

Graphite oxide及Rh作為複合共觸媒應用於Z-scheme光催化全水分解之研究

葉育霖，江永翔，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 $K_4Nb_6O_{17}$ ，並添加 0.5wt% Rh 作為產氫觸媒，將其進行熱處理(air、 N_2 、 H_2)和光還原處理後，以 X 光繞射光譜儀(XRD)、掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)、X 光光電子能譜(XPS)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、紫外-可見光光譜儀(UV-vis)進行光觸媒性質鑑定分析，產氫觸媒利用商用 WO_3 負載 0.5wt% Pt，最後將產氫觸媒與產氧觸媒結合，並使用 4mM 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。可發現產氫觸媒經由光還原處理後有最好產氫效果(H_2 :311 $\mu\text{moleg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ， O_2 :153 $\mu\text{moleg}^{-1}\text{h}^{-1}$)，實驗中添加 GO 則為(H_2 :369 $\mu\text{moleg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ， O_2 :186 $\mu\text{moleg}^{-1}\text{h}^{-1}$)，而若在實驗前先將 GO 與 Rh 添加於 SS- $K_4Nb_6O_{17}$ 上，並將其經由氫氣鍛燒處理比在實驗中添加(H_2 :319 $\mu\text{moleg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ， O_2 :149 $\mu\text{moleg}^{-1}\text{h}^{-1}$)有更好的水分解效果(H_2 :467 $\mu\text{moleg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ， O_2 :234 $\mu\text{moleg}^{-1}\text{h}^{-1}$)。

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

1. 前言

光觸媒水分解是一種相當便宜且對環境無污染的太陽能產氫技術，現今可作為光觸媒的材料相當多，包含了 TiO_2 、 $SrTiO_3$ 、 $K_4Nb_6O_{17}$ [1-5]、 $Na_2Ti_6O_{13}$ 、 $BaTiO_9$ 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 ，本研究探討的 $K_4Nb_6O_{17}$ 是一

層狀的鈣鈦礦結構，並添加共觸媒金屬大幅提升其產氫活性。

往往水分解實驗必須添加犧牲試劑以達到光催化產氫，為了解決犧牲試劑用完，反應即停止的問題，本實驗使用雙觸媒系統(Z-scheme)，以加入產氫與產氧觸媒利用氧化還原媒介作為其連結，期望氧化還原反應在系統中不斷重複，最終達到一動態平衡，持續進行水分解。

2. 實驗與方法

製備 $K_4Nb_6O_{17}$ 光觸媒

取 K_2CO_3 (0.38g)與 Nb_2O_5 (1g)置於瑪瑙研鉢中均勻混合研磨，先放入微波爐進行第一段鍛燒以一小時升溫至 700°C 鍛燒兩小時，待其降至室溫後以研鉢研磨後再置入高溫爐中以五小時升溫至 1100°C 鍛燒五小時，待冷卻至室溫研磨均勻。標記為 SS- $K_4Nb_6O_{17}$ 。添加金屬 Rh 於 SS- $K_4Nb_6O_{17}$ 上並對其進行熱處理或光還原

以初濕含浸法製備金屬 Rh 分別添加於 SS- $K_4Nb_6O_{17}$ 光觸媒上。先取粉末 1 克並加入與其體積差不多的去離子水，均勻攪拌後加入金屬鹽前驅物水溶液 Na_3RhCl_6 (計算方式列於下方)，之後於磁石加熱攪拌器上攪拌至黏稠狀後置於 60°C 烘箱 12 小時，標記為 Rh/SSK。將 Rh/SSK 觸媒粉末進行光還原(photoreduction)或將其置於不同氣氛(N_2 、 H_2 、air)下以 500°C 鍛燒 1 小時，觀察其還原程度，分別標記為 Rh/SSK-P、Rh/SSK-N、Rh/SSK-A、Rh/SSK-H。

氧化石墨之製備

在 0 °C 冰浴下，於 34.5mL H_2SO_4 中加入 1.5g 的片狀石墨，接著再加入 0.75g 的 NaNO_3 ，緩慢加入 4.5g KMnO_4 (保持整個反應在 20 °C 以下)，接著加熱至 35 °C 攪拌 7 小時，再加入 4.5g 的 KMnO_4 ，以 35 °C 攪拌 12 小時，攪拌後溶液呈現棕灰色，等待反應冷卻至室溫，倒入 200mL 冰與 1.5mL 的 30% H_2O_2 ，加入 H_2O_2 後呈現亮黃色，接著以去離子水進行離心，之後，放入烘箱中以 60 °C 烘乾，此為氧化石墨(Graphite oxide, GO)[6]。

