที่มีความยาวคลื่น 100-280 นาโนเมตร ผลการทดลองแสดงว่า อัตราการสลายค่าทีโอซีหรือ ปริมาณสารอินทรีย์ในสารละลายเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และปริมาณที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียคือ 0.7 กรัมต่อลิตร อัตราการสลายตัวของค่าทีโอซีลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของไททาเนียจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น ส่วนค่าพีเอชของสารละลายเริ่มต้นไม่มีผลต่ออัตราการสลายตัวของค่าทีโอซี สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนไททาเนียพบว่า การเติมแพลทินัมบนไททาเนียสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และปริมาณของแพลทินัมบนไททาเนียที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด คือ 1 เปอร์เซนต์โดยโมล สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนีย-ซิลิกา พบว่าปริมาณซิลิกา 10 เปอร์เซนต์โดยโมลในไททาเนียมีประสิทธิภาพดีที่สุด เนื่องจากมีค่าคงที่ของการดูดซับสูงที่สุด สำหรับแพลทินัมบนไททาเนีย-ซิลิกา พบว่า ถึงแม้ว่าการเติมแพลทินัม 1 เปอร์เซ็นต์ หรือ ซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์อย่างใดอย่างหนึ่ง ในไททาเนียจะสามารถปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่ไม่พบการเสริมประสิทธิภาพกัน เมื่อเติมทั้ง แพลทินัม 1 เปอร์เซ็นต์ และ ซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์ในไททาเนีย เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

ABSTRACT

4271019063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Rungnuch Tharathonpisutthikul: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol using Pt/TiO_2-SiO_2 Prepared by the Sol-Gel Method. Thesis Advisors: Prof. Erdogan Gulari, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Pramoch Rangsunvigit, 87 pp ISBN 974-13-0682-2

Keywords: Photocatalysis/4-Chlorophenol/Sol-gel/Pt/TiO_2

Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol was studied using TiO_2, Pt/TiO_2, TiO_2-SiO_2 and Pt/TiO_2-SiO_2 prepared by the sol-gel method. The effects of catalyst amount, calcination temperature and initial pH of solution on the degradation were investigated. In the experiment, a photocatalyst was suspended in the 4-chlorophenol solution under irradiation from an 11 W low-pressure mercury lamp producing wavelengths of 100-280 nm. The results showed that the reduction rate of total organic carbon (TOC) increased with increasing the amount of TiO_2 catalyst and the optimum amount of TiO_2 was found to be 0.7 g/l. The TOC reduction rate decreased with increasing calcination temperature because of the transformation of TiO_2 from anatase to rutile at higher calcination temperatures. The initial pH of solution did not significantly affect the TOC reduction rate. For Pt/TiO_2 catalyst, addition of small amount of Pt into TiO_2 improved the catalyst activity and the highest activity was obtained with $1\%Pt/TiO_2$. For TiO_2-SiO_2 catalyst, the highest activity was achieved at $10\%SiO_2$-TiO_2 because of its highest adsorption capacity. For Pt/TiO_2-SiO_2 catalyst with 1 %Pt and 10 $\%SiO_2$, although 1 %Pt or 10 $\%SiO_2$ alone in TiO_2 could improve the catalyst activity, the synergistic effect of adding both 1 %Pt and 10 %Si was not observed due to the agglomeration of the catalyst which, in turn, lowered the catalyst activity.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express the deepest gratitude to Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Pramoch Rangsunvigit, her Thai advisors, who have tendered invaluable guidance, constructive advice and intensive attention throughout this research work.

She would like to especially thank Prof. Erdogan Gulari, her US advisor, who originated this thesis and provided useful recommendation, encouragement, vital opportunities throughout this research work.

She would like to give special thank to Mr. Siriphong Roatluechai and Ms. Chalothorn Soponvuttikul for giving encouragement and invaluable suggestions throughout this research work.

Finally, She greatly appreciates her family for their love, understanding and partially financial support.

