

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากพลังงานแสงอาทิตย์ โดยระบบอิเล็กทรอนิกส์ โฟโตเซลล์



นางสาวจิตติพร ภูโฆจิตรกุล

007163

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. ๒๕๒๕

ISBN 974-561-589-7

๗/๒๕๒๕

ELECTROCHEMICAL PHOTOCCELL HYDROGEN PRODUCTION

Miss Chittiporn Puprichitkun

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1982

Thesis Title ELECTROCHEMICAL PHOTOCCELL HYDROGEN PRODUCTION
By Miss Chittiporn Puprichitkun
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Assistant Professor Woraphat Arthayukti, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in
partial fulfillment of the requirements for the Master's degree.

..... *S. Bunnag* Dean of Graduate School
(Associate Professor Supradit Bunnag Ph.D.)

Thesis Committee

..... *W. Kroekchai* Chairman
(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D.)

..... *Somsak Panyakeow* Member
(Associate Professor Somsak Panyakeow, Ph.D.)

..... *K. Kirtikara* Member
(Krissanapong Kirtikara, Ph.D.)

..... *Woraphat Arthayukti* Member
(Assistant Professor Woraphat Arthayukti, Ph.D.)

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากพลังงานแสงอาทิตย์ โดยระบบอิเล็กทรอนิกส์ โฟโตเซลล์
ชื่อนิสิต	นางสาวจิตติพร ภูไพจิตรกุล
ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรพัฒน์ อรรถยุกติ
ปีการศึกษา	๒๕๒๕



บทคัดย่อ

จุดประสงค์ของการวิจัยนี้ เพื่อศึกษาและแนะนำวิทยาการใหม่ของการนำพลังงานแสงอาทิตย์มาใช้ประโยชน์ในการผลิตสารเคมี ซึ่งเป็นการเลียนแบบจากโฟโตซินทีซิส (Photosynthesis) ของพืช เช่นการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยระบบอิเล็กทรอนิกส์ โฟโตเซลล์ ซึ่งประกอบด้วยอิเล็กโทรดสารกึ่งตัวนำ ดิตาเนียม ไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นตัวดูดพลังงานแสง ทำหน้าที่คล้ายกับสารคลอโรฟิลในพืช เพื่อใช้ในการแยกโมเลกุลของน้ำ เช่นเดียวกับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยระบบอิเล็กโทรไลติกเซลล์ ซึ่งจะต้องใช้พลังงานไฟฟ้าในการผลิตก๊าซนี้

ในการทดลองโดยใช้ ดิตาเนียม ไดออกไซด์ฟิล์มจากการเผาแผ่นโลหะดิตาเนียมโดยตรงเป็นอิเล็กโทรด เพื่อศึกษาอัตราการเกิดก๊าซไฮโดรเจน และประสิทธิภาพของโฟโตเซลล์ ซึ่งขึ้นกับความหนาของดิตาเนียม ไดออกไซด์ฟิล์ม ความเข้มของแสงอาทิตย์ และอุณหภูมิของสารละลาย เพื่อที่จะเพิ่มอัตราการเกิดของก๊าซและประสิทธิภาพ จึงศึกษาโดยการเพิ่มพลังงานไฟฟ้าจำนวนหนึ่งจากโซลาร์ เซลล์ให้แก่ระบบ เพื่ออัตราส่วนของพื้นที่ ดิตาเนียม ไดออกไซด์ กับ แพลตตินัม อิเล็กโทรด และเร่งการเกิดก๊าซโดยการกวนสารละลาย นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลการเปลี่ยนอิเล็กโทรดซึ่งเป็นแพลตตินัม มาเป็นเงินและทอง

จากการทดลองพบว่าความหนาของดิตาเนียม ไดออกไซด์ ในช่วง $1-4 \mu\text{m}$ อิเล็กโทรดที่มีฟิล์มของออกไซด์หนา ($3-4 \mu\text{m}$) จะใช้ได้ดีกว่าฟิล์มที่บาง ($1 \mu\text{m}$) อัตราการเกิดของก๊าซและประสิทธิภาพของโฟโตเซลล์จะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มของแสงอาทิตย์เพิ่มขึ้น ที่ความเข้มต่ำ ๆ อุณหภูมิของสารละลายช่วง $10-30^\circ\text{C}$ จะมีผลน้อยต่อการผลิตก๊าซของโฟโตเซลล์ แต่ที่ความเข้มสูง ๆ การ