添加 GO 於 SS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 和 Rh/SSK

本實驗中添加 GO 方式為實驗中添加和實驗前添加兩種；(1)實驗前添加為將改良式 Hummer 法製備的氧化石墨(GO)，計算其作為共觸媒之含量(1.0wt%)置於 20mL 甲醇中以超音波震盪 10 分鐘，再添加光觸媒(本研究中使用 SS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 及 Rh/SS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$)以超音波震盪 10 分鐘，放入烘箱中烘乾後，並對觸媒在氮氣下以 500 °C，1 小時進行燒結，分別標記為 RGO/SSK-N，RGO/Rh/SSK-N。(2)若是在實驗中添加則為在光反應(Z-scheme 系統，4mM NaI pH 11)中待其產氣穩定後關燈，添加 1.0wt% GO 後再測其產氣活性，分別標記為 RGO-SSK、RGO-Rh/SSK-P、RGO-Rh/SSK-N、RGO-Rh/SSK-A、RGO-Rh/SSK-H。

產氧觸媒

觸媒含浸(IMP)添加金屬 Pt

以初濕含浸法製備金屬 Pt 添加於 WO_3 光觸媒上。取光觸媒粉末 1g 並添加相近體積的去離子水，均勻攪拌後加入 0.5wt% 金屬鹽前驅物水溶液 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，之後放於磁石加熱攪拌器上攪拌至黏稠狀後置於 60 °C 烘箱一晚，標記為 Pt/ WO_3 。

光觸媒性質分析鑑定

所合成之樣品以粉末 X 光繞射(XRD, Cu-K α radiation, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)，UV-vis 光譜儀(Varian Lary 5E diode array spectrometer)，場發式電子顯微鏡(FE-SEM; JEOL JSM-6500F)，解析式穿透式電子顯微鏡(TEM; JEOL JEM1400)，X 光光電子能譜(XPS)鑑定。

Z-scheme 系統光催化產氣實驗

各取產氫觸媒與產氧觸媒 0.2 克倒入裝有 570mL 去離子水的光反應器中，使用超音波震盪至粉末均勻散開，並同時通入氫氣去除反應器內空氣，加入 NaI 粉末(依需要調整不同濃度)，並使用 NaOH 調控 pH 值，使用 400W 中壓鹵素燈作為燈源置於反應器中間，並利用循環水槽控制反應器水溶液溫度在 43 °C，接著將反應器連結 GC 進行暗反應，待其產量穩定後開啟燈源，測量光催化水分解產氣量。

3 結果與討論

3.1 XRD 結晶相分析

由圖譜(a)顯示為 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 結構(JCPDS 76-0977)，為了增加其產氣效能，將 Rh 以初濕含浸法方式含浸於 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 上，可由其 XRD 圖譜發現其在 $2\theta = 10^\circ$ 附近的(040)主峰並沒有太大差異，且經過鍛燒或光還原皆沒有位移現象，因此可以說明無論 Rh/SSK 或經過鍛燒以及光還原處理後，晶體結構不會造成改變。

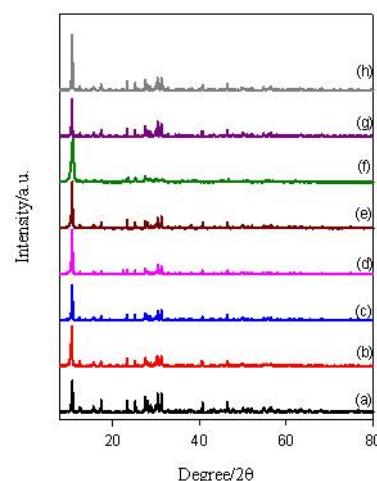


圖 1 (a)SS- $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (b)Rh/SSK (c)Rh/SSK-A
(d) Rh/SSK-H (e) Rh/SSK-N (f) Rh/SSK-P
(g)RGO/SSK-N(h)RGO/Rh/SSK-N 之 XRD 繞射圖