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 Reaction	3
	2.2 Types and Forms of Catalyst	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 Degradation	10
	2.3.1 Light Source	10
	2.3.2 Initial Concentration	13
	2.3.3 Amount of Catalyst	14
	2.3.4 pH of Solution	14
	2.3.5 Dissolved Oxygen	15
	2.3.6 Temperature	16
III	**EXPERIMENTAL**	17
	3.1 Photocatalytic Preparation by Sol-Gel Method	17

CHAPTER PAGE

3.1.1 Materials 17

3.1.2 Preparation Procedures 17

3.1.3 Catalyst Characterization 18

3.2 Photocatalytic Study 18

3.2.1 Materials 18

3.2.2 Experimental Setup 19

3.2.3 Experimental Procedure 20

3.2.4 Analytical Method 20

3.3 Adsorption of 4-Chlorophenol on Photocatalysts 20

IV RESULTS AND DISCUSSION 22

4.1 Characterization of Studied Photocatalysts 22

4.1.1 Crystal Structures of Studied Photocatalysts 22

4.1.1.1 Crystal Structure of TiO_2 22

4.1.1.2 Crystal Structure of Pt/TiO_2 25

4.1.1.3 Crystal Structure of TiO_2-SiO_2 27

4.1.1.4 Crystal Structure of Pt/TiO_2-SiO_2 32

4.1.2 Surface Structures of Studied Photocatalysts 34

4.1.2.1 Surface Structure of TiO_2 34

4.1.2.2 Surface Structure of Pt/TiO_2 35

4.1.2.3 Surface Structure of TiO_2-SiO_2 35

4.1.2.4 Surface Structure of Pt/TiO_2-SiO_2 37

4.1.3 Chemical Bond of TiO_2-SiO_2 38

4.1.4 Morphology of Studied Photocatalysts 40

4.2 Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol with TiO_2 44

CHAPTER **PAGE**

4.2.1 Effect of TiO_2 Loading on 4-Chlorophenol Degradation 44
4.2.2 Effect of Calcination Temperature on 4-Chlorophenol Degradation 46
4.2.3 Effect of Initial Solution pH on 4-Chlorophenol Degradation 48
4.2.4 Comparison between Degussa P25 and Sol-Gel TiO_2 for 4-Chlorophenol Degradation 48
4.3 Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol with Pt/TiO_2 51
4.4 Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol with TiO_2-SiO_2 53
4.5 Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol with Pt/TiO_2-SiO_2 60

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 64

REFERENCES 66

APPENDICES 69

CURRICULUM VITAE 87

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	The band positions of some common semiconductor photocatalysts	7
4.1	The crystallite sizes of Degussa P25 and sol-gel TiO_2 calcined at different temperatures	25
4.2	The crystallite sizes of Pt/TiO_2 calcined at 400 °C	27
4.3	The crystallite sizes of TiO_2-SiO_2 at different %SiO_2 and calcination temperatures	32
4.4	The crystallite sizes of Pt/TiO_2-SiO_2 at the calcination temperature of 400-700 °C	34
4.5	The surface areas, pore sizes and pore volumes of Degussa P25 and sol-gel TiO_2 at different calcination temperatures	35
4.6	The surface areas, pore sizes and pore volumes of Pt/TiO_2 catalyst having different Pt loadings	36
4.7	The surface areas of TiO_2-SiO_2 catalyst having different mol% of SiO_2 calcined at different temperatures	36
4.8	The pore volumes of TiO_2-SiO_2 catalyst having different mol% of SiO_2 and calcined at different temperatures	37
4.9	The pore sizes of TiO_2-SiO_2 catalyst having different mol% of SiO_2 and calcined at different temperatures	37
4.10	The surface areas, pore sizes and pore volumes of Pt/TiO_2-SiO_2 at different calcination temperatures (1 mol% Pt and 10 mol% SiO_2)	38