ผลตก๊าซในสารละลายที่มีอุณหภูมิต่ำ ๆ จะดีกว่าอุณหภูมิห้องเล็กน้อย จากการเพิ่มอัตราการเกิดก๊าซ โดยการเพิ่มพลังงานไฟฟ้าจากโซลาร์เซลล์ ทำให้อัตราการเกิดก๊าซเพิ่มขึ้น แต่ประสิทธิภาพของระบบ มีค่าใกล้เคียงเมื่อไม่มีเพิ่มพลังงาน เมื่อเพิ่มพื้นที่ของแพ็ดตินัม ช่วง ๐.๒๔-๐.๔๔ ตารางเซนติเมตร และพื้นที่สีดำเฉียม ไดออกไซด์ ประมาณ ๓๔ ตารางเซนติเมตร จะทำให้อัตราการเกิดก๊าซเพิ่มขึ้นแต่ สำหรับพื้นที่สีดำเฉียม ไดออกไซด์น้อย ๆ (~ ๑๐ ตารางเซนติเมตร) การเพิ่มพื้นที่ของแพ็ดตินัมจะมี ผลน้อย และการกวนสารละลายเพื่อที่จะไล่ก๊าซไฮโดรเจนที่เกาะอยู่บริเวณแพ็ดตินัมอิเล็กโทรด ซึ่งจะไป กั้นการเกิดก๊าซของโมเลกุลต่อไป พบว่าการกวนทำให้อัตราการเกิดจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย สำหรับการใช้อิเล็กโทรดซึ่งทำด้วยเงินและทองแทนแพ็ดตินัม เงินถูกออกซิไดซ์ในสารละลายของกรด ดังนั้นเงินจึง ไม่เหมาะสมที่จะใช้ในระบบนี้ สำหรับทองพบว่าอัตราการเกิดก๊าซและประสิทธิภาพของโฟโต เซลล์ยังต่ำกว่า การใช้แพ็ดตินัมอยู่มาก

Thesis Title Electrochemical Photocell Hydrogen Production
Name Miss Chittiporn Puprichitkun
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Assistant Professor Waraphat Arthayukti, Ph.D.
Academic Year 1982.

ABSTRACT

Hydrogen production by an electrochemical photocell (EPC) is a new device for solar energy conversion to chemical energy forms. Semiconductor electrodes in EPC will absorb sunlight and split water molecules into hydrogen and oxygen. This process duplicates primary photosynthesis in plants where chlorophyll is used as light absorber. In this study, titanium sheets were oxidized in a flame and the titanium dioxide (TiO_2) films produced were used as photoelectrodes in EPC. Effects of thickness of the oxide films and temperature of solutions were studied. To increase the rates of hydrogen evolution and sunlight conversion efficiencies in EPC, stirring the solution, creating biased photocells with solar cells (0.5 V) and increasing the TiO_2 and platinum (Pt) areas were investigated. The use of silver and gold as counter electrodes instead of platinum were studied.

The experimental results indicate that thick TiO_2 films (3-4 μm) are better than 1 μm films. By increasing intensities of sunlight, the rate of hydrogen evolution in EPC increase in the range of 40-80 mW/cm^2 . At low intensities, the effect of temperature of solutions (10-33 $^\circ\text{C}$) change rates of evolution and efficiencies slightly but at high intensities the rates at low temperatures are greater than room temperature. The increase in the

rates of hydrogen evolution in stirred solution of EPC is small. For biased EPC by a 0.5V solar cell, the rates increase but the conversion efficiencies slightly greater than the non-biased photocells. Increasing the Pt area from 0.28 to 0.99 cm² in EPC using 33 cm² of TiO₂ area, increases the rates and efficiencies but if the TiO₂ area is small (~ 10 cm²), and the area of Pt large area (0.99 cm²) such a combination is unsuitable for photocells. Silver was shown to be unstable in acidic solution and its color changed to black after only one test in PEC. Gold electrodes for EPC give lower rates and conversion efficiencies than platinum electrodes.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her sincere appreciation to Dr. Waraphat Arthayukti for his valuable advice and unceasing help toward the completion of this thesis.



