

**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF 4-CHLOROPHENOL
BY Au/SOL-GEL TiO₂, Ag/SOL-GEL TiO₂, Au-Ag/ SOL-GEL TiO₂ AND
IMMOBILIZED TiO₂**



Ms. Piriyaorn Wongwisate

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

2003

ISBN 974-17-2295-8

Thesis Title: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol by
Au/Sol-gel TiO₂, Ag/Sol-gel TiO₂, Au-Ag/Sol-gel TiO₂
and Immobilized TiO₂
By: Ms. Piriyaorn Wongwisate
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.

K. Bunyakiat

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

Thesis Committee:

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

Somchai Osuwan
.....
(Prof. Somchai Osuwan)

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

Thirasak Rirksomboon
.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

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

ABSTRACT

- 4471021063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Ms. Piriyaorn Wongwisate: Photocatalytic Degradation of
4-Chlorophenol by Au/Sol-gel TiO₂, Ag/Sol-gel TiO₂,
Au-Ag/Sol-gel TiO₂ and Immobilized TiO₂.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, Asst. Prof.
Pramoch Rangsunvigit and Prof. Erdogan Gulari, 71 pp. ISBN
974-17-2295-8
- Keywords : Chlorophenol/ Photocatalysis/ Titanium dioxide/
Gold/ Silver/ Sol-gel technique

Photocatalytic degradation of 4-Chlorophenol (4-CP) was studied using TiO₂, Au/TiO₂, Ag/TiO₂ and Au-Ag/TiO₂ prepared by the sol-gel methods and commercial TiO₂ (Degussa P25) as photocatalysts. An amount of intermediate products obtained from the 4-CP degradation was determined. Experiments were carried out in a batch reactor with both catalyst suspended in the solution and coated on glass plates under an 11 W low pressure mercury lamp of 200-280 nm wavelength. Qualitative analysis of solution was obtained by means of a high performance liquid chromatograph (HPLC) and a total organic carbon (TOC) analyzer. The results showed that, with TiO₂ (sol-gel), a decrease in 4-CP concentration was much faster than that with TiO₂ (Degussa P25). In contrast, the reduction rate of TOC with TiO₂ (Degussa P25) was much higher than that with TiO₂ (sol-gel). The addition of a small amount of either Au or Ag into TiO₂ (sol-gel) significantly improved the catalytic activity but the addition 0.1% Au into 0.1% Ag/TiO₂ did not show any improvement of the catalytic activity. Moreover, the TiO₂ suspension system had a higher initial degradation rate than the TiO₂ immobilized system.

บทคัดย่อ

พริยาภรณ์ วงศ์วิเศษ : การสลายตัวของสาร 4-คลอโรฟีนอล ด้วยวิธีโฟโตคะตะไลซิส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของบนไททาเนีย, เงินบนไททาเนีย, ทองและเงินบนไททาเนียที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจลและไททาเนียแบบไม่เคลื่อนที่ (Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol by Au/Sol-gel, Ag/Sol-gel TiO₂, Au-Ag/Sol-gel TiO₂ and Immobilized TiO₂) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช, ผศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์จิตร และ ศ. เออโดแกน กุลารี่ 71 หน้า ISBN 974-17-2295-8

งานวิจัยนี้ศึกษาการสลายตัวของสาร 4-คลอโรฟีนอล ด้วยวิธีโฟโตคะตะไลซิส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไททาเนีย ทองบนไททาเนีย เงินบนไททาเนีย และทองและเงินบนไททาเนียที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจล และสารไททาเนียทางการค้า (เดอกูสชา พี25) โดยศึกษาปริมาณของสารมัธยันต์ที่เกิดขึ้นในระหว่างการสลายตัวของสาร 4-คลอโรฟีนอล การทดลองนี้กระทำในเครื่องทำปฏิกิริยาแบบกะ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกระจายตัวในสารละลาย และแบบเคลือบบนแผ่นกระจก ภายใต้หลอดไฟฟ้าปรอทขนาด 11 วัตต์ ที่มีความยาวคลื่น 200-280 นาโนเมตร การวิเคราะห์เชิงคุณสมบัติของสาร โดยเครื่องโครมาโตกราฟ (high performance liquid chromatograph) และเครื่องวิเคราะห์ปริมาณสารคาร์บอนทั้งหมด (total organic carbon analyzer) จากผลการทดลองได้แสดงว่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียที่เตรียมจากวิธีโซล-เจล ให้อัตราการลดลงของสาร 4-คลอโรฟีนอลในสารละลายมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเดอกูสชา พี25 แต่ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยาเดอกูสชา พี25 มีอัตราการลดลงของค่าที่ไอซีมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียที่เตรียมจากวิธีโซล-เจล การเติมทองหรือเงินบนตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนีย สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่การเติม 0.1% ทอง ใน 0.1% เงินบนไททาเนีย ไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ นอกจากนั้น ระบบที่มีไททาเนียกระจายตัวอยู่ในสารละลาย มีอัตราการสลายตัวที่เริ่มต้นสูงกว่าในระบบที่มีไททาเนียแบบไม่เคลื่อนที่

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not be completed without the participation of the following individuals and organizations. I would like to thank all of them for making this work success.

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.

Unforgettable thanks are forwarded to all professors who taught me and helped to establish the knowledge used in this work through their courses. I sincerely exhibit my appreciation to the teachers and all of the staff of the Petroleum and Petrochemical College who contributed in various degrees to the success of my thesis.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium) and Ratchadaphisaek Sompoch Research Fund.

I would like to give special thanks to Ms. Chalothorn Soponvuttikul, Ms. Korada Supat, Ms. Mantana Moonsiri and Ms. Aonsurang Boonyanuwat for giving encouragement and suggestions. I also sincerely thank to my friends at the College for making me so lively and enjoyable during two years of study.

