

改善 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 催化活性及應用於光分解水

Improvement of $K_2La_2Ti_3O_{10}$ Catalysts for Photodecomposition of Water

計畫編號：NSC 89-2214-E-002-021

執行期間：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：萬本儒 國立台灣大學化工系教授

一、中文摘要(關鍵字：光催化水分解，金，氧化鈦，層狀觸媒)

本研究分別進行 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 與含金屬之 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 等兩部分的改善探討。

研究發現，在製備過程添加過量鉀才能合成具有 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 結構的觸媒，才真正有效於光分解水的反應上；反應前觸媒若先經去離子水清洗步驟可以提高其催化活性；若在製備過程中添加 1% 矽，也同樣地能提高觸媒的催化活性。含金屬之 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 方面發現，1% 含金量的觸媒具有最佳的催化活性，而以初濕含浸法製備含金觸媒則可以改善沉積法的缺點，更有效地提高含金 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的催化活性；若結合前者所述之兩項 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的改善優點，能再提昇含鎳 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的催化活性。

無論含金屬與否，影響觸媒之催化活性的主要原因為觸媒內 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 結構是否完整；觸媒之比表面積大小與吸光能力對反應活性沒有一定的趨勢；觸媒擔體上的金屬金大小與分佈會影響光反應的瞬時反應速率，而大小適量且晶形結構完整的金屬金能更有效地提高反應活性。

英文摘要(Keywords：Photo-catalytic water splitting, Photodecomposition, Gold, Titanium oxide, Layered)

The study focused on the improvement of two kinds of catalysts for photodecomposition of water, $K_2La_2Ti_3O_{10}$ and Metal-contained $K_2La_2Ti_3O_{10}$. It was found that either of the following four processes can enhance the catalytic activity. The first was that the potassium located in the extra- framework has to be washed out by deionized water prior to the photo-reaction. The second was that $K_2La_2Ti_3O_{10}$ is doped with 1% of silicon during the synthesis process. The third was that the gold catalysts prepared from the incipient wetness method possessed higher activity than those from the deposition method. The last was that nickel prepared on $K_2La_2Ti_3O_{10}$ either doped with 1% silicon or washed by deionized water possessed higher activity than that on $K_2La_2Ti_3O_{10}$ without doping or any washing process.

From characterization of catalysts, it was found that the catalysts which maintained better layered-structures performed higher photo-catalytic activities. There was no clear relationship between the BET surface area and the activities of the catalysts. The sizes and the distribution of gold particles on $K_2La_2Ti_3O_{10}$ would affect

photoreaction rate; besides, the crystallized gold particles improved the activities more effectively.

二、計畫緣由與目的：

迎向二十一世紀新時代的今天，為了同時解決地球上「能源問題」與「全球暖化」、並且維持適當的生活品質，開發乾淨、可循環使用的能源是刻不容緩的，其中，太陽能之直接利用就是最好的選擇。

若能大幅提昇「光分解水」的催化活性將是未來人類一大福音。因為氫氣的大量產生，再配合環保新力的燃料電池，能讓能源利用循環不息，並同時達到二氧化碳減量的功效，為日後預留一個更美好的生活空間。

過去本研究室曾對 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 做過部分研究，並發現含金 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 能提高光分解水的催化活性約 10 倍以上。本次，本研究將更進一步進行 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 與含金屬 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的改質研究，期望更有效且大幅提昇觸媒的催化活性，讓光分解水的可行性更往前邁進。

三、研究方法

3.1 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒

依文獻^[1]之步驟，將甲醇、乙二醇和檸檬酸三者混合當溶劑，再分別加入 $Ti(O-iPr)_4$ 、碳酸鉀和硝酸銅，攪拌均勻。先後經過 50、130°C 加熱及 400、900°C 鍛燒的處理，即得到白色的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒。

3.2 添加矽之 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒

製備方式與前者相似，唯一不同之處是加入 $Ti(O-iPr)_4$ 後隨即添加適量比例的 TEOS。產物簡記為 Si- K_2T 。

3.3 沈積法之含金 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒

將調整 pH 為 6.0 的觸媒，與適量 pH 為 5.0 的氯化金水溶液混合，在 80°C 下攪拌 16 個小時，冷卻過濾並乾燥。經 200°C 氫氣還原之前處理，產物簡記為 DP. Au/ K_2T 。

