

# Graphite oxide 於 $K_4Nb_6O_{17}$ 光觸媒進行 Z-scheme 光催化全水分解反應之研究

楊錦雄，林欣瑜\*

國立東華大學材料科學與工程學系

\*Email: hsinyu@mail.ndhu.edu.tw

## 摘要

本研究利用固態燒結法(Solid-state reaction)製備六鉬酸鉀  $K_4Nb_6O_{17}$ ，再用 TBAOH 進行剝落反應和離子交換，並加入 1.5wt% Rh，再添加不同比例的 Graphite oxide(GO)製備出奈米片結構 NS- $K_4Nb_6O_{17}$  作為產氫觸媒，利用商用  $WO_3$  以初濕含浸法添加 0.5wt% Pt 作為產氧觸媒，並使用 6mM NaI 水溶液當作  $I^-/IO_3^-$  氧化還原媒介，利用 NaOH 調整 pH 值進行兩步驟光催化水分解反應系統(Z-scheme)之研究[1]。以添加 3wt% GO 效果最好( $H_2$ :5430.03 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ， $O_2$ :2226.33 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ )，其次 5wt% GO ( $H_2$ :5338.55 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ， $O_2$ :2195.61 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ )，最差為 1wt% GO( $H_2$ :4906.1 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ， $O_2$ :1970.16 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ )。

關鍵字: $K_4Nb_6O_{17}$ ，Z-scheme，光觸媒，水分解

## 1 前言

從十八世紀工業革命發展，人類對於石油的依賴大幅提升，而石油並非無窮無盡且會造成環境的汙染，近年來環保意識抬頭，尋找乾淨的替代能源是大家關注的議題，氫氣是其中一種值得期待的能源，其為燃料電池的主要成分，而氫氣的取得來自石化燃料或電解水，電解水是一種簡單的製氫方法，利用電壓使水分子在陰極被還原成氫氣，在陽極被氧化成氧氣，但這種方法需要消耗大量的能量並不符合經濟效益[2]，使用光觸媒於光照下進行光催化水分解產氫是一種新的產氫方法，有越來越多人投入光觸媒催化產氫相關研究，可以當作光催化水分解的材料很多，EX:  $TaON$ [3-7]、 $BaTa_2O_6$ 、 $K_4Nb_6O_{17}$ [8-18]、 $BiVO_4$ [19]、 $AgNbO_3$ 、 $NaTaO_3$ 、 $SrTiO_3$ [20, 21]、 $TiO_2$ [22-27]、 $WO_3$ 等[28]。

## 2 實驗與方法

### 2.1 觸媒製備

產氫觸媒首先使用固態燒結法(Solid-state reaction)製備  $K_4Nb_6O_{17}$ ，用微波爐以 700 $^{\circ}\text{C}$  煅燒，放入高溫爐以 1100 $^{\circ}\text{C}$  煅燒，待冷卻即可得到  $K_4Nb_6O_{17}$  粉末，接著將  $K_4Nb_6O_{17}$  粉末加入到 150 毫升 1M 鹽酸水溶液進行離子交換三天，再經過離心和烘乾可得到  $H_{3.1}K_{0.9}Nb_6O_{17}$  粉末，再以剝落法 [29,30,31] 製備奈米片結構 NS- $K_4Nb_6O_{17}$ ，取 TBAOH 與  $H_{3.1}K_{0.9}Nb_6O_{17}$  粉末於去離子水中均勻攪拌一天，加入 1.5wt% Rh 金屬鹽前驅物水溶液攪拌一天，加入不同比例的 Graphite oxide(GO)攪拌一小時，加入氫氧化鉀水溶液攪拌一小時，進行離心和烘乾即可得到奈米片結構 NS- $K_4Nb_6O_{17}$ -1.5wt% Rh-1,3,5wt% GO。

產氧觸媒以初濕含浸法製備  $WO_3$ -0.5wt% Pt 光觸媒，取  $WO_3$  粉末與 0.5wt% Pt 金屬鹽前驅物水溶液於去離子水中加熱均勻攪拌，待其攪拌至黏稠狀烘乾，即可得產氧觸媒  $WO_3$ -0.5wt% Pt。

