

**PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION FROM WATER OVER
Pt/N-DOPED TITANIA UNDER VISIBLE LIGHT IRRADIATION**

Ms. Siriporn Laehsalee

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,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2007

501981

Thesis Title: Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water over Pt/N-Doped Titania under Visible Light Irradiation
By: Siriporn Laehsalee
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Dr. Thammanoon Sreethawong
Prof. Susumu Yoshikawa
Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej

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:

..... *T. Sreethawong*
(Dr. Thammanoon Sreethawong)

..... *S. Yoshikawa*
(Prof. Susumu Yoshikawa)

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

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

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

ABSTRACT

4871025063: Petrochemical Technology Program
Siriporn Laehsalee: Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water
over Pt/N-Doped Titania under Visible Light Irradiation
Thesis Advisors: Dr. Thammanoon Sreethawong, Prof. Susumu
Yoshikawa, and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej 80 pp.
Keywords: N-doping/ Mesoporous Material/ Titania/ Visible Light/ Water
Splitting

To date, there have been a multitude of studies on the production of hydrogen from direct water splitting using the most investigated semiconductor photocatalyst, titania (TiO_2), because hydrogen has been considered as a clean-burning fuel. Moreover, this process takes advantage of the utilization of available and abundant resources, water and sunlight, which is believed to be a sustainable source of future energy supply. However, TiO_2 -composed systems require some modifications in order to improve the photocatalytic activity under visible light, which is the main portion of sunlight exposing the earth surface, such as anion doping of TiO_2 . In this study, the preparation of N-doped mesoporous TiO_2 and N-doped non-mesoporous commercial TiO_2 , Degussa P-25, prepared at different N-doping content and calcination temperatures, as well as the effect of Pt loading, were investigated for photocatalytic H_2 evolution under visible light irradiation. It was experimentally found that N-doped mesoporous TiO_2 prepared at a urea: TiO_2 molar ratio of 1:1 and a calcination temperature of 250°C exhibited the highest efficiency. For the N-doped Degussa P-25, the preparation condition of the molar ratio of 0.5:1 and the temperature of 250°C was the best for H_2 evolution, but still less photocatalytically active than such the N-doped mesoporous TiO_2 prepared at the optimum condition. Pt loading onto the N-doped mesoporous TiO_2 via incipient wetness impregnation method was performed to improve the photocatalytic activity, exhibiting the optimum Pt loading content of 1.3 wt%.

บทคัดย่อ

ศิริพร และสาลิ : การผลิตไฮโดรเจนจากโมเลกุลของน้ำภายใต้สภาวะที่มีแสงในช่วงตามองเห็นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททานีซซึ่งถูกโค๊ตด้วยไนโตรเจนและใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมแพลทินัม (Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water over Pt/N-Doped Titania under Visible Light Irradiation) อ. ที่ปรึกษา : ดร. ชรรมนุญ ศรีทวงค์, ศ. ชุขุม โยชิตาวา, และ รศ.ดร. สุเมธ ชวเดช 80 หน้า

