

微波水熱合成 NaTaO₃ 光觸媒於水分解產氫反應研究

許崇維、洪緯哲、林欣瑜*

國立東華大學材料科學與工程學系

*Email: hsinyu@gmail.com

摘要

利用光能分解水產製氫氣是一潔淨環保的產氫路徑，近年來以半導體光觸媒進行水分解製氫的研究發展有很大的進步，而NaTaO₃半導體光觸媒近年來具有極高的水分解製氫活性，最具潛力應用的觸媒。在本研究中以微波水熱法 (Microwave Hydrothermal assisted) 製備NaTaO₃光觸媒，以Ta₂O₅和NaOH為前驅物，探討NaOH濃度反應溫度、反應時間下對合成NaTaO₃光觸媒以及對光催化水分解活性的影響。

實驗的結果顯示微波水熱合成時NaOH濃度會顯著影響NaTaO₃的結構。在NaOH濃度 1M時，產物中會有部分的Ta₂O₅殘留，NaTaO₃顆粒的大小約為400到800 nm之間，活性低於1000 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ 。隨著NaOH濃度增加，NaTaO₃的光吸收邊緣有往藍移的現象，顆粒的大小降低。當NaOH的濃度等於14M，在反應溫度180 °C反應時間60分鐘和反應溫度160 °C反應時間120分鐘下合成的樣品，晶相均為NaTaO₃單一相，表面形貌皆為正方形片狀堆積的顆粒結構，NaTaO₃顆粒的大小約為 100 nm，具備本研究結果中最高的產氫活性(大於3000 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$)。

關鍵字：光觸媒、水分解、產氫、鉬酸鈉、微波水熱法

NSC Project No. : NSC 100-2221-E-259-018

1 前言

二氧化鈦是第一個被稱為光化學水分解的催化劑材料。它的晶體結構有三種類型:Rutile，Anatase，Brookite。1972年，日本的兩位學者Fujishima與Honda[1]研究指出，分別利用二氧化鈦及白金作為電極，在未施加任何電場的情形下，經過汞燈照射後，兩邊電極上均有氣體的產生，經過分析證實了氣體為氫氣和氧氣，順利使水產生分解反應(water splitting)，進而使大眾對光催化水分解反應產生高度興趣。

由於地球上石油的儲量有限，石油的大量消費，使能源供應嚴重短缺，且石化燃料帶來的汙染與過量的二氧化碳已造成全球氣候變遷，世界能源向石油以外的能源物質轉移已勢在必行。世界能源正面臨一個新的轉捩點。在能源消費結構中，已開始從石油為主要能源逐步向多元能源結構過度。新能源包括地熱、等地下能源；潮汐、海浪、海流、海水溫差等海洋能。風能、生物能等地面能源；以及目前全力發展的太陽能與氫能，面臨二氧化碳減量與能源需求大增的壓力，各國紛紛在尋找取代傳統石化燃料的再生能源，而氫氣零污染、高性能的特性，極具潛力，各國皆看好氫能源成為取代石化燃料的新能源。

於近代，人類將關注集中在使氫氣成為下一代可攜帶之能源，在過去 30 年，利用太陽能光催化水分解產氫已被視為一有潛力之課題來研究。利用特殊的光觸媒使水分解產氫，從大範圍的產氫觀點來看，奈米尺度的光觸媒光催化產氫，相較於同樣利用太陽光源轉變為電能之太陽能光電元件，在製程節能、能源儲存、能源移動上更有優勢，現在已成為綠色能源的研究方向之一。

2 實驗與方法

光觸媒製備:

取0.5g之Ta₂O₅與NaOH 20ml (NaOH濃度分別為1M、7M、10M、14M)，分別放入Teflon lined壓力瓶內，置於微波爐內，控制微波爐之加熱速率為12 °C /min，微波水熱法的製備過程中分別持溫於160°C與180°C，於160°C反應溫度下的持溫時間為60分鐘與120分鐘，而在180°C反應溫度下的持溫時間為120分鐘，微波輸出功率為500W，微波水熱法製備完成後，壓力瓶持續於微波爐內降溫10分鐘後才取出，放在通風櫥內於室溫下靜置冷卻，得到白色膠體溶液。將產物觸媒於乙醇中離心分離並以DI water水洗3次，最後將洗淨的沉澱物放在烘箱中以80°C的溫度下烘乾。