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
2.2	Theoretical regimes for rate dependence on the light intensity	11
3.1	Schematic of the photocatalytic reactor used in this experiment	19
4.1	X-ray diffraction pattern of Degussa P25	23
4.2	X-ray diffraction patterns of TiO_2 prepared at different calcination temperatures	24
4.3	X-ray diffraction patterns for Pt/TiO_2 catalysts at different Pt loadings prepared at calcination temperature of 400 ^{o}C	26
4.4	X-ray diffraction patterns of $5\%SiO_2$-TiO_2 at different calcination temperatures	28
4.5	X-ray diffraction patterns of $10\%SiO_2$-TiO_2 at different calcination temperatures	29
4.6	X-ray diffraction patterns of $20\%SiO_2$-TiO_2 at different calcination temperatures	30
4.7	X-ray diffraction patterns of $30\%SiO_2$-TiO_2 at different calcination temperatures	31
4.8	X-ray diffraction patterns of Pt/TiO_2-SiO_2 at different calcination temperatures	33
4.9	FT-IR spectra of TiO_2 and TiO_2-SiO_2 having different SiO_2 contents at the calcination temperature of 400 °C	39
4.10	FT-IR spectra of $10\%SiO_2$-TiO_2 at different calcination temperatures	41

FIGURE **PAGE**

4.11 SEM photographs of studied catalysts (a) TiO_2, (b) 1%Pt/TiO_2, (c) 10%SiO_2- TiO_2 and (d) 1%Pt/10%SiO_2-TiO_2 42

4.12 SEM photographs of catalysts surfaces (a) TiO_2, (b) 1%Pt/TiO_2, (c) 10%SiO TiO_2 and (d) 1%Pt/10%SiO_2-TiO_2 43

4.13 Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol as a function of reaction time at different TiO_2 loadings (a) remaining 4-chlorophenol fraction (b) remaining TOC fraction 45

4.14 Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol as a function of reaction time at different calcination temperature of TiO_2 catalyst (a) remaining 4-chlorophenol fraction (b) remaining TOC fraction 47

4.15 Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol as a function of reaction time at different solution pH (a) remaining 4-chlorophenol fraction (b) remaining TOC fraction 49

4.16 Comparison of commercial TiO_2 and sol-gel TiO_2 prepared For photocatalytic degradation of 4-chlorophenol (a) remaining 4-chlorophenol fraction (b) remaining TOC fraction 50

4.17 Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by Pt/TiO_2 having different Pt loadings (a) remaining 4-chlorophenol fraction (b) remaining TOC fraction 52

4.18 TOC/TOC_o at 360 minutes for different %Pt loadings on TiO_2 53

4.19 Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by 5%SiO_2-TiO_2 catalysts calcined at different temperatures (a) remaining 4-chlorophenol fraction (b) remaining TOC fraction 54

FIGURE **PAGE**

4.20 Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by 10%SiO_2-TiO_2 catalysts calcined at different temperatures (a) remaining chlorophenol fraction (b) remaining TOC fraction 55

4.21 Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by 20%SiO_2-TiO_2 catalysts calcined at different temperatures (a) remaining chlorophenol fraction (b) remaining TOC fraction 56

4.22 Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by 30%SiO_2-TiO_2 catalysts calcined at different temperatures (a) remaining chlorophenol fraction (b) remaining TOC fraction 57

4.23 The TOC/TOC_o value at 360 min by TiO_2-SiO_2 catalyst having different mol% SiO_2 and calcined at different temperatures 58

4.24 The relationship between mol% SiO_2 and adsorption constant 59

4.25 Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol as a function of time by 1%Pt/10%SiO_2-TiO_2 catalysts calcined at different temperatures (a) remaining chlorophenol fraction (b) remaining TOC fraction 61

4.26 TOC/TOC_o value at 360 minutes for 1%Pt/10%SiO_2-TiO_2 and 10%SiO_2-TiO_2 catalyst calcined at different temperatures 62

4.27 TOC/TOC_o value at 360 minutes for different catalysts 62