นับจนถึงปัจจุบัน ได้มีการศึกษาถึงการผลิตไฮโดรเจนจากโมเลกุลของน้ำโดยใช้สารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงร่วมชนิดไททานีซ เนื่องจากวิธีการนี้นอกจากจะได้ไฮโดรเจนที่เป็นพลังงานสะอาดแล้ว แหล่งของพลังงานอันได้แก่ น้ำและแสงอาทิตย์ ก็เป็นแหล่งพลังงานที่สามารถหาได้อย่างไม่จำกัด นอกจากนี้การนำเอาพลังงานความร้อนจากแสงอาทิตย์ซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ได้มาใช้เป็นแหล่งของพลังงานในการแยกโมเลกุลน้ำ ยังทำให้กระบวนการนี้ถือได้ว่าเป็นแหล่งพลังงานที่ยั่งยืนอีกด้วย อย่างไรก็ตาม แสงที่มีพลังงานในช่วงตามองเห็นได้ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแสงอาทิตย์ ไม่สามารถถูกดูดซับได้โดยตัวเร่งปฏิกิริยาไททานีซ ในงานวิจัยนี้จึงได้มีแนวคิดที่จะปรับปรุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถรับแสงในช่วงตามองเห็นได้ โดยทำการโค๊ตไนโตรเจนลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาไททานีซที่มีรูพรุนในระดับเมโซพอร์ และตัวเร่งปฏิกิริยาไททานีซที่ใช้ในทางการค้า (Degussa P-25) โดยทำการศึกษาถึงปริมาณไนโตรเจนและอุณหภูมิในการแคลไซน์ นอกจากนี้ยังทำการศึกษาถึงปริมาณของโลหะแพลทินัมซึ่งได้ทำการใส่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเพื่อใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพของการผลิตไฮโดรเจนอีกด้วย จากผลการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการโค๊ตไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาไททานีซที่มีรูพรุนระดับเมโซพอร์ ซึ่งส่งผลให้สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ดีที่สุด คืออัตราส่วนระหว่างยูเรียต่อไททานีซเป็น 1:1 ณ อุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ 250 องศาเซลเซียส และ 0.5:1 ณ อุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ 250 องศาเซลเซียส สำหรับการโค๊ตไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในทางการค้า แต่ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาไททานีซที่ใช้ในทางการค้ามีค่าน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไททานีซที่มีรูพรุนระดับเมโซพอร์ ซึ่งโค๊ตด้วยไนโตรเจนที่สภาวะที่เหมาะสมที่สุด สำหรับการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมแพลทินัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาไททานีซที่มีรูพรุนระดับเมโซพอร์ด้วยวิธีการเดิมแบบเปียกพอดี้ (Incipient Wetness Impregnation) ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนได้มากขึ้น โดยมีปริมาณแพลทินัมที่เหมาะสมที่สุด คือ 1.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work was supported by Postgraduate Education and Research Programs in the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand

Research Unit of Applied Surfactants for Separation and Pollution Control under Ratchadapisek Somphot Fund, Chulalongkorn University.

The author would like to express her sincere gratitude to Dr. Thammanoon Sreethawong and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, her Thai advisors, and Prof. Susumu Yoshikawa, her Japanese advisor, for their invaluable guidance, understanding, and constant encouragement throughout the course of this research.

She would like to express special thanks to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Siriporn Jongpatiwut for kindly serving on her thesis committee. Their sincere suggestions are definitely imperative for accomplishing her thesis.

Her gratitude is absolutely extended to all staffs of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for all their kind assistance and cooperation.

My thankfulness is also offered to NSRC (National Synchrotron Research Center) for their support on the XPS analysis.

Furthermore, she would like to take this important opportunity to thank all of her graduate friends for their unforgettable friendship

Finally, she really would like to express her sincere gratitude for her parents and family for the love, understanding, and cheering.

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	4
2.1 Hydrogen: Fuel of the Future	4
2.2 Semiconductor	5
2.3 Water Splitting: Hydrogen Generation Using Solar Energy	6
2.3.1 Efficiency	8
2.3.2 Semiconductor Solid State Photovoltaic Based Systems	9
2.3.3 Semiconductor Electrode (Liquid Junction) Systems	10
2.3.4 Semiconductor Particle Systems	11
2.4 Photocatalysis and Photocatalysts for Hydrogen Generation	12
2.4.1 Background on Photocatalysis	12
2.4.2 Photocatalytic Water Splitting Process	13
2.4.3 Photocatalysts	15
2.5 Titanium Oxide Photocatalyst	17
2.5.1 General Remarks Background	17
2.5.2 Crystal Structure and Properties	17
2.5.3 Semiconductor Characteristic and Photocatalytic Activity	20