3.2 表面形態分析

由 FE-SEM 圖觀測於 Z-scheme(4mM NaI pH11)後之

光觸媒(RGO/Rh/SSK-N、RGO-Rh/SSK-N)表面形貌，可以看出實驗前添加GO(圖 2(a))會附著在光觸媒表面，若在光反應時添加GO(圖 2(b))則會先附著於側面。

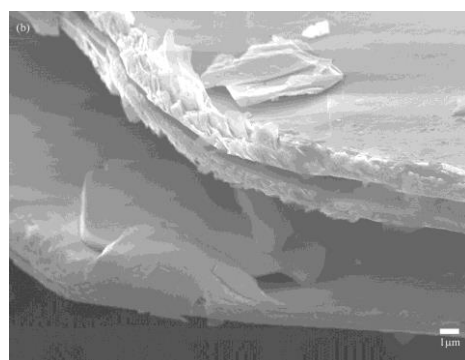
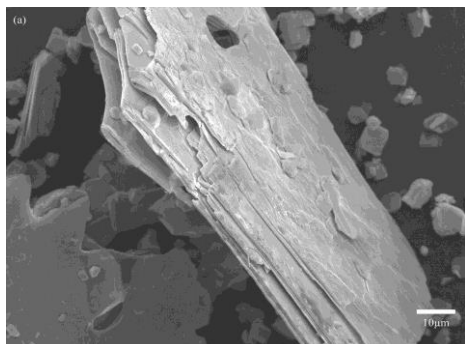


圖 2 (a) RGO/Rh/SSK-N (b) RGO-Rh/SSK-N 之 FE-SEM 顯微影像

3.3 TEM - 顯微影像分析

為了進一步確認GO負載於Rh/SSK的情形，因此進行TEM測試，由圖 3可以進一步確認若是在實驗前添加GO像包覆於Rh/SSK光觸媒上(圖 3(a))，其平均粒徑由4-14nm不等顆粒組成，平均粒徑為8nm(圖 4(a))；若是實驗中添加則會像相互連接(圖 3(b))，其平均粒徑由1-9nm不等顆粒組成，平均粒徑為5nm(圖 4(b))。

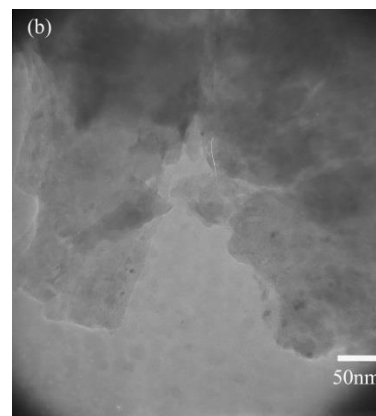
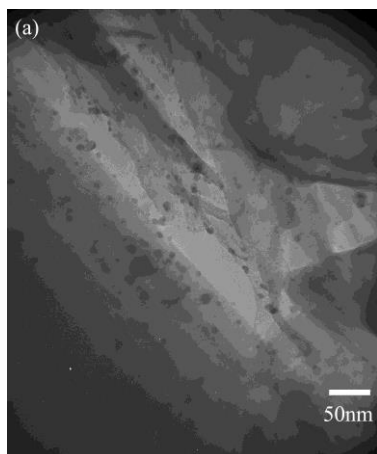


圖 3 (a) RGO/Rh/SSK-N (b) RGO-Rh/SSK-N 之 TEM 顯微影像

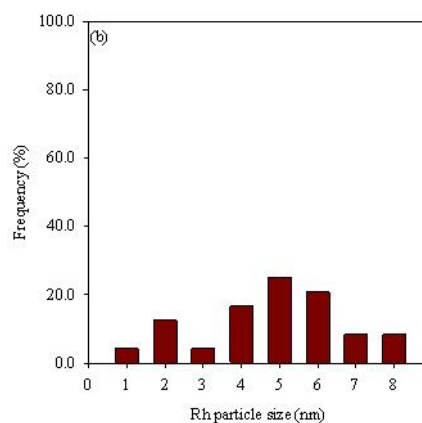
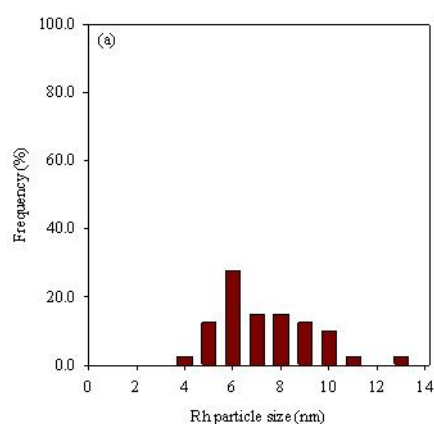