CONTENT

	Page
THAI ABSTRACT.....	IV
ENGLISH ABSTRACT.....	VI
ACKNOWLEDGEMENT.....	VIII
LIST OF TABLES.....	XI
LIST OF FIGURES.....	XIV
CHAPTER	
I	INTRODUCTION
	1.1 General..... 1
	1.2 Solar Energy Storage in Photoelectrochemical Cells. 7
	1.3 Purpose of the Study..... 16
II	DIRECT SOLAR ENERGY CHEMICAL REACTIONS
	2.1 General Principles..... 18
	2.2 Some Man-made Photochemical Reactions..... 27
	2.3 Chemical Reaction by Photosynthesis..... 42
III	PHOTOELECTROCHEMICAL REACTIONS WITH SEMICONDUCTORS
	3.1 Introduction of Semiconductors..... 56
	3.2 Metal-Semiconductor Junctions..... 67
	3.3 Semiconductor Electrodes..... 71
	3.4 Photoeffects at Semiconductors..... 78
	3.5 Semiconductor Electrodes in Photoelectrochemical Cells..... 94
IV	PHOTOELECTROCHEMICAL CELL HYDROGEN PRODUCTION
	4.1 Energy Requirements for Photoelectrolysis of water.111

	Page
4.2 Titanium Dioxide Electrodes in Photocells.....	124
4.3 Semiconductor Electrode Development for Sunlight Response.....	139
4.4 Photoelectrocatalytic Cells.....	146
CHAPTER V EXPERIMENTATION	
5.1 Apparatus and Procedure.....	152
5.2 Experimental Results.....	163
VI DISCUSSION	
6.1 Effect of Thickness of TiO_2 Film.....	192
6.2 Effect of Temperature of Solutions.....	194
6.3 Increasing the Rates of Hydrogen Evolution.....	195
6.4 Gold as the Cathode Electrode.....	197
CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	198
REFERENCES.....	200
NOMENCLATURE.....	205
APPENDIX A.....	207
APPENDIX B.....	220
APPENDIX C.....	229

LIST OF TABLES

Table		Page
1.1	Properties of Hydrogen and Other Common Fuels Relevant to Safety.....	6
2.1.3	Some Endergonic Fuel Generation Reactions starting with N_2 , CO_2 and H_2O	24
2.2.1	Electrolytic H_2 Generator/Photovoltaic Source Operational Data.....	30
2.3.2	Average-to-Good the Yields of Dry Matter Production.....	48
3.1.4	Working Temperatures of Semiconductors.....	65
3.1.2	Work Function of Metals and Semiconductor.....	68
3.3.1	Some Analogies between Semiconductors and Electrolyte Solutions.....	73
3.4.1	The Exchange Current Density for the Hydrogen-Evolution Reaction.....	86
3.4.3	Semiconductors Tested as Electrodes for Photodecomposition of Water.....	95
3.5.2	Characteristics of Photoelectrochemical Cells Based on n/n^+ - GaAs in S_n^{2-}/S^{2-} Solutions.....	108
4.2.1a	Conversion Efficiencies of Photocells with TiO_2 and Al Doped TiO_2 Photoanode in Sunlight.....	131
4.2.1b	Efficiencies of Self-Driven Hydrogen Cells.....	133
4.3.3	The Barrier Widths and the Hole Diffusion Length in TiO_2 Doped with the Transition Metals.....	145