3 結果與討論

在本研究中探討了微波水熱合成溫度，微波水熱合成時間以及NaOH濃度對合成NaTaO₃光觸媒的影響，於表3.1所列出的為樣品名稱及其製備條件。

樣品名稱	微波水熱合成溫度 (°C)	微波水熱合成時間(分)	NaOH濃度 (M)
L6A	160	60	1
L6B	160	60	7
L6C	160	60	10
L6D	160	60	14
L12A	160	120	1
L12B	160	120	7
L12C	160	120	10
L12D	160	120	14
L15C	160	150	10
L17C	160	170	10
H6A	180	60	1
H6B	180	60	7
H6C	180	60	10
H6D	180	60	14
H12A	180	120	1
H12B	180	120	7
H12C	180	120	10
H12D	180	120	14

表 3.1 微波水熱合成 NaTaO₃光觸媒之製備條件

圖3.1是以10-14M的NaOH溶液於(a) 160°C微波水熱反應60分鐘(b) 180°C微波水熱反應60分鐘(c) 160°C微波水熱反應120分鐘(d) 180°C微波水熱反應120分鐘的XRD圖譜。XRD的量測結果顯示本實驗中所有合成的樣品主要晶相均為NaTaO₃ (JCPSD 730878)，屬於Pcmn空間群。在L6A, L6B, H6A, L12A, H12A的XRD圖譜中可以發現Ta₂O₅的XRD繞射峰，顯示在這些合成條件之下Ta₂O₅無法完全反應。

當NaOH濃度為1M時在較長反應時間(120分鐘，L12A樣品)及較高反應溫度(180°C，H12A樣品)均仍有未反應完全的Ta₂O₅。隨著NaOH濃度增加，樣品形成結晶性良好的單一相NaTaO₃，其結果如3.1圖中所示，當NaOH濃度大於10M時，在160°C下進行微波水熱反應，樣品

可形成結晶性更佳的單一相NaTaO₃。比較L6B與H6B及L12B樣品的XRD圖譜可以發現，當NaOH濃度=7M時，反應合成溫度由160°C增加至180°C反應60分鐘，或者於160°C進行反應，增加反應時間至120分鐘均可使前驅物之Ta₂O₅完全反應，形成結晶性良好的單一相NaTaO₃。

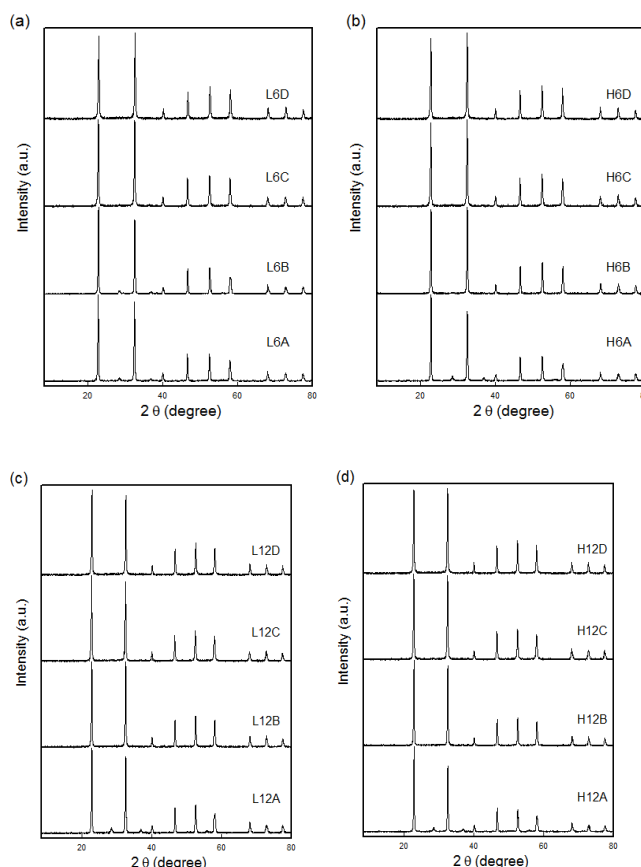


圖 3.1 以1-14M的NaOH溶液於(a) 160°C微波水熱反應60分鐘(b) 180°C微波水熱反應60分鐘(c) 160°C微波水熱反應120分鐘(d) 180°C微波水熱反應120分鐘合成的NaTaO₃樣品XRD圖譜。