圖 4 (a) RGO/Rh/SSK-N (b) RGO-Rh/SSK-N 之 TEM 粒徑分析

3.3UV-vis吸收光譜分析

將GO及Rh負載於SS-K₄Nb₆O₁₇經過熱處理及光還原後進行反應前後之UV測試。反應前若添加Rh發現在374nm以及474nm有兩個[RhCl₆]³⁻的吸收峰，且會出現紅移現象及吸收帶變得較寬(圖 5(b))，若經過處理後則有

較高的吸收強度，若添加GO則有些微紅移現象，也會有較高的吸收強度。

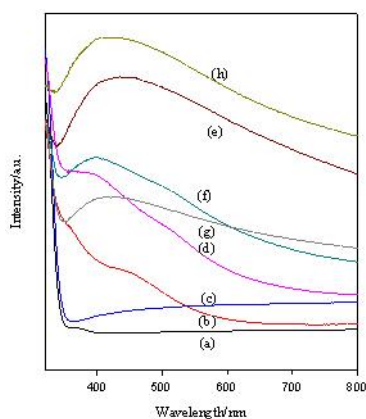


圖 5 (a)SS- $K_4Nb_6O_{17}$ (b)Rh/SSK(c)RGO/SSK-N (d)Rh/SSK-A(e) Rh/SSK-H(f) Rh/SSK-N (g) Rh/SSK-P (h) RGO/Rh/SSK-N 之 UV-vis 繞射圖

圖 6 為在雙光觸媒系統(Z-scheme, 4mM NaI pH11) 中添加入GO與在反應前添加GO於反應後進行UV-vis 測試，發現若在反應前添加GO有最好的可見光吸收。

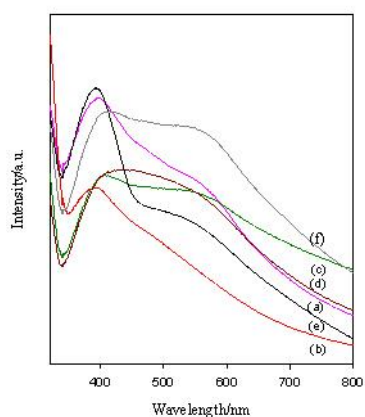


圖 6 (a)RGO-Rh/SSK(b)RGO-Rh/SSK-A(c) RGO-Rh/SSK-H(d) RGO-Rh/SSK-N(e) RGO-Rh/SSK-P (f) RGO/Rh/SSK-N 於 Z-scheme(4mM NaI pH11)後之 UV-vis 繞射圖

3.5 X光光電子能譜(XPS)鑑定

將熱處理及光還原之 Rh/SSK 進行 XPS 檢測(圖 7)，觀察其經過處理後 Rh 價態變化，在反應前未經處理之觸媒粉體上之 Rh 粒子為 $[RhCl_6]^{3-}$ ，其 $Rh3d_{5/2}$ 在 309.56eV，與前驅物及粉體外觀呈現黃色相符合(圖 7(a))；若使用空氣鍛燒則在燒結過程中， Rh^{3+} 會與空氣中的氧原子結合形成氧化態之 RhO_2 及 Rh_2O_3 ，與粉末

呈現黑灰色相符合(圖 7(b))；接著，我們將 Rh/SSK 使用氫氣鍛燒則會將 Rh^{3+} 還原成 Rh 金屬粒子及部分的氧化態(圖 7(c))；而使用氫氣鍛燒則會有部分的氧化態與 $[RhCl_6]^{3-}$ (圖 7(d))；若 Rh/SSK 在甲醇中經過紫外光照射進行光還原則會產生氧化態與還原態(圖 7(e))。本研究中希望藉由改變 Rh 價態探討其在 NaI 水溶液中與產氧觸媒 0.5wt%Pt/ WO_3 之間的接觸對光催化全水分解影響。

圖 8 為經過處理之 Rh/SSK 在光催化反應後進行 XPS 量測，由圖中發現其經過光照後，Rh 價態並未有太大差異，因此判斷其在 NaI 溶液中並未能有效將 Rh 氧化還原。