CHAPTER	PAGE
2.6 Nano-Photocatalysts	21
2.6.1 General remarks	21
2.6.2 Activity of Nano-Photocatalysts	21
2.7 Photocatalyst Modification Techniques to Enhance H ₂ Production	23
2.7.1 Noble Metal Loading	23
2.7.2 Ion Doping	24
2.7.2.1 Metal Ion Doping	24
2.7.2.1 Anion Doping	26
2.8 Porous Materials	28
III EXPERIMENTAL	30
3.1 Materials	30
3.2 Equipment	30
3.3 Methodology	31
3.3.1 Mesoporous TiO ₂ Photocatalyst Synthesis By Surfactant-Assisted Templating Sol-Gel Method	31
3.3.2 Preparation of N-doped TiO ₂ and Pt-loaded N-doped TiO ₂	33
3.4 Photocatalyst Characterizations	35
3.5 Photocatalytic H ₂ evolution	37
IV RESULTS AND DISCUSSION	39
4.1 Mesoporous TiO ₂ Photocatalyst Synthesis	39
4.2 N-Doped TiO ₂ Preparation and Characterization	42
4.2.1 N ₂ Adsorption-Desorption Analysis	42
4.2.2 Textural Property Analysis	45
4.2.3 UV-Vis Spectroscopy	47
4.2.4 X-ray Diffraction Analysis	49

CHAPTER	PAGE
4.2.5 XPS Analysis	53
4.3 Photocatalytic H ₂ Evolution Activity of N-Doped TiO ₂ Photocatalyst	57
4.4 Pt-Loaded N-Doped Mesoporous TiO ₂ Characterizations and Photocatalytic Activity	62
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	68
5.1 Conclusions	68
5.2 Recommendations	69
REFERENCES	70
APPENDICES	74
Appendix A The UV-Vis Spectroscopy	74
Appendix B Crystallite Size of Photocatalyst	77
CURRICULUM VITAE	80

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Definitions about porous solids	29
4.1	Thermal decomposition behavior of the synthesized TiO ₂ photocatalyst from TG-DTA analysis	41
4.2	Summary of textural properties of the TiO ₂ photocatalysts without and with N-doping prepared at various conditions	46
4.3	The summary of surface N content of N-doped photocatalyst	56
4.4	Photocatalytic H ₂ evolution results over the photocatalysts (Reaction conditions: photocatalyst, 0.2 g; distilled water, 150 ml; methanol, 50 ml; and irradiation time, 5 h)	59
4.5	Summary of the effect of Pt loading onto N-doped mesoporous TiO ₂ on surface Pt content and photocatalytic H ₂ evolution (Reaction conditions: photocatalyst, 0.2 g; distilled water, 150 ml; methanol, 50 ml; and irradiation time, 5 h)	66

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Relative emissions of greenhouse gases (expressed in carbon units per km) for vehicles powered by today's internal combustion engine using gasoline compared to vehicles powered by fuel cells	5
2.2	The structure of band gap energy	6
2.3	Schematic diagrams of (a) solid state photovoltaic cell driving a water electrolyzer and (b) cell with immersed semiconductor p/n junction (or metal/semiconductor Schottky junction) as one electrode	9
2.4	Schematic diagram of liquid junction semiconductor electrode cell	10
2.5	Types of photocatalytic reactions: (a) photoinduced reaction and (b) photon energy conversion reaction	13
2.6	Reaction schematic for semiconductor photocatalysts	14
2.7	Processes occurring in semiconductor photocatalysts under photoexcitation for water splitting reaction	15
2.8	Crystal structures of (a) anatase, (b) rutile, and (c) brookite	18
3.1	Preparation procedure for synthesized mesoporous TiO ₂ photocatalyst	32
3.2	Preparation procedure for N-doped TiO ₂ and Pt-loaded N-doped TiO ₂ photocatalysts	34
3.3	Setup of photocatalytic H ₂ evolution system	37
4.1	Sol-gel transition of mesoporous TiO ₂ photocatalyst	40
4.2	TG-DTA curves of preparation and characterization	41
4.3	N ₂ adsorption-desorption isotherm of the synthesized mesoporous TiO ₂ calcined at 500°C for 4 h	43