此結果與Li等人[29]的研究結果類似，其研究中顯示以0.75M的NaOH水溶液在140°C下進行水熱反應，需反應12小時才能得到純相的NaTaO₃，降低NaOH濃度，反應溫度或是反應時間，樣品中會含有少量的Ta₂O₅，或H₂(H₂O)Na₂Ta₂O₆的副相結晶。另一方面，Liu [30]等人的研究結果亦顯示，當以14M的NaOH為前驅物時，在240°C反應24小時，可以生成結晶性良好的立方體形狀的NaTaO₃，顆粒大小約為500 nm。然而若以6M的NaOH為前驅物時，NaTaO₃顆粒尺寸降低，且無法形成完整的立方體形貌。他們的結果發現在NaOH=14M時，以

水熱法合成的NaTaO₃光觸媒有最高的光催化水分解產氫活性，當NaOH濃度小於8M，NaTaO₃光觸媒光催化水分解產氫活性遠低於高NaOH濃度條件下合成的樣品。

從以上文獻的結果可以得知，由於Ta₂O₅難溶於NaOH水溶液中，以水熱法合成NaTaO₃光觸媒需在高水熱溫度及高NaOH濃度下長時間反應。而在本研究中，我們以微波水熱法成功合成NaTaO₃光觸媒，以10M的NaOH為反應溶液，在180°C及160°C下進行微波水熱合成反應1小時，即能得到結晶性良好的單一相NaTaO₃光觸媒。此結果顯示在水熱條件下，微波加熱方式可以有效地促進Ta₂O₅溶解於NaOH中，再成核，成長形成NaTaO₃。從XRD圖中我們可以得知，除了在低NaOH濃度下合成的樣品，所有合成的NaTaO₃均具備明顯的NaTaO₃的特徵繞射峰，因此，由分析其特徵繞射峰的位置及半高寬，我們無法分辨製備條件對樣品的結晶性影響。

因此，我們進一步對所合成的樣品進行了SEM量測以瞭解製備條件對微波水熱合成NaTaO₃光觸媒的影響。在圖3.2中，我們可以觀察到當NaOH濃度=1M時，在160°C及180°C反應60-120分鐘內，NaTaO₃光觸媒的顆粒形貌為等邊立方體，大小約為400-800 nm。另一方面，由L6B樣品及L12B樣品的SEM圖像可以發現當NaOH濃度=7M時，NaTaO₃先形成100 nm左右的不規則顆粒，然後隨著反應時間增加，而形成300nm左右之正方片狀堆疊的顆粒結構。在H6B及H12B的樣品的SEM圖中也觀察到類似的現象，NaTaO₃首先形成不規則的小顆粒後成長為正方片狀堆疊的顆粒結構，並且，在H6B樣品中已能觀察到正方片狀堆疊的NaTaO₃顆粒，顯示180°C反應下NaTaO₃的成長速度較160°C快。當NaOH濃度=10M時，H6C的樣品已能觀察到不規則片狀的NaTaO₃顆粒堆疊，而H6C樣品則已經可以觀察到很明顯的100 nm左右之正方片狀堆疊的顆粒結構。在120分鐘反應下，L12C樣品的顆粒形貌與L12B，均為正方片狀堆疊的顆粒結構。然而，比較H12B與H12C樣品，可以發現，除了正方片狀堆疊的顆粒，在H12C樣品中還觀察到許多小於100 nm的不規則顆粒。更進一步，當NaOH濃度=14M時，L6D樣品能觀察到不規則形狀與正方形狀堆疊的NaTaO₃顆粒，而L12D與L12C的顆粒形貌類似，但是除了正方片狀的顆粒外，亦可觀察到100 nm左右的正立方顆粒結構。H12D的樣品的顆粒形貌為100 nm左右的立方形的顆粒堆疊結構。