### 2.2 Z-scheme 系統

植物行光合作用將水分解反應即為 Z-scheme 反應系統，有別於傳統的光催化系統，Z-scheme 反應系統會存在一產氫觸媒一產氧觸媒，並用一組氧化還原媒介作為連結，使氧化與還原反應會在系統中不斷重複，最終達到一個動態平衡，持續將水分解。

### 2.3 光觸媒性質分析鑑定

以 X-Ray 繞射儀(XRD，Rigaku X-Ray Diffractometer MAX-2500v)、UV-vis 光譜儀(Hitachi 3300H Spectrophotometer)、場發式電子顯微鏡(FE-SEM，JEOL JSM-7000)、穿透式電子顯微鏡(TEM，JEOL JEM-3010)進行分析鑑定，光致激發光光譜儀(PL)。

### 3 結果與討論

圖 1 為 XRD 圖譜，從中可以看出添加不同比例 GO 並沒有太大變化，可得知 5wt%GO 以下的量並不會影響 NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -1.5wt%Rh 晶相結構。

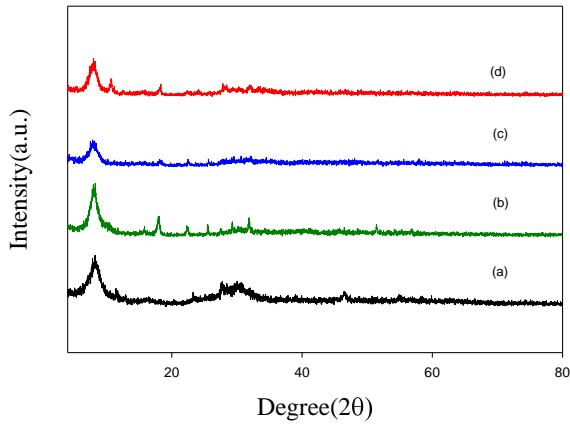


圖 1: (a) NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -1.5wt%Rh  
(b) NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -1.5wt%Rh-1wt%GO  
(c) NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -1.5wt%Rh-3wt%GO  
(d) NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -1.5wt%Rh-5wt%GO

圖 2 為 UV-vis 圖譜，從中可以看出添加 GO 會使吸收變好，其中以 3wt%GO 最好，其次是 5wt%GO，再來是 1wt%GO，與實驗結果相同，當吸收較好有利於光催化水分解產氫。

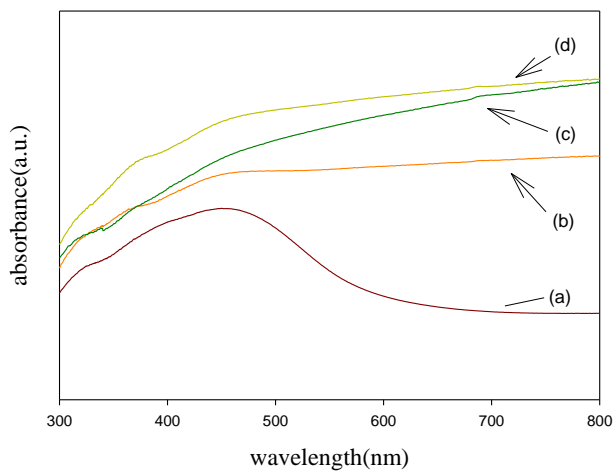


圖 2: (a) NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -1.5wt%Rh  
(b) NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -1.5wt%Rh-1wt%GO  
(c) NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -1.5wt%Rh-5wt%GO  
(d) NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -1.5wt%Rh-3wt%GO

