

**PHOTOCATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION FROM WATER
SPLITTING UNDER VISIBLE LIGHT IRRADIATION USING SENSITIZED
MESOPOROUS-ASSEMBLED PEROVSKITE PHOTOCATALYSTS**



Pichayaon Sommakettarin

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
2009

522090

Thesis Title: Photocatalytic Hydrogen Production from Water Splitting under Visible Light Irradiation Using Sensitized Mesoporous-Assembled Perovskite Photocatalysts

By: Pichayaon Sommakettarin

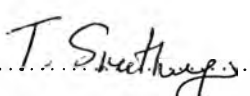
Program: Petrochemical Technology


Thesis Advisors: Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong
Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej

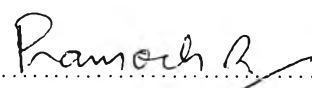
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science

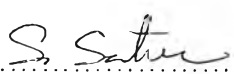

..... Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)


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


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


.....
(Dr. Singto Sakulkaemaruehai)

ABSTRACT

5071021063: Petrochemical Technology Program
Pichayaon Sommakettarin: Photocatalytic Hydrogen Production from Water Splitting under Visible Light Irradiation Using Sensitized Mesoporous-Assembled Perovskite Photocatalysts
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej 87 pp.

Keywords: Hydrogen Production/ Mesoporous Material/ Perovskite/ Sensitization/ Water Splitting/ Visible Light

The photocatalytic water splitting is a promising process for producing hydrogen, which is an alternative energy resource. Hydrogen can be produced from two major sources of renewable energy, i.e. water and solar light, with the aid of a suitable photocatalyst. In this work, a combination of sensitizer addition and noble metal loading was employed to modify perovskite photocatalysts in order to achieve the enhancement of photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation. The dependence of the hydrogen production on type of perovskite photocatalysts (MgTiO_3 , CaTiO_3 , and SrTiO_3), calcination temperature of photocatalyst, type and concentration of electron donor (diethanolamine, DEA and triethanolamine, TEA), sensitizer concentration (Eosin Y, E.Y.), photocatalyst dosage, and initial solution pH, was studied. The experimental results showed that the 0.5 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled SrTiO_3 prepared by single-step sol-gel method calcined at 650°C exhibited the highest photocatalytic hydrogen production activity from a 15 vol.% DEA aqueous solution with dissolved 0.5 mM E.Y. Moreover, the optimum photocatalyst dosage and initial solution pH for the maximum photocatalytic activity of hydrogen production were 6 g/l and 11.6, respectively.

บทคัดย่อ

พิชญอร โสมเกษตริินทร์: การผลิตไฮโดรเจนจากการแตกโมเลกุลของน้ำภายใต้สภาวะที่มีแสงในช่วงตามองเห็น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่เกาะตัวกันจนมีรูพรุนขนาดเมโซพอร์ที่ถูกระตุ้น (Photocatalytic Hydrogen Production from Water Splitting under Visible Light Irradiation Using Sensitized Mesoporous-Assembled Perovskite Photocatalysts) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ธรรมนุญ ศรีทะวงศ์ และ รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช 87 หน้า

การแตกโมเลกุลของน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมเป็นกระบวนการที่น่าสนใจเป็นอย่างมากสำหรับการผลิตไฮโดรเจนซึ่งเป็นพลังงานที่เป็นทางเลือกใหม่ ไฮโดรเจนสามารถถูกผลิตได้จากแหล่งพลังงานที่สามารถหาได้อย่างไม่จำกัดได้แก่ น้ำและแสงอาทิตย์ พร้อมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมที่เหมาะสมเป็นตัวช่วยให้เกิดปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพอร์รอฟสไกต์โดยมีการกระตุ้นด้วยสีย้อมและตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม เพื่อที่จะเพิ่มปริมาณการผลิตไฮโดรเจนให้ดียิ่งขึ้นภายใต้การรับแสงในช่วงที่ตามองเห็น ซึ่งได้ทำการศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการผลิตไฮโดรเจน ได้แก่ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพอร์รอฟสไกต์ (ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมไททานเนต, แคลเซียมไททานเนต, และ สตรอนเทียมไททานเนต), อุณหภูมิในการแคลไซน์, ชนิดและความเข้มข้นของสารที่ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน (Diethanolamine, DEA, และ Triethanolamine, TEA), ความเข้มข้นของสีย้อม (Eosin Y, E.Y.), ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปในระบบ, และ ค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นของสารละลาย จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมชนิดสตรอนเทียมไททานเนตที่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมแพลทินัม 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมแพลทินัมในขั้นตอนเดียวกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสตรอนเทียมไททานเนต (Single-step sol-gel method) และใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส ส่งผลให้มีการผลิตไฮโดรเจนได้มากที่สุด จากสารละลายที่มีส่วนผสมของ DEA 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และมีค่าความเข้มข้นของสีย้อม 0.5 มิลลิโมลาร์ นอกจากนั้นปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปในระบบและค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นของสารละลาย ก็มีความสำคัญเช่นกัน โดยปริมาณตัวเร่งของปฏิกิริยาและค่าความเป็นกรด-ด่างที่มีความเหมาะสมมากที่สุดคือ 6 กรัมต่อลิตร และ 11.6 ตามลำดับ

ACKNOWLEDGEMENTS

The author was grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; by the Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University Thailand; and by the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education.