從NaOH濃度由1M增加至7M的SEM圖像中可以明顯觀察到，當NaOH為低濃度時，Ta₂O₅溶解為反應速率限制

步驟，溶液中的NaTaO₃成核速度慢，而形成較大的立方體形狀顆粒。因為Ta₂O₅溶解速度會隨著NaOH濃度增加，在反應的過程中Ta₂O₅快速溶解，NaTaO₃快速過飽和析出成核，會形成較小的正方形狀堆疊顆粒。當NaOH濃度大於7M則對NaTO₃顆粒大小影響較低。然而，當NaOH濃度達14M時，可觀察到100 nm左右的立方體形狀的NaTO₃，顯示在14M時，NaTaO₃晶粒成長速度增加而形成完整的正立方體形狀顆粒。另一方面，提高反應溫度會增加NaTaO₃的結晶成長速度，在相同的合成條件下，在180°C反應合成的樣品較160°C反應合成的樣品有較完整的正方形結晶顆粒。此外，延長反應時間亦能使NaTO₃形成較完整的正方形結晶顆粒。以上的結果顯示製備條件對微波水熱合成NaTaO₃顆粒形貌的機制，當NaOH為低濃度時由於成核速度緩慢，NaTaO₃為大的立方形體行狀顆粒(~500 nm)，隨著NaOH濃度增加，NaTaO₃快速成核，而形成片狀的正方型顆粒聚集，當NaOH濃度增加至14M，NaTaO₃快速成核並成長，形成小的立方形體行狀顆粒(~100 nm)。增加的反应時間或提高反應溫度能使NaTO₃形成較完整的正方結晶，但對顆粒的大小影響不大。

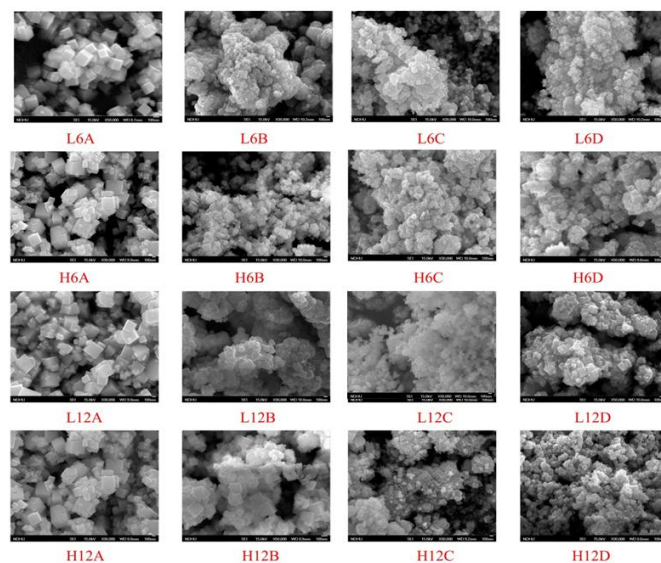


圖 3.2 以10-14M 的NaOH溶液於 (i) 160°C 微波水熱反應60分鐘 (樣品L6A-L6D及樣品H6A-H6D，與(ii) 180°C 微波水熱反應120分鐘 (樣品L12A-L12D及樣品H12A-H12D)合成的NaTaO₃樣品SEM影像。

圖3.3是本研究中以微波水熱合成的NaTaO₃樣品的UV-vis圖譜，由UV-vis光譜的吸收邊緣所估計的NaTaO₃光觸媒能隙列於表3.3之中。UV-vis的分析結果顯示，NaTaO₃樣品的能隙在3.9-4.1 eV之間，與文獻中所報導

相當[31, 32]。與在其他NaOH濃度下合成的NaTaO₃相比較，NaOH濃度=1M時所合成的NaTaO₃ (L6A, L12A, H6A及H12A) 吸收邊緣位於在較長波長區域，這可能是由於在這些樣品中NaTaO₃中含有少量的Ta₂O₅，樣品中的雜相及缺陷所造成晶格扭曲影響。隨著NaOH濃度增加，NaTaO₃樣品的吸收邊緣有藍移的趨勢。此趨勢在160°C 微波水熱反應60分鐘所製備的樣品中表現最為明顯，在180°C 微波水熱反應120分鐘所製備的樣品中表現則最不明顯。由UV-vis分析結果與先前討論的XRD及SEM分析結果，我們可以得知在160°C 微波水熱反應60分鐘的樣品由於反應溫度較低，且反應時間較短，所以在低NaOH濃度下，反應條件較不利於NaTaO₃的晶粒成長，NaOH濃度增加會顯著影響NaTaO₃的結晶結構，隨著NaTaO₃形成良好的立方晶型，其光吸收邊緣往短波長移動，半導體能隙逐漸趨近於由高溫固態反應法所製備之NaTaO₃光觸媒[32]。另一方面，在180°C 微波水熱反應120分鐘合成的樣品，由於反應溫度較高，且反應時間較長，有利於形成結晶良好的立方晶型NaTaO₃，所以NaOH濃度增加的影響在NaTaO₃結晶結構上並不顯著，除了H12A樣品光吸收邊緣位於較長波長區域外，H12B, H12C, H12D樣品的光吸收邊緣位於相同位置。