圖 3 為 FE-SEM 影像，可以看出來為奈米片堆疊而成的

奈米片狀結構，不會因為添加 GO 而改變其表面形貌。

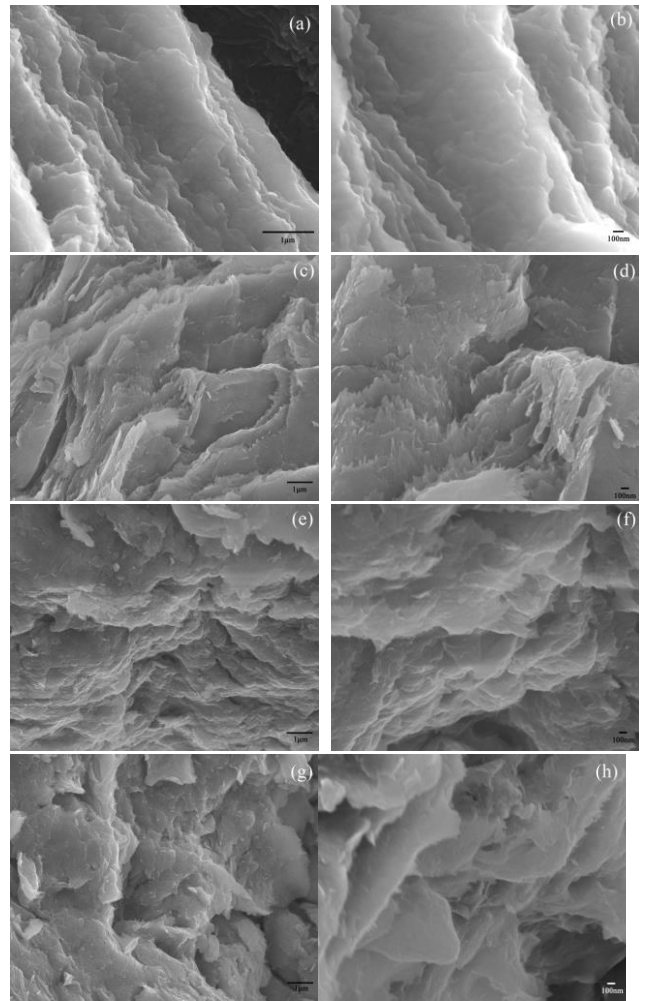


圖 3: (a)(b) NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -1.5wt%Rh  
(c)(d) NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -1.5wt%Rh-1wt%GO  
(e)(f) NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -1.5wt%Rh-3wt%GO  
(g)(h) NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -1.5wt%Rh-5wt%GO

圖 4 為 NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -1.5wt%Rh-3wt%GO 之 TEM 圖，右上角黑色塊狀物體為 GO，其他捲曲物為 NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ，造成捲曲的原因是單層的 NS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  會因沒有反向對稱性，為緩和內部應變能，而呈現捲曲狀結構[32,33]。

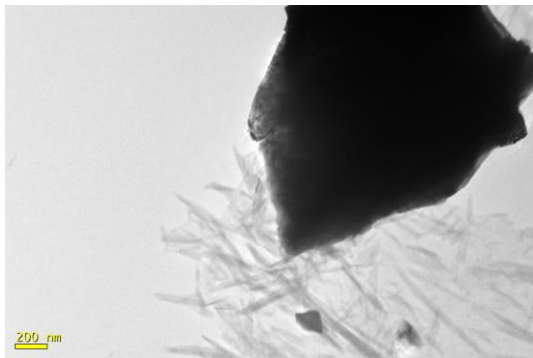


圖 4: NS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-1.5wt%Rh-3wt%GO 之 TEM 圖

圖 5 為 PL 圖譜，可以看出來隨著添加 GO 的量增加，其放光強度會越來越低，即電子電洞對再結合率下降，添加 1wt%GO 未有明顯下降，但添加 3wt%GO 有明顯變化，添加到 5wt%GO 下降程度趨緩。

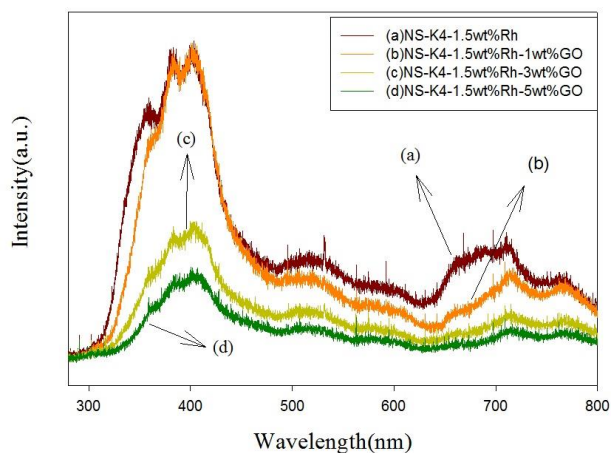


圖 5: (a) NS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-1.5wt%Rh  
(b) NS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-1.5wt%Rh-1wt%GO  
(c) NS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-1.5wt%Rh-3wt%GO  
(d) NS-K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-1.5wt%Rh-5wt%GO