3.4 初濕含浸法之含金 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒

調配適量比例的氯化金溶液，以滴漏方式分批滴入觸媒中，充分攪拌至飽和狀態。再以攪拌方式將飽和觸媒慢慢乾燥至原始的粉末狀。此為未前處理的觸媒，簡記為 I.W. Au/ K_2T 。

3.5 含鎳 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒

製備方式同前者，不過使用的製備溶液為硝酸鎳溶液。前處理步驟為 500°C 氫氣還原 2 小時與 200°C 鍛燒 1 小時。產物簡記為 I.W. Ni/ K_2T 。

3.6 以去離子水清洗 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒

直接將觸媒加入與其重量比 1:120 的去離子水裡，充分攪拌後，抽氣過濾。重複步驟三次後，再連續經 60°C 10 小時與 70°C 8 小時的乾燥。產物簡記為 WA K_2T 。

3.7 光化學反應

將 0.3g 觸媒及 120 毫升 0.1M KOH 溶液加入反應器中，密封後在攪拌的情況下將系統的壓力抽降至約 10~30 Torr 之間，打開光源(波長 300nm)開始反應。取樣時，打開閥門使系統內的氣體在反應器與樣品槽中均勻分佈，再從樣品槽內抽取 10 毫升作產物分析，反應時間八小時。

四、結果與討論

4.1 未含金屬之 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒

(1) 鉀量對 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒的影響

製備 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的過程中，本研

究分別添加計量比(K_2S)或兩倍計量比(K_2T)的鉀，兩種觸媒經 XRD 分析顯示出只有 K_2T 才具有 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 結構，且 K_2T 具有較佳的催化活性，因此推測 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 結構是提高催化活性的主因。

從元素分析得知，反應前 K_2S 與 K_2T 的鉀量分別為 18wt% 與 11wt%，而反應後 K_2S 與 K_2T 的鉀量則不約而同地降為 11wt%，因此本研究推測觸媒上的鉀量應該同時存在於 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 結構中與觸媒表面上，而觸媒表面上的鉀量是容易被反應溶液清洗掉的。由此本研究想了解 K_2T 具較佳催化活性的原因是否可能為存在過量鉀或反應溶液中增加的微量鉀離子。藉由光反應前的水洗步驟發現，WA K_2T 能提高催化活性約 4 倍，原因為觸媒表面顯露出更多有效於光反應的晶面與比表面積，分別可由 XRD 與 BET 比表面積量測而得到證明。改變反應溶液中鉀濃度發現，鉀離子在反應溶液中的改變量對觸媒的催化活性沒有顯著的幫助（表 1）。

(2) 添加矽對 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒的影響

由文獻^[2]中得知， SiO_2 有助於 TiO_2 比表面積的增加，因此本研究期望在觸媒合成中添加矽能增加觸媒比表面積而提昇其催化活性。另外文獻^[3]中也提及，鈦矽之間容易鍵結，其具有部份氧化(Partial Oxidation)的能力，能幫助 H_2O_2 氧化有機物；所以本研究也期望鈦矽鍵結對光分解水能夠有所幫助。

本研究分別製備了矽重量比為 1%、5%、10% 與 20% 之 Si- K_2T 。由光反應的結果發現(表 1)，只有

1%Si- K_2T 能夠提昇 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒的催化活性，約 4 倍；其餘添加矽之觸媒大致上隨著矽量的增加而降低其催化活性。由 BET 比表面積測試得知，添加矽之觸媒的比表面積的確隨著矽量增加而增加，但是相對地卻由 XRD 中顯示出越不完整的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 結構。因此可以證明， $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 結構是影響觸媒催化活性的主因，觸媒內 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的結構越不完整，其光反應的催化活性越差。

表 1 未含金屬之 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒

觸媒種類	KOH 濃度	氫氣產量(μ Mole)
K_2T	0.1M	2.3
WA K_2T	0.1M	9.7
WA K_2T	0.11M	6.2
WA K_2T	2M	8.7
1%Si- K_2T	0.1M	8.8
5%Si- K_2T	0.1M	1.4
10%Si- K_2T	0.1M	0.5
20%Si- K_2T	0.1M	1.0