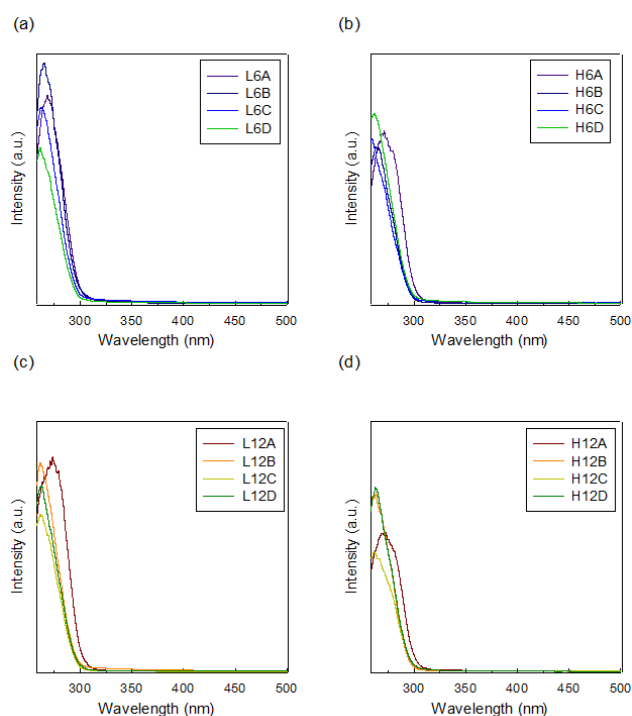


圖 3.3 以10-14M 的NaOH溶液於(a) 160°C 微波水熱反應60分鐘 (b) 180°C 微波水熱反應60分鐘 (c) 160°C 微波

水熱反應120分鐘 (d) 180°C 微波水熱反應120分鐘合成的NaTaO₃樣品UV-vis圖譜。

樣品名稱	Band gap (eV)	樣品名稱	Band gap (eV)
L6A	3.94	L12B	4.05
L6B	4.02	L12C	4.05
L6C	4.03	L12D	4.04
L6D	4.04	L15C	3.93
H6A	4.00	L17C	4.01
H6B	4.05	H12A	4.00
H6C	4.02	H12B	4.05
H6D	4.04	H12C	4.02
L12A	3.96	H12D	4.05

表 3.1 微波水熱合成NaTaO₃樣品能隙

圖3.4是本研究中以微波水熱合成的NaTaO₃樣品的光催化水分解產氫反應時間對氫氣產率的做圖。由圖中可以看出在反應6小時中氫氣隨時間穩定增加，顯示所以微波水熱合成的NaTaO₃是十分穩定的光催化水分解產氫觸媒。表3.4所列是將圖3.4的反應測試結果平均所得的NaTaO₃光觸媒光催化水分解氫氣產率。由反應的結果顯示，含有Ta₂O₅副相的樣品(L6A, L6B, L12A, H6A, H12A)的活性最低(< 1000 μmol/g h)，這是由於樣品中的雜相，缺陷，及晶格扭曲成為光催化反應的電子-電洞對再結合中心而降低產氫活性。更進一步，可以發現NaTaO₃光觸媒產氫活性隨著NaOH的濃度增加。

NaTaO₃的導帶邊緣(E_{cb})可以由經驗式E_{cb}=2.94-E_g來估計[32]，由UV-vis的結果顯示，隨著NaTaO₃的能隙隨著合成溶液的NaOH濃度增加而增加，亦即其導帶會隨著NaOH濃度增加往更負的能階偏移，進而提高其光激發電子還原水分子的能力[32]。另一方面，在Hu的人的研究結果中顯示，NaTaO₃的UV-vis光吸收性質受其Ta-O-Ta鍵結角度的影響，當NaTaO₃結晶中的TaO₆八面體之Ta-O-Ta鍵角偏離180°，區域化的光激發電子-電洞對再結合機率會高於Ta-O-Ta鍵角為180°的結晶結構。當Ta-O-Ta鍵角越偏離180°，UV-vis吸收邊緣有紅移的現象。在本研究中以微波水熱法可簡易快速合成高能隙的NaTaO₃光觸媒，在NaOH濃度>7M，水熱反應溫度180°下反應60分鐘(樣品H6B, H6C, H6D)，與在水熱反應溫度160°下反應120分鐘(L12C, L12D)所合成的NaTaO₃

