

**PHOTOCATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION FROM WATER
SPLITTING UNDER VISIBLE LIGHT IRRADIATION USING
SENSITIZED-TiO₂ PHOTOCATALYST**



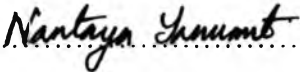
Chompoonuch Junbua

**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
2008**

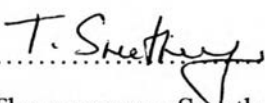
512018

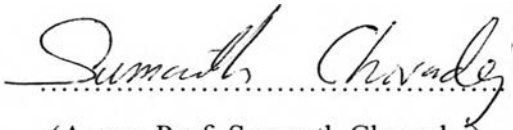
Thesis Title: Photocatalytic Hydrogen Production from Water Splitting under Visible Light Irradiation Using Sensitized-TiO₂ Photocatalyst
By: Chompoonuch Junbua
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Dr. Thammanoon Sreethawong
Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
Prof. Susumu Yoshikawa


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

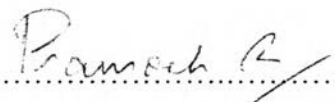

..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)


Thesis Committee:


.....
(Dr. Thammanoon Sreethawong)


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


.....
(Prof. Susumu Yoshikawa)


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


.....
(Dr. Singto Sakulphaemaruehai)

ABSTRACT

4973001063: Petroleum Technology Program
Chompoonuch Junbua: Photocatalytic Hydrogen Production from
Water Splitting Under Visible Light Irradiation Using Sensitized-
TiO₂ Photocatalyst
Thesis Advisors: Dr. Thammanoon Sreethawong, Assoc. Prof.
Sumaeth Chavadej, and Prof. Susumu Yoshikawa 87 pp.
Keywords: Mesoporous Material/ Pt Loading/ Sensitization/ Titania/ Visible
Light/ Water Splitting

Alternative energy resources, especially hydrogen, are being considered as an ideal energy supply. Hydrogen can be directly produced from the photocatalytic water splitting reaction by using renewable energy resources, i.e. water and solar light. The most promising photocatalyst, TiO₂, can be effectively used for this purpose because of its high photocatalytic activity. However, the difficulty in applying this photocatalyst for the water splitting is its large band-gap energy, which can only be employed under UV light. In this study, a combination of sensitizer addition and noble metal loading was employed to modify TiO₂ photocatalyst in order to achieve efficient photocatalytic hydrogen production under abundant visible light irradiation. The dependence of the hydrogen production on type of TiO₂ photocatalyst (synthesized mesoporous and commercial non-mesoporous TiO₂ without and with Pt loading), calcination temperature of photocatalyst, sensitizer (Eosin Y, E.Y.) concentration, electron donor (diethanolamine, DEA) concentration, photocatalyst dosage, and initial solution pH, was studied. The experimental results showed that the E.Y.-sensitized Pt-loaded mesoporous TiO₂ prepared by single-step sol-gel method and calcined at 500°C exhibited the highest photocatalytic hydrogen production activity from a 30% (v/v) DEA/distilled water solution with dissolved 2 mM E.Y. Moreover, the optimum photocatalyst dosage and initial solution pH for the maximum photocatalytic activity of hydrogen production were 3.33 g/l and 11.5, respectively.

บทคัดย่อ

ชมพูนุช จันทร์บัว : การผลิตไฮโดรเจนจากการแตกโมเลกุลของน้ำภายใต้สภาวะที่มีแสงในช่วงตามองเห็น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมไททาเนียที่อุณหภูมิต่ำ (Photocatalytic Hydrogen Production from Water Splitting Under Visible Light Irradiation Using Sensitized-TiO₂ Photocatalyst) อ. ที่ปรึกษา : ดร. ธรรมบุญ ศรีทะวงศ์, รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช, และศ. ดร. ชุชมุ โยชิตาว่า 87 หน้า

แหล่งพลังงานที่เป็นทางเลือกใหม่ในอนาคตโดยเฉพาะไฮโดรเจน กำลังถูกพิจารณาว่าเป็นแหล่งพลังงานในอุดมคติ เพราะไฮโดรเจนสามารถถูกผลิตได้โดยตรงจากปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของน้ำด้วยโดยใช้แสงร่วม โดยใช้แหล่งพลังงานที่สามารถหาได้อย่างไม่จำกัด ได้แก่ น้ำและแสงอาทิตย์ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมที่มีความเป็นไปได้มากที่สุดสำหรับปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของน้ำคือ ไททาเนีย เพราะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาดังกล่าว อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียยังมีข้อจำกัด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีช่วงความแตกต่างของพลังงานสูง ซึ่งทำให้สามารถดูดซับแสงในช่วงของอัลตราไวโอเล็ตได้เท่านั้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถรับแสงในช่วงตามองเห็นได้โดยมีการกระตุ้นด้วยสีย้อมและใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมลงไป ซึ่งได้ทำการศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการผลิตไฮโดรเจน ได้แก่ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียที่มีรูพรุนในระดับเมโซพอร์ และ ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียที่ใช้ในการค้า (P-25, ST-01, JRC-01 และ JRC-03) ทั้งที่มีการใส่ และไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมแพลทินัม), อุณหภูมิในการแคลไซน์, ความเข้มข้นของสีย้อม (Eosin Y, E.Y.), ความเข้มข้นของสารที่ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน (Diethanolamine, DEA) จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียที่มีการใส่สีย้อมและตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมแพลทินัมซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมแพลทินัมในขั้นตอนเดียวกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนีย (single-step sol-gel method) และใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ 500 องศาเซลเซียส ส่งผลให้มีการผลิตไฮโดรเจนได้มากที่สุดในการละลายที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างประมาณ 11.5 ซึ่งมีส่วนผสมของ DEA 30% และมีค่าความเข้มข้นของสีย้อม 2 มิลลิโมลาร์ นอกจากนี้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปในระบบก็มีความสำคัญเช่นกัน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมมากที่สุดคือ 3.33 กรัมต่อลิตร