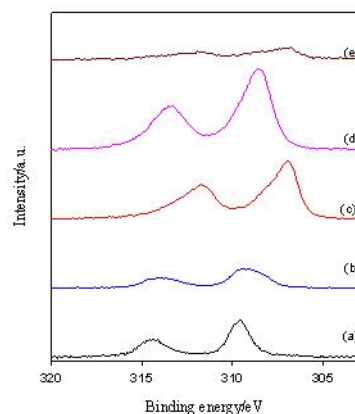


圖 7 (a) Rh/SSK(b)Rh/SSK-A(c) Rh/SSK-H(d) Rh/SSK-N (e) Rh/SSK-P 反應前之 XPS 鑑定

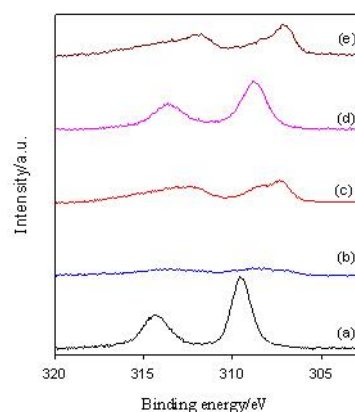


圖 8 (a) RGO-Rh/SSK(b) RGO-Rh/SSK-A(c) RGO-Rh/SSK-H(d) RGO-Rh/SSK-N(e) RGO-Rh/SSK-P 反應後之 XPS 鑑定

3.6 Z-scheme 系統

首先，先將GO依照不同方法(實驗中、實驗前)添加於SS-K₄Nb₆O₁₇光觸媒上與Pt/WO₃使用4mM NaI作為氧化還原媒介並利用NaOH調整至pH=11進行光催化全水分解反應，由圖 9與圖 10可以發現在實驗前添加GO於光觸媒上並經由氬氣鍛燒有最好的水分解效能(H₂:162μmoleg⁻¹h⁻¹，O₂:74μmoleg⁻¹h⁻¹)。

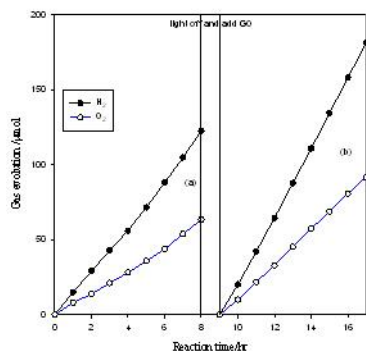


圖 9 SS-K₄Nb₆O₁₇ 與 Pt/WO₃ 於 Z-scheme 系統(4mM NaI pH 11)中直接添加 GO(a)未添加 GO (b)添加 GO

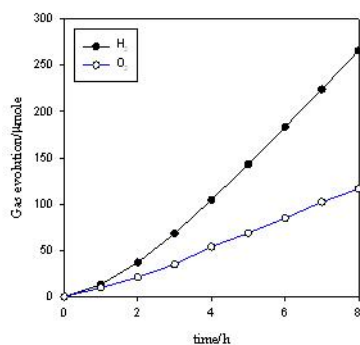


圖 10 含浸 1.0wt%GO 於 SS-K₄Nb₆O₁₇ 上與 Pt/WO₃ 於 Z-scheme 系統(4mM NaI pH 11)

接著，將 Rh 含浸於 SS-K₄Nb₆O₁₇ 上並將其進行熱處理(空氣、氬氣、氮氣)及光還原與產氧觸媒 Pt/WO₃ 利用 4mM NaI 作為氧化還原媒介並利用 NaOH 調整至 pH=11 進行光催化全水分解反應，並在光反應中添加 GO 觀測其添加後水分解效能影響；另外，將 Rh 含浸於 SS-K₄Nb₆O₁₇ 上，再將 GO 負載於 Rh/SSK 上進行 Z-scheme 測試。將 Rh/SSK 進行光還原有最好的產氣效能(H₂:311μmoleg⁻¹h⁻¹，O₂:153μmoleg⁻¹h⁻¹)，實驗中添加 GO 則為(H₂:369μmoleg⁻¹h⁻¹，O₂:186μmoleg⁻¹h⁻¹)，因其經過氬氣鍛燒後效果變差，所以改用在氮氣中鍛燒條件(H₂:271μmoleg⁻¹h⁻¹，O₂:123μmoleg⁻¹h⁻¹)，實驗