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
4.4 N ₂ adsorption-desorption isotherm of the N-doped mesoporous TiO ₂ prepared at urea:TiO ₂ molar ratio of 1:1 and calcined at 250°C for 2 h	43
4.5 N ₂ adsorption-desorption isotherm of the commercial Degussa P-25 TiO ₂	44
4.6 N ₂ adsorption-desorption isotherm of the N-doped commercial Degussa P-25 TiO ₂ prepared at urea:TiO ₂ molar ratio of 0.5:1 and calcined at 250°C for 2 h	45
4.7 UV-Vis spectra of (a) pure nanocrystalline mesoporous TiO ₂ and (b)-(d) N-doped mesoporous TiO ₂ with different urea:TiO ₂ molar ratios of 0.5:1, 1:1, and 3:1, respectively, prepared at calcination conditions of 250°C for 2 h	47
4.8 UV-Vis spectra of (a) commercial Degussa P-25 TiO ₂ and (b)-(d) N-doped commercial Degussa P-25 TiO ₂ with different urea:TiO ₂ molar ratios of 0.5:1, 1:1, and 3:1, respectively, prepared at calcination conditions of 200°C for 2 h	48
4.9 XRD patterns of (a) pure mesoporous TiO ₂ , and (b)-(d) N-doped mesoporous TiO ₂ with different urea:TiO ₂ molar ratios of 0.5:1, 1:1, and 3:1, respectively, prepared at calcination conditions of 200°C for 2 h, (e)-(g) urea:TiO ₂ molar ratios of 0.5:1, 1:1, and 3:1, respectively, at 250°C for 2 h, (h)-(j) urea:TiO ₂ molar ratios of 0.5:1, 1:1, and 3:1, respectively, at 300°C for 2 h (A: Anatase TiO ₂ , B: Biuret, C: Cyanuric acid	50

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
4.10 XRD patterns of (a) commercial Degussa P-25 TiO ₂ , (b)-(d) N-doped commercial Degussa P-25 TiO ₂ with different urea:TiO ₂ molar ratios of 0.5:1, 1:1, and, 3:1, respectively, prepared at calcination conditions of 200°C for 2 h, (e)-(g) urea:TiO ₂ molar ratios of 0.5:1, 1:1, and, 3:1, respectively, at 250°C for 2 h, (h)-(j) urea:TiO ₂ molar ratios of 0.5:1, 1:1, and, 3:1, respectively, at 300°C for 2 h (A: Anatase TiO ₂ , R: Rutile TiO ₂ , B: Biuret, C: Cyanuric acid)	51
4.11 XPS spectra of (a) Ti, (b) N, and (c) O for N-doped mesoporous TiO ₂ with the urea:TiO ₂ molar ratio of 1:1 prepared at calcination temperature of 250°C	55
4.12 The H ₂ evolution of N-doped mesoporous TiO ₂ with different urea:TiO ₂ molar ratios of 0.5:1, 1:1, and 3:1 prepared at different calcination temperatures of 200, 250, and 300°C	60
4.13 The H ₂ evolution of N-doped commercial Degussa P-25 TiO ₂ with different urea:TiO ₂ molar ratios of 0.5:1, 1:1, and 3:1 prepared at different calcination temperatures of 200, 250, and 300°C	60
4.14 XRD patterns of Pt-loaded N-doped mesoporous TiO ₂ with molar ratios of urea:mesoporous TiO ₂ of 1:1 at calcination temperature of 250°C (A: Anatase TiO ₂)	63
4.15 TEM image of 1.3 wt% Pt-loaded N-doped mesoporous TiO ₂ prepared by incipient wetness impregnation method at calcination temperature of 200°C for 6 h	64

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.16	XPS spectrum of Pt4f for 1.3 wt% Pt-loaded N-doped mesoporous TiO ₂	65