



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Klara Perović Bikić

**THE DEVELOPMENT OF TiO₂-BASED
NANOCOMPOSITE PHOTOCATALYTIC
MATERIALS FOR SOLAR-DRIVEN
HYDROGEN GENERATION**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Prof. Hrvoje Kušić, PhD

ZAGREB, 2024



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Klara Perović Bikić

**RAZVOJ TiO_2 -NANOKOMPOZITNIH
FOTOKATALIZATORA ZA DOBIVANJE
VODIKA POD DJELOVANJEM SUNČEVA
ZRAČENJA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Hrvoje Kušić

ZAGREB, 2024

ABSTRACT

Today's economic situation and market uncertainty warn of the instability of using fossil fuels and promoting the production of alternative fuels, such as hydrogen, using renewable sources. One of the extremely interesting processes that are under continuous scientific development and improvement for further application is Solar-driven photocatalytic hydrogen production. Most of the photocatalytic studies involve the use of titanium dioxide (TiO_2) as photocatalytic material. However, its wider application requires harvesting of a broader spectrum of Solar irradiation and suppression of the recombination of photogenerated charge carriers. These limitations can be overcome by the use of different strategies, among which the focus is put on the creation of heterojunctions with another narrow bandgap semiconductor which can provide high response in the visible light region, as well as carbon-based materials that can enhance charge transfer efficiency.

For that purpose, in the doctoral dissertation, two groups of photocatalytically active composite materials were synthesized and their photocatalytic activity towards Solar-driven hydrogen production was examined and compared. The first group included TiO_2 – tin disulfide (SnS_2) / reduced graphene oxide (RGO) ternary composite materials with different wt% of SnS_2 (5 wt% and 10 wt%) and RGO wt% (0.01-0.1 wt%), while the second group consisted of TiO_2 and RGO binary composite with variable RGO mass ratios (0.01 – 5 wt%). Before testing the activity, a comprehensive and detailed morphological, structural, optical and photoelectrochemical characterization of the obtained materials was performed. Photocatalytic hydrogen production experiments were conducted in a 20 vol% triethanolamine (TEOA) solution under a 450 W xenon lamp mimicking Solar irradiation.

As far as the first group of materials are concerned, the results revealed that the sample TiO_2 – SnS_2 (5 wt%) / RGO (0.01 wt%), labelled as TSGR1, exhibited the highest hydrogen generation rate of 61.5 $\mu\text{mol/h/g}$, as well as relatively high photostability during three consecutive cycles of testing. Photocatalytic tests have shown that a smaller mass ratio of SnS_2 up to 5 wt%, as well as a minimal mass ratio of RGO up to 0.01 wt%, favors higher hydrogen generation.

In the second group of materials, photocatalytic experiments have showed that even low mass ratios of RGO component (below 1 wt%) can have a great influence on the photocatalytic activity and properties of the obtained material. The results showed that even a partial reduction of graphene oxide (GO) to RGO had a positive impact on the photocatalytic properties of the as-prepared materials. The composite with 0.05 RGO wt% achieved the

highest H₂ generation rate of 139 μmol/h/g and maintained high photostability. The incorporation of RGO into the TiO₂ matrix enhanced efficient charge separation, reduced the energy bandgap (E_g), and thus increased the visible light response, leading to more effective hydrogen production.

The examination of both material groups showed that partial reduction of the precursor solution of GO to RGO took place during the solvothermal synthesis at the elevated pressure and temperature conditions. Furthermore, this research has proven that very low mass ratios of RGO can significantly enhance photocatalytic activity and material properties. In contrast, higher RGO content in both cases negatively impacted H₂ production, likely because higher RGO material incorporation into the composite affects the blocking of the photocatalytic specific surface and prevents the intrusion of Solar irradiation necessary for the activation of the material.