中添加 GO 則為 (H₂:319μmoleg⁻¹h⁻¹，O₂:149μmoleg⁻¹h⁻¹)。若將 GO 於光反應前負載於 Rh/SSK 則有最好的產氣效能(H₂:467μmoleg⁻¹h⁻¹，O₂:234μmoleg⁻¹h⁻¹)(圖 11、圖 12)。

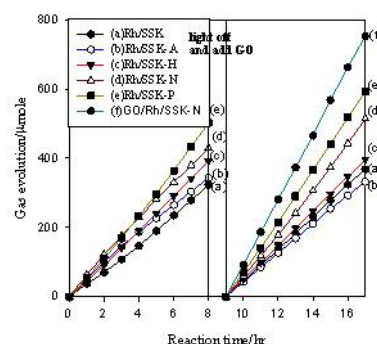


圖 11 產氫觸媒與產氧觸媒 Pt/WO₃ 在 Z-scheme 系統 (4mM NaI pH 11)中產氫活性的影響(a) RGO-Rh/SSK(b) RGO-Rh/SSK-A(c) RGO-Rh/SSK-H(d) RGO-Rh/SSK-N (e) RGO-Rh/SSK-P(f) RGO/Rh/SSK-N

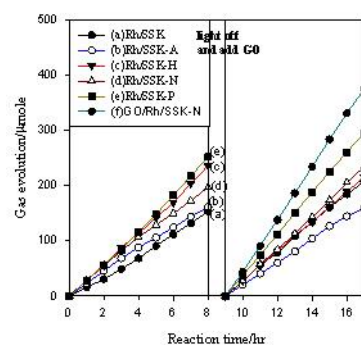


圖 12 產氫觸媒與產氧觸媒 Pt/WO₃ 在 Z-scheme 系統 (4mM NaI pH 11)中產氧活性的影響(a) RGO-Rh/SSK(b) RGO-Rh/SSK-A(c) RGO-Rh/SSK-H(d) RGO-Rh/SSK-N (e) RGO-Rh/SSK-P(f) RGO/Rh/SSK-N

4 結論

1. 利用初濕含浸法將 GO 含浸於 SS- K₄Nb₆O₁₇ 上比在光反應中直接添加有更好的光催化效果 (H₂:162μmoleg⁻¹h⁻¹，O₂:74μmoleg⁻¹h⁻¹)。
2. 利用熱處理及光還原來改變 Rh 金屬共觸媒之價態，並觀察到光還原後再利用於 Z-scheme 系統可得到最好的產氣效果 (H₂:311μmoleg⁻¹h⁻¹，O₂:153μmoleg⁻¹h⁻¹)，實驗中添加 GO 則為 (H₂:369μmoleg⁻¹h⁻¹，O₂:186μmoleg⁻¹h⁻¹)。
3. 將 GO 負載於 Rh/SSK 上，並利用氮氣 500 °C 鍛燒

一小時有最好光催化水分解效果 (H_2 : $467\mu\text{moleg}^{-1}\text{h}^{-1}$, O_2 : $234\mu\text{moleg}^{-1}\text{h}^{-1}$)。

5. 參考文獻

- [1] Gasperin, M. and M.T. Le Bihan, Mécanisme d'hydratation des niobates alcalins lamellaires de formule $\text{A}_4\text{Nb}_4\text{O}_{17}$ (A= K, Rb, Cs). *Journal of solid state chemistry*, 1982. **43**(3): p. 346-353.
- [2] Ikeda, S., et al., Effect of the particle size for photocatalytic decomposition of water on Ni-loaded $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. *Microporous Materials*, 1997. **9**(5-6): p. 253-258.
- [3] 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.
- [4] Sayama, K., et al., Photocatalytic activity and reaction mechanism of Pt-intercalated $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ catalyst on the water splitting in carbonate salt aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 1998. **114**(2): p. 125-135.
- [5] Miyamoto, N. and T. Nakato, Liquid crystalline nature of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ nanosheet sols and their macroscopic alignment. *Advanced Materials*, 2002. **14**(18): p. 1267-+.
- [6] Marcano, D.C., et al., Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 2010. **4**(8): p. 4806-14.
- [7] <HANDBOOK_OF_X-RAY_PHOTOELECTRON_SPECTROSCOPY >