The author would like to express her sincere gratitude to Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, 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 Photocatalytic Water Splitting	5
2.2.1 Photocatalytic Reactions	5
2.2.2 Splitting Water into Hydrogen	6
2.2.3 Efficiency	8
2.2.4 Semiconductor Photocatalyst	9
2.2.5 Types of semiconductor systems proposed for solar water splitting	10
2.2.5.1 Semiconductor Solid State Photovoltaic Based Systems	10
2.2.5.2 Semiconductor Electrode (Liquid Junction) Systems	11
2.2.5.3 Semiconductor Particle Systems	12
2.2.6 The Principle of Water Splitting Using Semiconductor Particle	13
2.3 Photocatalysts	15

CHAPTER	PAGE
2.4 Nano-Photocatalysts	17
2.4 .1 General Remarks	17
2.4.2 Activity of Nano-Photocatalysts	18
2.5 Chemical Additive for Enhancement of Photocatalytic H ₂ production	19
2.6 Photocatalyst Modification Techniques for Enhancement of H ₂ Production	21
2.6.1 Noble Metal Loading	21
2.6.2 Ion Doping	22
2.6.2.1 Metal Ion Doping	22
2.6.2.2 Anion Doping	24
2.6.3 Dye Sensitization	26
2.6.4 Composite Semiconductors	31
2.7 Porous Material	34
2.8 Sol-Gel Process	36
III EXPERIMENTAL	39
3.1 Materials	39
3.2 Equipments	40
3.3 Methodology	40
3.4 Photocatalyst Characterizations	43
3.5 Photocatalytic H ₂ Production System	44
IV RESULTS AND DISCUSSION	46
4.1 Photocatalyst Characterizations	46
4.1.1 TG-DTA Results	46
4.1.2 N ₂ Adsorption-Desorption Results	49
4.1.3 XRD Results	55
4.1.4 UV-visible Spectroscopy Results	59
4.1.5 TEM Results	64

CHAPTER	PAGE
4.2 Sensitized Photocatalytic Hydrogen Production Activity	67
4.2.1 Effect of Photocatalyst Type	67
4.2.2 Effect of Electron Donor Type and Concentration	71
4.2.3 Effect of Sensitizer Concentration	73
4.2.4 Effect of Photocatalyst Dosage	74
4.2.5 Effect of Initial Solution pH	76
4.2.6 Photocatalyst Durability	77
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	79
5.1 Conclusions	79
5.2 Recommendations	80
REFERENCES	81
CURRICULUM VITAE	87

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Definitions about porous solids	35
4.1	Thermal decomposition behavior of the dried synthesized perovskite MgTiO_3 , CaTiO_3 , and SrTiO_3 photocatalysts from TG-DTA analysis	47
4.2	Summary of N_2 adsorption-desorption results of the synthesized mesoporous-assembled perovskite titanate photocatalysts and the commercial photocatalysts	54
4.3	Summary of XRD analysis of the synthesized mesoporous-assembled perovskite titanate photocatalysts and the commercial photocatalysts	58
4.4	Summary of onset absorption wavelength and band gap energy of the synthesized mesoporous-assembled perovskite titanate photocatalysts and the commercial photocatalysts	63

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	Types of photocatalytic reactions: (a) photoinduced reaction and (b) photon energy conversion reaction.	6
2.3	Electrochemical cell in which the TiO ₂ electrode is connected with a Pt electrode.	8
2.4	The structure of band gap energy.	10
2.5	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.	11
2.6	Schematic of liquid junction semiconductor electrode cell.	12
2.7	Representation of semiconductor particulate systems for heterogeneous Photocatalysis.	13
2.8	Reaction schematic for water spitting reaction over semiconductor photocatalysts.	14
2.9	Processes occurring in semiconductor photocatalyst under photoexcitation for water splitting reaction.	15
2.10	Band gap energy of the photocatalyst.	15
2.11	Photocatalytic hydrogen production over anatase/rutile TiO ₂ under the mediation of I ⁻ /IO ₃ ⁻ .	21
2.12	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.	30
2.13	Electron injection in composite semiconductors.	31
2.14	Energy level diagram indicating the band positions of SnO ₂ , ZnO, as well as the ground and excited state level of the dye.	34