光觸媒觸媒活性均可達3000 $\mu\text{mol/g h}$ 以上。當NaOH濃度為14M，水熱反應溫度160 $^{\circ}$ 反應60分鐘亦能得到高活性的NaTaO₃。

另一方面，光催化反應的結果亦顯示，水熱反應溫度在160 $^{\circ}$ 下反應120分鐘的NaTaO₃產氫活性均高於在160 $^{\circ}$ 下反應60分鐘的NaTaO₃，然而在水熱反應溫度在180 $^{\circ}$ 下所製備的NaTaO₃，隨著反應時間增加其產氫活性卻有明顯降低的現象。由之前所討論的SEM量測結果，我們可以得知在160 $^{\circ}$ 下反應120分鐘及180 $^{\circ}$ 下水熱反應60分鐘的NaTaO₃，均為正方形片狀堆疊的顆粒結構，然而在180 $^{\circ}$ 下水熱反應120分鐘的樣品形貌則為正立方體的顆粒結構，故我們推測正方形片狀堆疊的NaTaO₃表面大量的奈米台階邊緣可作為光催化水分解反應產氫活性位置[32]，而進一步提高光觸媒的催化活性。隨著反應溫度提高或反應時間增加，NaTaO₃成長為立方體晶粒，顆粒表面台階減少，光催化水分解反應產氫活性亦隨之減少。

在本章中我們詳細探討了微波水熱合成的反應條件對製備NaTaO₃光觸媒結構，顆粒形貌，光吸收性質以及其對NaTaO₃光觸媒的光催化水分解反應產氫活性影響。與傳統的水熱法相較，微波水熱法可以在較低的水熱反應溫度，快速簡易的合成高活性的NaTaO₃光觸媒。在NaOH濃度=14M，水熱溫度180 $^{\circ}$ C下反應60分鐘或水熱溫度160 $^{\circ}$ C下反應120分鐘可得到最高活性的NaTaO₃光觸媒。

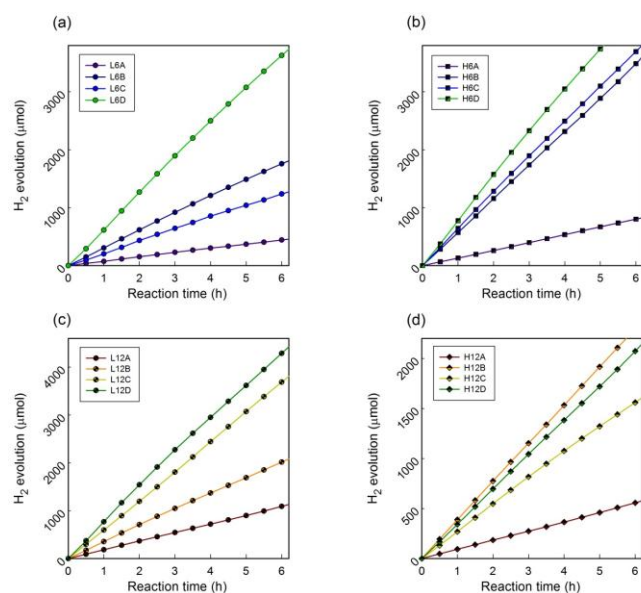


圖 3.4 以10-14M 的NaOH溶液於(a) 160 $^{\circ}$ C 微波水熱反應60分鐘(b)180 $^{\circ}$ C 微波水熱反應60分鐘 (c) 160 $^{\circ}$ C 微波水熱反應120分鐘 (d) 180 $^{\circ}$ C 微波水熱反應120分鐘合成

的NaTaO₃樣品於紫外光照射下，進行光催化水分解反應之氫氣產率對反應時間做圖。

樣品名稱	平均氫氣產率 ($\mu\text{mol/g h}$)	樣品名稱	平均氫氣產率 ($\mu\text{mol/g h}$)
L6A	380	L12B	1670
L6B	1422	L12C	3055
L6C	1007	L12D	3517
L6D	2947	L15C	2449
H6A	660	L17C	386
H6B	2969	H12A	477
H6C	3062	H12B	1934
H6D	3576	H12C	1283
L12A	923	H12D	1790