#### 4 結論

從氣相層析儀檢測結果顯示，以添加 3wt%GO 效果最好 H<sub>2</sub>:5430.03，O<sub>2</sub>:2226.33(μmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)其次 5wt%GO H<sub>2</sub>:5338.55，O<sub>2</sub>:2195.61(μmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)，接著為 1wt%GO H<sub>2</sub>:4906.1，O<sub>2</sub>:1970.16(μmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)，未添加 GO 為 H<sub>2</sub>: 4240.69，O<sub>2</sub>: 1622.071(μmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)，在 PL 圖譜上可以看出當 GO 添加從 1%改成 3%，電子電洞對再結合率變化較大，但 GO 添加從 3%改成 5%，電子電洞對再結合率變化較小，雖然有再下降進而提升產氫量，但從 UV 圖譜上可看出 5wt%GO 吸收強度變弱而導致產氫量是低於 3wt%GO。

#### References

- [1] Sayama, K., et al., *Photocatalytic decomposition of water into H-2 and O-2 by a two-step photoexcitation reaction using a WO<sub>3</sub> suspension catalyst and an Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> redox system*. Chemical Physics Letters, 1997. **277**(4): p. 387-391.
- [2] Shangguan, W.F., *Hydrogen evolution from water splitting on nanocomposite photocatalysts*. Science and technology of advanced materials, 2007. **8**(1): p. 76-81.
- [3] Takata, T., et al., *Visible-light-driven photocatalytic behavior of tantalum-oxynitride and nitride*. Research on Chemical Intermediates, 2007. **33**(1-2): p. 13-25.
- [4] Maeda, K., et al., *Surface modification of TaON with monoclinic ZrO<sub>2</sub> to produce a composite photocatalyst with enhanced hydrogen evolution activity under visible light*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2008. **81**(8): p. 927-937.
- [5] Maeda, K., et al., *Nanoparticulate precursor route to fine particles of TaON and ZrO(2)-TaON solid solution and their photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light*. Applied Catalysis a-General, 2009. **357**(2): p. 206-212.
- [6] Abe, R., M. Higashi, and K. Domen, *Facile Fabrication of an Efficient Oxynitride TaON Photoanode for Overall Water Splitting into H(2) and O(2) under Visible Light Irradiation*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(34): p. 11828-11829.
- [7] Higashi, M., K. Domen, and R. Abe, *Fabrication of efficient TaON and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> photoanodes for water splitting under visible light irradiation*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(10): p. 4138.
- [8] Gasperin, M. and M.T. Le Bihan, *Mecanisme d'hydratation des niobates alcalins lamellaires de formule A<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>17</sub>(A= K, Rb, Cs)*. Journal of solid state chemistry, 1982. **43**(3): p. 346-353.
- [9] Ikeda, S., et al., *Effect of the particle size for photocatalytic decomposition of water on Ni-loaded K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>*. Microporous Materials,