Table	Page
5.1.1	Surface Areas of Cathode Electrodes.....156
5.2.1a,b	The Calculation of Thickness of Oxide Film on Ti-pieces...164-5
5.2.3a,b	The Short-Circuit Currents of Photocells with TiO_2 Electrodes under Sunlight Illumination.....171
5.2.3c	The Short-Circuit Currents of Photocells under Spot Light Illumination.....171
5.2.3d	The Efficiencies of Voltage-Biased Photocells under Sunlight.....172
5.2.3e	The Cell Currents of Voltage Biased Photocells under Spot Light.....172
5.2.4a	Rates of Hydrogen Evolution in Photocells with Variable Agar Concentrations.....174
5.2.4b,c	Rates of Hydrogen Evolution in Photocells under Sunlight..175-176
5.2.5	Rates of Hydrogen Evolution at low and Room Temperature by Photocells.....179
5.2.6	Rates of Hydrogen Evolution in Photocell with Stirred and Non-stirred Sulfuric Acid Solution.....181
5.2.7	Rates of Hydrogen Evolution and Energy Conversion Efficiencies of Photocells in Biased and Non-Biased Systems.....183
5.2.8	Rates of Hydrogen Evolution Depend on the Increasing Area of Pt Electrodes.....184-187
5.2.9	Rates of Hydrogen Evolution of Photocells with Pt Electrode and Au Electrode in Stirred Solution of Catholyte.....190

Table		Page
A.3	Standard Reduction Potentials at 25 ^o c.....	219
B.2a	Weights of three Samples of Titanium Pieces.....	223
B.2b	Thickness of Titanium Pieces (10X15 cm).....	224
B.3	Resistance Values of TiO ₂ Electrodes in the Test of Contact Indium and Connecting with Copper Wire.....	227
C ₁ -C ₂₅	Experimental Data and Results.....	230-297

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1.2.1	Primitive Iron-Thionine Photogalvanic Cell.....	8
1.2.2	Schematic Representation of Different Types of PEC's and the Examples.....	9-10
1.2.3	Schematic Presentation of Photoelectrocatalytic Redox Reaction on Semiconductor.....	15
2.1.1	Spectral Distribution Curves Related to the Sun.....	19
2.1.2 a	Energy Profile for a General Endergonic Photochemical Reaction $R \rightarrow P$	20
2.1.2 b	Plots of the Efficiencies η_E , η_y and η_C as a Function of the Wavelength λ_g Corresponding to E_g	20
2.2.1 a	The Geometric Arrangement of the Electrochemical Photocell.....	29
2.2.1 b	Hydrogen Evolution by the Electrochemical Photocell under the Sunlight.....	29
2.2.1 c	System Composite Interaction of Solar Photovoltaic and Hydrogen Electrolysis Cells...	31
2.2.1 d	Block Diagram of Solar Photovoltaic Power Source/ Hydrogen Gas Conversion System.....	32

Figure		Page
2.2.3 a	Correlation between the Potentials of Conduction Band-Valence Band of Various Semiconductors and those of Redox Systems.....	41
2.2.3 b	Relationship between the Quantum Efficiency for Photoelectrocatalytic Reduction of CO ₂ and the Potential of the Conduction Band Edge of Semiconductor.....	41
2.3.1	Electron Transport Systems of Oxygenic Photosynthetic Organisms.....	44
2.3.2	Three Steps in Photosynthesis. The Energies Indicated are Free Energies at Standard Concentration.....	46
2.3.3 a	Coupling of Solar Energy to H ₂ Production as a Result of H ₂ O Splitting by Chloroplast Membranes.....	50
2.3.3 b	Schematic Representation of the Ability of Plant Membranes to Produce Low Potentials.....	51
2.3.4	Schematic for the Photoelectrochemical Simulation of the Photosynthetic Electron- Pumping Processes by means of a Chl- Semiconductor Photoanode and a Chl-metal Photocathode.....	53
2.3.5	Schematic for the Electron Transfer in Dye Sensitization Process at the Interfacial Layer of Chl on SnO ₂ Electrodes.....	51