表 3.2 微波水熱合成NaTaO₃樣品之光催化水分解產氫活性

4 結論

微波合成NaTaO₃光觸媒，提高反應溫度會增加NaTaO₃的結晶成長速度，在相同的合成條件下，在180 $^{\circ}$ C反應合成的樣品較160 $^{\circ}$ C反應合成的樣品有較完整的正方形結晶顆粒。

NaOH濃度增加會顯著影響NaTaO₃的結晶結構，隨著NaOH濃度增加，其光吸收邊緣會愈往短波長移動。NaTaO₃光觸媒的產氫活性會隨著NaOH的濃度的增加而上升。

160 $^{\circ}$ 下反應120分鐘及180 $^{\circ}$ 下水熱反應60分鐘的NaTaO₃之表面皆具有著奈米台階邊緣可作為光催化水分解反應產氫活性位置，而進一步提高光觸媒的催化活性。在NaOH濃度=14M，水熱溫度180 $^{\circ}$ C下反應60分鐘或水熱溫度160 $^{\circ}$ C下反應120分鐘可得到最高活性(大於3000 $\mu\text{mol/g hr}$)的NaTaO₃光觸媒。

5 參考文獻

1. A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature, 1972. 238: p. 37 - 38.

2. K. Teramura, S.-i. Okuoka, H. Tsuneoka, T. Shishido, and T. Tanaka, Photocatalytic reduction of CO₂ using H₂ as reductant over ATaO₃ photocatalysts (A = Li, Na, K). *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. 96(3-4): p. 565-568.
3. L. Liu, B. Li, D. Yu, Y. Cui, X. Zhou, and W. Ding, Temperature-induced solid-phase oriented rearrangement route to the fabrication of NaNbO₃ nanowires. *Chemical Communications*, 2010. 46(3): p. 427-429.
4. S.Y. Wu, X.Q. Liu, and X.M. Chen, Hydrothermal synthesis of NaNbO₃ with low NaOH concentration. *Ceramics International*, 2010. 36(3): p. 871-877.
5. 柯賢文, 未來的氫能經濟. *科學發展*, 2006. 399: p. 68-79.
6. W.F. Shangguan, Hydrogen evolution from water splitting on nanocomposite photocatalysts. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007. 8(1-2): p. 76-81.
7. K.-H. Chuang, C.-Y. Lu, and M.-Y. Wey, Effects of microwave power and polyvinyl pyrrolidone on microwave polyol process of carbon-supported Cu catalysts for CO oxidation. *Materials Science and Engineering: B*, 2011. 176(9): p. 745-749.
8. V. Shanker, S.L. Samal, G.K. Pradhan, C. Narayana, and A.K. Ganguli, Nanocrystalline NaNbO₃ and NaTaO₃: Rietveld studies, Raman spectroscopy and dielectric properties. *Solid State Sciences*, 2009. 11(2): p. 562-569.
9. T.-Y. Ke, H.-A. Chen, H.-S. Sheu, J.-W. Yeh, H.-N. Lin, C.-Y. Lee, and H.-T. Chiu, Sodium Niobate Nanowire and Its Piezoelectricity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. 112(24): p. 8827-8831.
10. I.E.W. J.M. Jehng, Niobium oxide solution chemistry. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1991. 22: p. 83-89.
11. L.H.L. I.C.M.S. Santos, M.F.P. Silva, A.M.V. Cavaleiro, Hydrothermal synthesis of KNbO₃ and NaNbO₃ powders. *Polyhedron*, 2002. 21(18): p. 388-345.
12. C.R. Cho, c-Axis oriented (Na, K)NbO₃ thin films on Si substrates using metalorganic chemical vapor deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 2002. 57: p. 781-786.
13. G. Li, T. Kako, D. Wang, Z. Zou, and J. Ye, Synthesis and enhanced photocatalytic activity of NaNbO₃ prepared by hydrothermal and polymerized complex methods. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008. 69(10): p. 2487-2491.
14. H. Kato and A. Kudo, New tantalate photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂. *Chemical Physics Letters*, 1998. 295(5-6): p. 487-492.
15. H. Kato and A. Kudo, Highly efficient decomposition of pure water into H₂ and O₂ over NaTaO₃ photocatalysts. *Catalysis Letters*, 1999. 58(2): p. 153-155.
16. Y. He, Y. Zhu, and N. Wu, Synthesis of nanosized NaTaO₃ in low temperature and its photocatalytic performance. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004. 177(11): p. 3868-3872.
17. H. Kato, K. Asakura, and A. Kudo, Highly Efficient Water Splitting into H₂ and O₂ over Lanthanum-Doped NaTaO₃ Photocatalysts with High Crystallinity and Surface Nanostructure. *Journal of the American Chemical Society*, 2003. 125(10): p. 3082-3089.
18. A. Iwase, H. Kato, and A. Kudo, Nanosized Au Particles as an Efficient Cocatalyst for Photocatalytic Overall Water Splitting. *Catalysis Letters*, 2006. 108(1): p. 7-10.
19. L.M. Torres-Martínez, A. Cruz-López, I. Juárez-Ramírez, and M.E. Meza-de la Rosa, Methylene blue degradation by NaTaO₃ sol-gel doped with Sm and La. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 165(1-3): p. 774-779.
20. H. Kato and A. Kudo, Water Splitting into H₂ and O₂ on Alkali Tantalate Photocatalysts ATaO₃ (A = Li, Na, and K). *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001. 105(19): p. 4285-4292.
21. D. Hennings, G. Rosenstein, and H. Schreinemacher, Hydrothermal preparation of barium titanate from barium-titanium acetate gel precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 1991. 8(2): p. 107-115.
22. A. Chittofrati and E. Matijevic, Uniform particles of zinc oxide of different morphologies. *Colloids and Surfaces*, 1990. 48: p. 65-78.
23. M. Zhou, J. Yu, and H. Yu, Effects of urea on the microstructure and photocatalytic activity of bimodal mesoporous titania microspheres. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009. 313(1-2): p. 107-113.
24. H.Y. Zhu, Z.F. Zheng, X.P. Gao, Y.N. Huang, Z.M. Yan, J. Zou, H.M. Yin, Q.D. Zou, S.H. Kable, J.C. Zhao, Y.F. Xi, W.N. Martens, and R.L. Frost, Structural evolution in a hydrothermal reaction between Nb₂O₅ and NaOH solution: From Nb₂O₅ grains to microporous Na₂Nb₂O₆ center dot (2)/3H₂O fibers and NaNbO₃ cubes. *Journal of*