Key words: phtocatalysis, titanium dioxide, tin disulfide, reduced graphene oxide, hydrogen, Solar light

SAŽETAK

Današnja gospodarska situacija i tržišna nesigurnost upozoravaju na nestabilnost korištenja fosilnih goriva i promicanja proizvodnje alternativnih goriva, poput vodika, iz obnovljivih izvora. Jedan od iznimno zanimljivih procesa koji se kontinuirano znanstveno razvija i usavršava za daljnju primjenu je solarna fotokatalitička proizvodnja vodika. Većina fotokatalitičkih studija uključuje korištenje titanijevog dioksida (TiO_2) kao glavnog fotokatalitičkog materijala. Međutim, njegova šira primjena zahtijeva prikupljanje šireg spektra Sunčevog zračenja i suzbijanje rekombinacije fotogeneriranih naboja. Ta se ograničenja mogu prevladati uporabom različitih strategija, među kojima je najznačajnije kompozitiranje TiO_2 s ostalim poluvodičkim materijalima s visokim odzivom u području vidljive svjetlosti, kao i materijalima na bazi ugljika koji utječu na povećanje elektronske vodljivosti između materijala.

S tim ciljem, u sklopu doktorske disertacije sintetizirane su dvije skupine fotokatalitički aktivnih kompozitnih materijala te je ispitana njihova fotokatalitička aktivnost prema proizvodnji vodika djelovanjem Sunčeva zračenja. Prva skupina uključuje ternarni kompozitni materijal, TiO_2 – kositrov disulfid (SnS_2) / reducirani grafen oksid (RGO), s različitim masenim udjelima (w) SnS_2 ($w = 5$ i 10 %) i RGO ($w = 0,01$ – $0,01$ %) u kompozitu. Drugu skupinu uključuje pak binarni kompozitni materijal, TiO_2 – RGO, s različitim masenim udjelima RGO-a ($w = 0,01$ – 5 %). Prije testiranja fotokatalitičke aktivnosti, provedena je detaljna morfološka, strukturna, optička i fotoelektrokemijska karakterizacija sintetiziranih materijala. Eksperimenti fotokatalitičke proizvodnje vodika provedeni su u 20 vol% vodenoj otopini trietanolamina (TEOA) pod djelovanjem ksenonske lampe jačine 450 W koja emitira zračenje ekvivalentno Sunčevom zračenju.

Što se tiče prve skupine materijala, rezultati su pokazali da je uzorak TiO_2 – SnS_2 ($w = 5$ %) / RGO ($w = 0,01$ %), označen kao TSGR1, pokazao najveću stopu proizvodnje vodika u iznosu od $61,5 \mu\text{mol/h/g}$, kao i relativno visoku fotostabilnost tijekom tri uzastopna ciklusa ispitivanja. Fotokatalitički testovi pokazali su da manji maseni udjeli SnS_2 do 5 %, kao i minimalni maseni udio RGO od 0,01 %, pogoduju stvaranju većih količina vodika.

U drugoj su skupini materijala fotokatalitički eksperimenti pokazali da čak i niski maseni udjeli RGO komponente ($w \leq 1$ %) mogu imati veliki utjecaj na fotokatalitičku aktivnost i svojstva sintetiziranih materijal. Ispitivanja su pokazala da je čak i djelomična redukcija grafen oksida (GO) u RGO imala pozitivan učinak na fotokatalitička svojstva testiranih materijala. Kompozit s masenim udjelom RGO-a od 0,05 % postigao je najveću stopu

proizvodnje vodika u iznosu od 139 $\mu\text{mol/h/g}$ te zadržao visoku fotostabilnost tijekom uzastopnih ispitivanja. Ugradnja RGO-a u matricu TiO_2 utjecala je na poboljšanje učinkovitosti razdvajanja naboja, smanjenje energije zabranjene zone (E_g) te povećanje odziva na zračenje vidljivom svjetlošću, što je dovelo do učinkovitije proizvodnje vodika.

Ispitivanja obje skupine materijala pokazala su da je tijekom solvotermalne sinteze pri uvjetima povišenog tlaka i temperature došlo do djelomične redukcije otopine GO u RGO. Nadalje, ovo istraživanje dokazalo je da vrlo niski maseni udjeli RGO-a mogu značajno poboljšati fotokatalitičku aktivnost i svojstva materijala. Suprotno tome, viši sadržaji RGO-a, u obu su slučajeva negativno utjecala na proizvodnju vodika. Vjerojatni razlog tome je što veći sadržaj RGO-a u kompozitu utječe na blokiranje fotokatalitičke aktivne specifične površine, čime se sprječava prodor Sunčeva zračenja nužno potrebnog za aktivaciju materijala. Posljedica toga je niža fotokatalitička aktivnost ispitivanog materijala.

Ključne riječi: fotokataliza, titanijev dioksid, kositrov disulfid, reducirani grafen oksid, vodik, Sunčevo zračenje