Figure		Page
3.1	The Band Pictures of Metal, Insulator and Semiconductor with Interatomic Spacing of d_M , d_I and d_{SE} respectively.....	57
3.2	Energy Bands and Two-dimensional Representation of an Intrinsic Semiconductor Lattice.....	59
3.2.1	Relationships between Energy levels and Work Function and Electron Affinity for Metal and Semiconductor.....	68
3.2.2-3	Representation of the Formation of the Junction between, Metal and n-type Semiconductor	69, 70
3.3.2-3	Schematic of the OHP Layer.....	75
3.4	Comparison of Widths and Space of Band Gaps of Various Semiconductors with the Redox Potentials of the Carbon Dioxide Reduction.....	80
3.4.2	Representation of the Formation of the Junction between an n-type Semiconductor and a Solution.....	87
3.4.3	The Quasi-Fermi Levels of Electrons and Holes in an Illuminated Schottky-barrier at the Semiconductor-Redox Electrolyte...	91

Figure	Page
3.4.4	Illustration of the Concentration of Electrons and Holes in an n-type in Equilibrium and Under Low-and High-Level Injection..... 92
3.4.5	Energy Position of Band Edges of CdS, ZnO and TiO ₂ in Relation to the Redox Potential for Water Decomposition... 94
3.5.1	A Photoelectrochemical Cell for Water Decomposition with Catalytic Counter Electrode..... 6
3.5.2	Photovoltaic Cell Operating in the Regenerative mode as Power Source with a n-type Semiconductor as anode..... 7
3.5.3	Photovoltaic Cell Operating in the Regenerative Mode as Power Source with a p-type as Cathode..... 89
4	Energy Correlation in Photoelectrolytic Cell for Water Decomposition with n-and p-type Semiconductor Electrodes...111
4.1.1	Idealized Operating Conditions for electrolyzer.....114
4.1.2	The Equilibrium Potential Difference of an Oxygen- Hydrogen Cell does not Depend on the pH.....119



Figure	Page
4.1.3	Energy Relationships for an Illumination Semiconductor Electrode in Contact with a Solution.....199
4.2.1	The I-V Characteristics of TiO ₂ Single Crystal Semiconductor in the Dark and Illumination.....128
4.2.2	Scheme Scheme of Experimental Arrangement for Current Measurements.....129
4.2.3	Schematic Diagram of an n-CdS - S _n ²⁻ /S ²⁻ Solution -n-TiO ₂ Junction (SES) Electrode.....134
4.3.1	Representation of Hydrogen Generation Scheme.....140
4.3.2	Energy Diagrams for Heterojunction Electrodes.....142
4.3.3	Possible Absorption Processes Due to Dopant Impurities in a Material such as TiO ₂143
4.4.1	Schematic Presentation of Photoelectrocatalytic Redox.....146
4.4.2	A Scheme of the Experiment for Photocatalytic Hydrogen and Oxygen from Gaseous Water.....148
5.1.1	Processes of Heating a Ti-piece to Form TiO ₂ Film.....153
5.1.2	Schematic Diagram of Experimental Arrangement for Cell Current Measurements.....157
5.1.3	Schematic Diagram of a Photocell and Photocurrent Measurements.....157
5.1.4	The Solution Containers of Photocells.....158
5.1.5	Arrangements of Photocells and Hydrogen Evolution Measurements.....160-1

Figure	Page
5.2.2 The I-V curves of TiO_2 Electrodes and Pt Electrode in 1 M H_2SO_4	168
5.2.3 Effects of Applied Voltaged on the Efficiencies of Photocells.....	173
5.2.4 Rates of Hydrogen Evolution under Sunlight in Photocells with Electrodes of A,B and D Groups.....	177
5.2.5 Rates of Hydrogen Evolution at Low and Room Temperatures of Solutions in Photocells with TiO_2 Electrodes.....	180
5.2.6 Rates of Hydrogen Evolution in Photocells with Stirred Solution of Catholytic.....	181
5.2.7 Rates of Hydrogen Evolution and Conversion Efficiencies of Biased and Non-biased photocells.....	184
5.2.8 Rates of Hydrogen Evolution and Conversion Efficiencies of Photocells with 11.6, 22.3 and 33.9 cm^2 of TiO_2 Electrode Areas.....	188
5.2.9 Rates of Hydrogen Evolution and Conversion Efficiencies of Photocells with Pt and Au Electrodes as Cathode Electrodes.....	191