the American Chemical Society, 2006. 128(7): p. 2373.

25. C.H. Lin, C.H. Lee, J.H. Chao, Y.M. Huang, H.W. Chang, C.Y. Kuo, and C.W. Hsu, A simple preparation procedure for the synthesis of sodium hexaniobate nanorods. *Materials Chemistry and Physics*, 2005. 92(1): p. 128-133.

26. L. Liu, B. Li, D.H. Yu, Y.M. Cui, X.F. Zhou, and W.P. Ding, Temperature-induced solid-phase oriented rearrangement route to the fabrication of NaNbO_3 nanowires. *Chemical Communications*, 2010. 46(3): p. 427-429.

27. H.F. Shi, X.K. Li, D.F. Wang, Y.P. Yuan, Z.G. Zou, and J.H. Ye, NaNbO_3 Nanostructures: Facile Synthesis, Characterization, and Their Photocatalytic Properties. *Catalysis Letters*, 2009. 132(1-2): p. 205-212.

28. K. Saito and A. Kudo, Niobium-Complex-Based Syntheses of Sodium Niobate Nanowires Possessing Superior Photocatalytic Properties. *Inorganic Chemistry*, 2010. 49(5): p. 2017-2019.

29. X. Li and J. Zang, Facile Hydrothermal Synthesis of Sodium Tantalate (NaTaO_3) Nanocubes and High Photocatalytic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. 113(45): p. 19411-19418.

30. J.W. Liu, G. Chen, Z.H. Li, and Z.G. Zhang, Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ATaO_3 and ANbO_3 ($A = \text{Na}$ and K). *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. 32(13): p. 2269.

31. C.C. Hu, C.C. Tsai, and H. Teng, Structure Characterization and Tuning of Perovskite-Like NaTaO_3 for Applications in Photoluminescence and Photocatalysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009. 92(2): p. 460-466.

32. H. Kato, K. Asakura, and A. Kudo, Highly Efficient water splitting into H_2 and O_2 over lanthanum-doped NaTaO_3 photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure. *Journal of the American Chemical Society*, 2003. 125: p. 3082-3089.