* 氫氣產量為反應八小時後的最終累積量

4.2 含金屬之 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒

(1) 含金 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒

去年本研究室曾利用沈積法製備 DP. 3wt% Au/ K_2T 觸媒，提高 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒之催化活性約 10 倍以上。今年本研究發現，1wt% 為 DP. Au/ K_2T 的最適含金量，其催化活性不但提高至 20 倍以上(表 2)，更降低了金的使用量(3wt% 降為 1wt%)。

由一系列 DP. Au/ K_2T 的結構分析發現，利用沈積法製備的含金觸媒都沒辦法維持較完整的 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 結構。因此，本研究嘗試改以製備過程較簡便的初濕含浸法製備含金觸媒，期望能維持觸媒內較完整的

$K_2La_2Ti_3O_{10}$ 結構，更有效地提高 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒的催化活性。將製備完成的 I.W. 1wt% Au/ K_2T 經過 200°C 氫氣還原 2 小時後，進行 XRD 分析，發現 I.W. 1wt% Au/ K_2T 內 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 結構比 DP. 1wt% Au/ K_2T 完整許多；由光反應的結果也發現，I.W. 1wt% Au/ K_2T 能再提高 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒的催化活性達 120 倍以上(表 2)。另外，XRD 的繞射峰也顯示出 I.W. 1wt% Au/ K_2T 上的金屬金顆粒較大、結晶較完整，這可能也是提昇催化活性的原因之一。

此外，文獻上^[4]也告訴我們，初濕含浸法含浸金後的觸媒若經不同的前處理方式會有不同的催化活性表現。本研究嘗試了六種不同的前處理方式，分別為 200°C 氫氣還原 2 小時(LTR)、600°C 氫氣還原 2 小時(HTR)、400°C 空氣鍛燒 2 小時(C)、HTR/C(先後經 HTR 與 C 處理)、HTT/C/LTR 與 HTR'/C/LTR(HTR' 為 500°C 氫氣高溫還原)。由光反應結果得知(表 2)，不同的前處理步驟對 DP. Au/ K_2T 觸媒的催化活性沒有顯著的幫助(彼此氫氣產量的差距在誤差範圍以內)，只會影響觸媒上的金顆粒大小與其分佈(由 TEM 證明)；金顆粒的改變對催化速率有影響，金顆粒適中(40nm 左右)且分佈均勻者具有較佳的催化速率。

(2) 含鎳 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒

由文獻得知含鎳 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒具有目前研究所發現的最佳催化活性，因此本研究根據文獻上的步驟製備了 I.W. 3atom% Ni/ K_2T ，嘗試再提昇含鎳觸媒的催化活性。

I.W. 3atom% Ni/ K_2T 在本研究系

統中的氫氣產量為 898.5 μ Mole。若將含鎳觸媒的擔體改為催化活性較佳的 WA K_2T 或 WA 1% Si- K_2T ，含鎳觸媒的催化活性將可再提高 2.5 倍，其氫氣產量皆達 2100 μ Mole 以上(表 2)。

表 2 含金屬之 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 觸媒

觸媒種類	氫氣產量(μ Mole)
DP. 1wt% Au/ K_2T	52.1
I.W. 1wt% Au/ K_2T LTR	289.2
I.W. 1wt% Au/ K_2T HTR	337.6
I.W. 1wt% Au/ K_2T C	370.8
I.W. 1wt% Au/ K_2T HTR/C	343.6
I.W. 1wt% Au/ K_2T HTR/C/LTR	341.5
I.W. 1wt% Au/ K_2T HTR'/C/LTR	462.2
I.W. 3atom% Ni/ K_2T	898.5
I.W. 3atom% Ni/WA K_2T	2395.4
I.W. 3atom% Ni/WA 1% Si- K_2T	2175.0

*氫氣產量為反應八小時後的最終累積量，反應溶液皆為 KOH 0.1M。

五、參考文獻

- [1] A. Takata, K. Shinohara, M. Hara, J. N. Kondo, and K. Domen, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., vol. 106, p45, 1997
- [2] Y. Xu, W. Zheng, and W. Liu, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., vol. 122, p57, 1999
- [3] B. Notari, Catalysis Today, v18, n2, p163, 1993
- [4] Y.S. Su, M.Y. Lee, and S.D. Lin, Catalysis Letters v57, p49, 1999