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work was supported by Thailand Research Fund, the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand, and the Research Unit of Petrochemical and Environmental Catalysis 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. Singto Sakulphaemaruehai 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.

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 to 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	
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	17
2.5.2 Crystal Structure and Properties	17
2.5.3 Semiconductor Characteristic and Photocatalytic Activity	19
2.6 Nano-Photocatalysts	20

CHAPTER	PAGE
2.6.1 General remarks	20
2.6.2 Activity of Nano-Photocatalysts	21
2.7 Chemical Additive for Enhancement of Photocatalytic H ₂ Production	22
2.8 Photocatalyst Modification Techniques for Enhancement of H ₂ Production	24
2.8.1 Noble Metal Loading	24
2.8.2 Ion Doping	26
2.8.2.1 Metal Ion Doping	26
2.8.2.2 Anion Doping	27
2.8.3 Dye Sensitization	29
2.8.4 Composite Semiconductors	34
2.9 Porous Materials	38
III EXPERIMENTAL	40
3.1 Material	40
3.2 Equipment	40
3.3 Methodology	41
3.4 Photocatalyst Characterizations	44
3.5 Photocatalytic H ₂ Production System	45
IV RESULTS AND DISCUSSION	47
4.1 Photocatalyst Characterizations	47
4.1.1 TG-DTA Results	47
4.1.2 N ₂ Adsorption-Desorption Results	49
4.1.3 XRD Results	55
4.1.4 UV-Vis Spectroscopy	58
4.1.5 SEM Results	61
4.1.6 TEM Results	64
4.2 Photocatalytic Hydrogen Production Activity	65

CHAPTER	PAGE
4.2.1 Effect of Photocatalyst Type	66
4.2.2 Effect of Sensitizer Concentration	69
4.2.3 Effect of Electron Donor Concentration	72
4.2.4 Effect of Photocatalyst Dosage	73
4.2.5 Effect of Initial Solution pH	74
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	77
5.1 Conclusions	77
5.2 Recommendations	78
REFERENCES	79
APPENDICES	85
Appendix A The UV-Vis Spectroscopy	85
Appendix B Crystallite Size of Photocatalyst	86
CURRICULUM VITAE	87

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Definitions about porous solids	38
4.1	Thermal decomposition behavior of the dried mesoporous-assembled TiO ₂ and dried 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled TiO ₂ photocatalysts from TG-DTA analysis	49
4.2	Summary of N ₂ adsorption-desorption results of the synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ , 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled TiO ₂ , P-25 TiO ₂ , ST-01 TiO ₂ , JRC-01 TiO ₂ , and JRC-03 TiO ₂	54
4.3	Summary of XRD analysis of the synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ , 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled TiO ₂ , and commercial TiO ₂	58
4.4	Summary of onset absorption wavelength and band gap energy of synthesized nanocrystalline mesoporous-assembled TiO ₂ without and with Pt loading and commercial TiO ₂ photocatalysts	61

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 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 of liquid junction semiconductor electrode cell	10
2.5	Types of photocatalytic reactions: (a) photoinduced reaction and (b) photon energy conversion reaction	12
2.6	Reaction schematic for water spitting reaction over semiconductor photocatalysts	14
2.7	Processes occurring in semiconductor photocatalyst under photoexcitation for water splitting reaction	15
2.8	Crystal structures of (a) anatase, (b) rutile, and (c) brookite	18
2.9	Photocatalytic hydrogen production over anatase/rutile TiO ₂ under the mediation of I ⁻ /IO ₃ ⁻	24
2.10	Expected photoelectron transfer on dye molecules at the solution-semiconductor interface: (a) physically mixed system of dyes and Pt-TiO ₂ in aqueous TEOA and (b) dye molecules free in the TEOA solution	33
2.11	Electron injection in composite semiconductors	35
2.12	Energy level diagram indicating the band positions of SnO ₂ , ZnO, as well as the ground and excited state level of the dye	37
3.1	Synthesis procedure for mesoporous-assembled TiO ₂ photocatalyst: (a) for mesoporous-assembled TiO ₂ and (b) for Pt-loaded mesoporous-assembled TiO ₂	43
3.2	Setup of photocatalytic H ₂ production system	46