FIGURE	PAGE
2.15 A schematic of forming the BaTiO ₃ nanoparticles.	37
3.1 Preparation procedure for synthesized (a) mesoporous-assembled perovskite titanate photocatalysts and (b) 0.5 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled perovskite titanate photocatalyst.	42
3.2 Setup of photocatalytic H ₂ evolution system.	44
4.1 TG-DTA curves of the dried synthesized (a) MgTiO ₃ , (b) CaTiO ₃ , and (c) SrTiO ₃ photocatalysts.	47
4.2 N ₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions (inset) of the synthesized (a) MgTiO ₃ photocatalyst calcined at 500°C, (b) CaTiO ₃ photocatalyst calcined at 550°C, (c) SrTiO ₃ photocatalyst calcined at 650°C, and (d) the synthesized 0.5 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled SrTiO ₃ photocatalyst calcined at 650°C.	50
4.3 N ₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions (inset) of the commercial (a) SrTiO ₃ and (b) P-25 TiO ₂ photocatalysts.	52
4.4 XRD patterns of the mesoporous-assembled (a) MgTiO ₃ calcined at 450-650°C, (b) CaTiO ₃ calcined at 500-650°C, and (c) SrTiO ₃ calcined at 550-700°C and the commercial SrTiO ₃ .	56
4.5 XRD pattern of the synthesized 0.5 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled SrTiO ₃ photocatalyst calcined at 650°C.	57
4.6 XRD pattern of the commercial P-25 TiO ₂ photocatalyst (A: Anatase, R: Rutile).	58
4.7 UV-visible spectra of the mesoporous-assembled (a) MgTiO ₃ calcined at 450-650°C, (b) CaTiO ₃ calcined at 500-650°C, and (c) SrTiO ₃ calcined at 550-700°C.	61
4.8 UV-visible spectra of (a) the mesoporous-assembled SrTiO ₃ calcined at 650°C, (b) the 0.5 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled SrTiO ₃ calcined at 650°C, and (c) the commercial SrTiO ₃ .	62
4.9 UV-visible spectrum of Eosin Y solution.	64
4.10 TEM images of the synthesized (a,b) MgTiO ₃ calcined at 500°C, (c,d) CaTiO ₃ calcined at 550°C, and (e,f) SrTiO ₃ calcined at 650°C.	65

FIGURE		PAGE
4.11	High resolution TEM (HRTEM) image and EDX elemental point mapping of the 0.5 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled SrTiO ₃ calcined at 650°C.	66
4.12	Effect of calcination temperature of the mesoporous-assembled (a) MgTiO ₃ , (b) CaTiO ₃ , and (c) SrTiO ₃ photocatalysts on hydrogen production activity (Photocatalyst, 0.2 g; total volume, 150 ml; DEA concentration, 15 vol.%; E.Y. concentration, 0.1 mM; initial solution pH, 11.6; irradiation time, 5 h).	68
4.13	Effect of photocatalyst type on hydrogen production activity (Photocatalyst, 0.2 g; total volume, 150 ml; DEA concentration, 15 vol.%; E.Y. concentration, 0.1 mM; initial solution pH, 11.6; irradiation time, 5 h).	71
4.14	Effect of electron donor type and concentration on hydrogen production activity over the 0.5 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled SrTiO ₃ calcined at 650°C (Photocatalyst, 0.2 g; total volume, 150 ml; E.Y. concentration, 0.1 mM; initial solution pH, 11.0-11.6; irradiation time, 5 h).	72
4.15	Effect of E.Y. concentration on hydrogen production activity over the 0.5 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled SrTiO ₃ calcined at 650°C (Photocatalyst, 0.2 g; total volume, 150 ml; DEA concentration, 15 vol.%; initial solution pH, 11.6; irradiation time, 5 h).	74
4.16	Effect of photocatalyst dosage on hydrogen production activity over the 0.5 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled SrTiO ₃ calcined at 650°C (Total volume, 150 ml; DEA concentration, 15 vol.%; E.Y. concentration, 0.5 mM; initial solution pH, 11.6; irradiation time, 5 h).	75

FIGURE		PAGE
4.17	Effect of initial solution pH on hydrogen production activity over the 0.5 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled SrTiO ₃ calcined at 650°C for 4 h (Photocatalyst, 0.9 g; total volume, 150 ml; DEA concentration, 15 vol.%; E.Y. concentration, 0.5 mM; initial solution pH, 11.6; irradiation time, 5 h).	77
4.18	Durability of the 0.5 wt.% Pt-loaded mesoporous-assembled SrTiO ₃ calcined at 650°C in the sensitized hydrogen production system for 3 consecutive runs (Photocatalyst, 0.9 g; total volume 150 ml; DEA concentration, 15 vol.%; E.Y. concentration, 0.5 mM; initial solution pH, 11.6; irradiation time for each run, 5 h).	78