Finally, I would like to express my whole-hearted gratitude to my parents and my brother for their eternal love, endless encouragement, 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 LERATURE SURVEY	3
2.1 Principle of Photocatalysis Reactions	3
2.2 Types of Semiconductors	5
2.3 Metal-Loaded TiO ₂	7
2.4 Parameters Influencing the Photocatlytic Rate of Organic Degradaion	8
2.4.1 Light Source	8
2.4.2 Initial Concentration	9
2.4.3 Dissolved Oxygen	11
2.5 Sol-Gel Method	12
III EXPERIMENTAL	14
3.1 Preparation of Photocatalysts	14
3.1.1 Materials	14
3.1.2 Preparation Procedures	14
3.2 Catalyst Characterizations	15

CHAPTER		PAGE
	3.2.1 Crystal Structures	15
	3.2.2 Surface Area Measurement	16
	3.2.3 Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	16
	3.3 Photocatalysis Experiment	17
	3.3.1 Materials	17
	3.3.2 Experimental Set-up	17
	3.3.3 Experimental Procedure	18
	3.3.4 Analytical Methods	18
IV	RESULTS AND DISCUSSION	20
	4.1 Catalyst Characterization	20
	4.1.1 Crystal Structures	20
	4.1.2 Surface Morphology of Prepared Catalysts	24
	4.2 Photocatalytic Degradation of 4-CP	25
	4.2.1 Photocatalytic Degradation of 4-CP with TiO ₂	25
	4.2.1.1 Effect of TiO ₂ (Degussa P25)	25
	4.2.1.2 Effect of TiO ₂ (sol-gel)	27
	4.2.2 Photocatalytic Degradation of 4-CP with Au/TiO ₂	30
	4.2.3 Photocatalytic Degradation of 4-CP with Ag/TiO ₂	36
	4.2.4 Photocatalytic Degradation of 4-CP with 0.1% Au- 0.1% Ag/TiO ₂	42
	4.2.5 Effect of Mobility	42
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	47
	5.1 Conclusions	47
	5.2 Recommendations	48
	REFERENCES	49

CHAPTER	PAGE
APPENDICES	52
Appendix A	53
Appendix B	56
CURRICULUM VITAE	69

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	The band positions of some common semiconductor photocatalysts	6
4.1	Calculated crystallite sizes of the studied catalyst	24
4.2	Surface areas, pore sizes and pore volumes of the studied catalysts	25
4.3	Comparison of the photocatalytic degradation of 4-CP in the suspended and immobilized system	46
A.2	Calculated crystallite size	54
B.1	Photocatalytic degradation of 4-CP without catalyst	56
B.2	Photocatalytic degradation of 4-CP with TiO ₂ (Degussa P25)	57
B.3	Photocatalytic degradation of 4-CP with TiO ₂ (sol-gel)	58
B.4	Photocatalytic degradation of 4-CP with 0.05% Au/TiO ₂	59
B.5	Photocatalytic degradation of 4-CP with 0.1% Au/TiO ₂	60
B.6	Photocatalytic degradation of 4-CP with 1% Au/TiO ₂	61
B.7	Photocatalytic degradation of 4-CP with 1.5% Au/TiO ₂	62
B.8	Photocatalytic degradation of 4-CP with 0.05% Ag/TiO ₂	63
B.9	Photocatalytic degradation of 4-CP with 0.1% Ag/TiO ₂	64
B.10	Photocatalytic degradation of 4-CP with 1% Ag/TiO ₂	65
B.11	Photocatalytic degradation of 4-CP with 1.5% Ag/TiO ₂	66
B.12	Photocatalytic degradation of 4-CP with 0.1% Au-0.1% Ag/TiO ₂	67
B.13	Photocatalytic degradation of 4-CP with TiO ₂ (sol-gel) immobilized	68

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 setup.	18
4.1	X-ray diffraction patterns of TiO ₂ (sol-gel), Immobilized TiO ₂ 0.1% Au-0.1% Ag/TiO ₂ and TiO ₂ (Degussa P25).	21
4.2	X-ray diffraction patterns of Au/TiO ₂ catalysts at different Au loading.	22
4.3	X-ray diffraction patterns of Ag/TiO ₂ catalysts at different Ag loading.	23
4.4	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time without catalyst.	26
4.5	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using TiO ₂ (Degussa P25).	28
4.6	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using TiO ₂ (sol-gel).	29
4.7	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 0.05% Au/TiO ₂ .	31
4.8	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 0.1% Au/TiO ₂ .	32
4.9	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 1% Au/TiO ₂ .	33
4.10	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 1.5% Au/TiO ₂ .	34
4.11	Comparing the remaining fraction of 4-CP different % Ag loadings.	35
4.12	Remaining fraction of TOC at 360 minutes for different %Au loading in TiO ₂ .	35

FIGURE		PAGE
4.13	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 0.05% Ag/TiO ₂ .	37
4.14	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 0.1% Ag/TiO ₂ .	38
4.15	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 1% Ag/TiO ₂ .	39
4.16	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 1.5% Ag/TiO ₂ .	40
4.17	Comparing the remaining fraction of 4-CP different % Ag loadings.	41
4.18	Remaining fraction of TOC at 360 minutes for different %Ag loading in TiO ₂ .	41
4.19	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using 1% Au-1% Ag/TiO ₂ .	43
4.20	Remaining fraction of TOC at 360 minutes for different catalysts.	44
4.21	Photocatalytic degradation of 4-CP as a function of irradiation time using immobilized TiO ₂ .	45
A.1	XRD patterns of TiO ₂ reference.	53
A.3	Reaction pathway for the photocatalytic degradation of 4-CP.	55