FIGURE	PAGE
4.1 TG-DTA curves of (a) dried mesoporous-assembled TiO ₂ and (b) dried 0.6 wt.% Pt- loaded mesoporous-assembled TiO ₂ photocatalysts	48
4.2 N ₂ adsorption-desorption isotherms of the synthesized mesoporous -assembled TiO ₂ calcined at 500°C for 4 h (Inset: pore size distribution)	50
4.3 N ₂ adsorption-desorption isotherms of the 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous -assembled TiO ₂ calcined at 500°C for 4 h. (Inset: pore size distribution)	50
4.4 N ₂ adsorption-desorption isotherms of the commercial P-25 TiO ₂ (Inset: pore size distribution)	51
4.5 N ₂ adsorption-desorption isotherms of the commercial ST-01 TiO ₂ (Inset: pore size distribution)	52
4.6 N ₂ adsorption-desorption isotherms of the commercial JRC-01 TiO ₂ (Inset: pore size distribution)	52
4.7 N ₂ adsorption-desorption isotherms of the commercial JRC-03 TiO ₂ (Inset: pore size distribution)	53
4.8 XRD patterns of the synthesized mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at 500-700°C, 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled TiO ₂ , and commercial TiO ₂ (A: Anatase, R: Rutile)	57
4.9 UV-Vis spectra of (a)-(c) mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at 500-700°C and (d) 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at 500 °C	60
4.10 UV-Vis spectrum of Eosin Y solution	60
4.11 SEM images of (a) synthesized TiO ₂ calcined at 500°C, (b) synthesized TiO ₂ calcined at 600°C, (c) synthesized TiO ₂ calcined at 700°C, (d) P-25 TiO ₂ , (e) ST-01 TiO ₂ , (f) JRC-01 TiO ₂ , and (g) JRC-03 TiO ₂	62
4.12 SEM image of 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at 500°C and EDX elemental area mappings	63

FIGURE	PAGE
4.13 High resolution TEM (HRTEM) image and EDX elemental point mappings of the 0.6 wt.% Pt-loaded TiO ₂ calcined at 500°C (Inset of HRTEM image: selected-area electron diffraction (SAED))	65
4.14 Effect of photocatalyst type on hydrogen production activity over synthesized TiO ₂ photocatalyst calcined at different temperatures for 4 h in both E.Y.-free and E.Y.-containing systems compared with commercial TiO ₂ photocatalysts in E.Y.-containing system (Photocatalyst, 0.2 g; total volume, 150 ml containing DEA 22.5 ml and distilled water 127.5 ml; E.Y. concentration, 0.1 mM; initial solution pH, 11; irradiation time, 4 h)	68
4.15 Effect of metal loading on hydrogen production activity over mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at 500°C in both E.Y.-free and E.Y.-containing systems (Photocatalyst, 0.2 g; total volume, 150 ml containing Diethanolamine 22.5 ml and distilled water 127.5 ml; Pt, Ag, Ni, and Cu loading, 0.6, 1.5, 1.5, and 1.5 wt.%, respectively; E.Y. concentration, 0.1 mM; initial solution pH, 11; irradiation time, 4 h)	69
4.16 Effect of E.Y. concentration on hydrogen production activity over 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at 500°C for 4 h (Photocatalyst, 0.2 g; total volume, 150 ml containing diethanolamine 22.5 ml and distilled water 127.5 ml; Pt loading, 0.6 wt.%; initial solution pH, 11; irradiation time, 4 h)	71
4.17 Comparison of photocatalytic activity using E.Y. concentration between 1 and 2 mM over 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at 500°C for 4 h (Photocatalyst, 0.5 g; total volume, 150 ml containing diethanolamine 22.5 ml and distilled water 127.5 ml; Pt loading, 0.6 wt.%; initial solution pH at E.Y. concentration of 1 and 2 mM, 11.2 and 11.5, respectively; irradiation time, 10 h)	72

FIGURE	PAGE
4.18 Effect of DEA concentration on hydrogen production activity over 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at 500°C for 4 h (Photocatalyst, 0.2 g; total volume, 150 ml containing diethanolamine and distilled water; Pt loading, 0.6 wt.%; initial solution pH, 11.0-11.6; irradiation time, 4 h)	73
4.19 Effect of photocatalyst concentrations on hydrogen production activity over 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled TiO ₂ (total volume, 150 ml containing diethanolamine 22.5 ml and distilled water 127.5 ml; Pt loading, 0.6 wt.%; initial solution pH, 11; irradiation time, 4 h).	75
4.20 Effect of initial solution pH on hydrogen production activity over 0.6 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled TiO ₂ calcined at 500°C for 4 h (Photocatalyst, 0.5 g; total volume 150 ml containing 45 ml diethanolamine and 105 ml distilled water; Pt loading, 0.6 wt.%; irradiation time, 4 h)	76