1997. **9**(5-6): p. 253-258.
- [10] Chung, K.H. and D.C. Park, *Photocatalytic decomposition of water over cesium-loaded potassium niobate photocatalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998. **129**(1): p. 53-59.
- [11] Sayama, K., et al., *Photocatalytic activity and reaction mechanism of Pt-intercalated K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> catalyst on the water splitting in carbonate salt aqueous solution*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 1998. **114**(2): p. 125-135.
- [12] Miyamoto, N. and T. Nakato, *Liquid crystalline nature of K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> nanosheet sols and their macroscopic alignment*. Advanced Materials, 2002. **14**(18): p. 1267-+.
- [13] Miyamoto, N., et al., *Formation of extraordinarily large nanosheets from K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> crystals*. Chemical Communications, 2002(20): p. 2378-2379.
- [14] Liu, J.F., X.L. Li, and Y.D. Li, *Synthesis and characterization of nanocrystalline niobates*. Journal of Crystal Growth, 2003. **247**(3-4): p. 419-424.
- [15] Bizeto, M.A. and V.R.L. Constantino, *Structural aspects and thermal behavior of the proton-exchanged layered niobate K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>*. Materials Research Bulletin, 2004. **39**(11): p. 1729-1736.
- [16] Jung, Y.H., et al., *<Photochemical hydrogen evolution in K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> semiconductor particles sensitized by phosphonated trisbipyridine ruthenium complexes.pdf>*. 2006.
- [17] Matsuoka, M., et al., *Photocatalysis for new energy production: recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production*. Catalysis today, 2007. **122**(1): p. 51-61.
- [18] Qu, W., et al., *Preparation and visible light photocatalytic performance of methylene blue intercalated K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010. **71**(1): p. 35-41.
- [19] Seabold, J.A. and K.S. Choi, *Efficient and stable photo-oxidation of water by a bismuth vanadate photoanode coupled with an iron oxyhydroxide oxygen evolution catalyst*. J Am Chem Soc, 2012. **134**(4): p. 2186-92.
- [20] Iwashina, K. and A. Kudo, *Rh-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst electrode showing cathodic photocurrent for water splitting under visible-light irradiation*. J Am Chem Soc, 2011. **133**(34): p. 13272-5.
- [21] Ouyang, S., et al., *Surface-alkalinization-induced enhancement of photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over SrTiO<sub>3</sub>-based photocatalysts*. J Am Chem Soc, 2012. **134**(4): p. 1974-7.
- [22] Bandara, J., C.P.K. Udawatta, and C.S.K. Rajapakse, *Highly stable CuO incorporated TiO<sub>2</sub> catalyst for photocatalytic hydrogen production from H<sub>2</sub>O*. Photochemical & Photobiological Sciences, 2005. **4**(11): p. 857-861.
- [23] Choi, H. and M. Kang, *Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(16): p. 3841-3848.
- [24] Jeon, M.K., J.W. Park, and M. Kang, *Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase and rutile forms of Cu-TiO<sub>2</sub>*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2007. **13**(1): p. 84-91.
- [25] Yoong, L.S., F.K. Chong, and B.K. Dutta, *Development of copper-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen production under visible light*. Energy, 2009. **34**(10): p. 1652-1661.
- [26] Nishijima, K., et al., *Photocatalytic hydrogen or oxygen evolution from water over S- or N-doped TiO(2) under visible light*. International Journal of Photoenergy, 2008.
- [27] Zhu, H., et al., *Construction of Z-scheme type CdS-Au-TiO<sub>2</sub> hollow nanorod arrays with enhanced photocatalytic activity*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **90**(3-4): p. 463-469.
- [28] Kudo, A., *Development of photocatalyst materials for water splitting*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(2): p. 197-202.

- [29] Miyamoto, N., et al., *Formation of extraordinarily large nanosheets from  $K_4Nb_6O_{17}$  crystals*. Chemical Communications, 2002(20): p. 2378-2379
- [30] Ebina, Y., N. Sakai, and T. Sasaki, *Photocatalyst of lamellar aggregates of RuO<sub>x</sub>-loaded perovskite nanosheets for overall water splitting*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(36): p. 17212-17216.
- [31] Xu, T.G., et al., *Monomolecular-Layer  $Ba_5Ta_4O_{15}$  Nanosheets: Synthesis and Investigation of Photocatalytic Properties*. Advanced Functional Materials, 2006. **16**(12): p. 1599-1607.
- [32] Nakato, T. and N. Miyamoto, *Sol-gel transition of nanosheet colloids of layered niobate  $K_4Nb_6O_{17}$* . Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(5): p. 1245-1246.
- [33] Saupe, G.B., et al., *Nanoscale tubules formed by exfoliation of potassium hexaniobate*. Chemistry of materials, 2000. **12**(6): p. 1556-1562.