

学校编码: 10384

学号: 20520141151586

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

过渡金属修饰铜催化剂的制备及其电催化还原 CO<sub>2</sub>  
性能研究

The preparation of Cu catalysts modified by transition  
metal and their performance for CO<sub>2</sub> eletroreduction

刘 莉

指导教师姓名: 田 娜 副教授  
孙世刚 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学  
论文提交日期: 2017 年 5 月  
论文答辩时间: 2017 年 5 月  
学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: 杜荣归教授  
评 阅 人: 杨卫华教授  
颜佳伟副教授

2017 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**The preparation of Cu catalysts modified by  
transition metal and their performance for  
CO<sub>2</sub> eletroreduction**



**A Dissertation Submitted to the Graduate School of  
Xiamen University for the Degree of  
Master of Science**

**By**

**Liu Li**

**This work was carried out under the supervision of**

**Assoc. Prof. Na Tian**

**Prof. Shi-Gang Sun**

**At**

**Department of Chemistry, Xiamen University**

**May, 2017**

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（孙世刚教授）课题（组）的研究成果，获得（孙世刚教授）课题（组）经费或实验室的资助，在（SSG405）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

(       ) 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于     年     月     日解密，解密后适用上述授权。

(  ) 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

年     月

厦门大学博硕士学位论文摘要库



## 目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 CO <sub>2</sub> 还原研究.....	1
1.2 电催化 CO <sub>2</sub> 还原影响因素及存在问题.....	2
1.2.1 电解液.....	2
1.2.2 CO <sub>2</sub> 压强.....	2
1.2.3 电极材料.....	3
1.2.4 失活研究.....	10
1.3 金属电极上电化学还原 CO <sub>2</sub> 的机理.....	11
1.4 铜基催化剂电催化还原 CO <sub>2</sub> 研究进展.....	13
1.4.1 铜基修饰电极.....	13
1.4.2 铜纳米电极.....	16
1.5 本论文的研究目的与研究设想.....	18
参考文献.....	20
第二章 实验.....	26

<b>2.1 试剂与溶液</b> .....	<b>26</b>
<b>2.2 物理性质表征</b> .....	<b>27</b>
2.2.1 扫描电子显微镜 (SEM) .....	27
2.2.2 透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) .....	28
2.2.3 X 射线衍射仪 XRD .....	28
2.2.4 在线气相色谱 .....	29
2.2.5 核磁共振波谱仪 .....	29
<b>2.3 电化学体系</b> .....	<b>29</b>
2.3.1 CO <sub>2</sub> 还原装置 .....	29
2.3.2 电极及表面处理 .....	30
2.3.3 电化学实验 .....	30
<b>参考文献</b> .....	<b>32</b>
<b>第三章 过渡金属修饰的氧化-还原铜的制备及其电催化 CO<sub>2</sub> 还原的性能</b> .....	<b>33</b>
<b>3.1 oxide-derived 铜的制备及修饰</b> .....	<b>34</b>
3.1.1 300°C oxide-derived 铜的制备及表征 .....	34
3.1.2 300°C oxide-derived 铜的修饰和表征 .....	37
3.1.3 400°C oxide-derived 铜的制备及表征 .....	40
3.1.4 400°C oxide-derived 铜的修饰和表征 .....	42
<b>3.2 修饰后 oxide-derived 铜电催化 CO<sub>2</sub> 还原研究</b> .....	<b>45</b>

3.2.1 修饰前后 300°C oxide-derived Cu 线性扫描伏安曲线 (LSV) 的测定	45
3.2.2 修饰后 300°C oxide-derived Cu 在不同电位下电催化 CO <sub>2</sub> 还原的影响	47
3.2.3 修饰前后 400°C oxide-derived Cu 线性扫描伏安曲线 (LSV) 的测定	53
3.2.4 Pb 修饰的 400°C oxide-derived Cu 在不同电位下电催化 CO <sub>2</sub> 还原	54
<b>3.3 本章小结</b>	<b>58</b>
<b>参考文献</b>	<b>59</b>
<b>第四章 Cu 二十四面体的修饰及其电催化还原 CO<sub>2</sub> 性能研究</b>	<b>61</b>
<b>4.1 铜二十四面体的制备及过程探究</b>	<b>61</b>
4.1.1 铜二十四面体的制备及表征	61
4.1.2 THH Cu 制备过程探究	63
<b>4.2 Pd 在 Cu 二十四面体上的修饰</b>	<b>66</b>
<b>4.3 Pd 修饰 THH Cu 的 CO<sub>2</sub> 还原性能研究</b>	<b>67</b>
4.3.1 线性扫描伏安曲线的测定	67
4.3.2 不同电位下 CO <sub>2</sub> 还原研究	68
4.3.3 反应前后粒子变化	73
<b>4.4 本章小结</b>	<b>74</b>
<b>参考文献</b>	<b>76</b>

结论与展望.....	77
作者攻读硕士期间发表与交流的论文.....	79
致谢.....	80

厦门大学博硕士论文摘要库

## Table of Contents

<b>Chinese Abstract .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 The research of CO<sub>2</sub> electroreduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 The influence factors and problems of CO<sub>2</sub> electroreduction.....</b>	<b>2</b>
1.2.1 Electrolyte.....	2
1.2.2 Pressure of CO <sub>2</sub> .....	2
1.2.3 Electrode material.....	3
1.2.4 The studies of deactivation.....	10
<b>1.3 The studies of mechanism of CO<sub>2</sub> electroreduction on metal electrode.....</b>	<b>11</b>
<b>1.4 Recent studies on CO<sub>2</sub> electroreduction over copper based catalyst .....</b>	<b>13</b>
1.4.1 Modified copper base electrodes .....	13
1.4.2 Copper nanocatalysts.....	16
<b>1.5 Objectives and plans of the dissertation.....</b>	<b>18</b>
<b>References.....</b>	<b>20</b>

<b>Chapter 2 Experimental .....</b>	<b>26</b>
<b>2.1 Reagents and solution.....</b>	<b>26</b>
<b>2.2 Rhysical characterization.....</b>	<b>27</b>
2.2.1 Scanning electron microscopy (SEM).....	27
2.2.2 Transmission electron microscopy (TEM) and high resolution TEM (HRTEM) .....	28
2.2.3 X-ray diffractometer (XRD).....	28
2.2.4 On-line gas chromatography .....	29
2.2.5 Nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR) .....	29
<b>2.3 Electrochemical system .....</b>	<b>29</b>
2.3.1 The device of CO <sub>2</sub> electroreduction .....	29
2.3.2 Electrode and surface pretreatment .....	30
2.3.3 Electrochemical experiments.....	30
<b>References.....</b>	<b>32</b>
<b>Chapter 3 The preparation of transiton metal-modified oxide derived copper and their catalytic performance of CO<sub>2</sub> electroreduction .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1 The preparation and modification of oxide-derived Cu .....</b>	<b>34</b>
3.1.1 The preparation and characterization of 300°C oxide-derived Cu .....	34
3.1.2 The modification and characterization of 300°C oxide-derived Cu .....	37

3.1.3 The preparation and characterization of 400°C oxide-derived Cu .....	40
3.1.4 The modification and characterization of 400°C oxide-derived Cu .....	42
<b>3.2 Studies of CO<sub>2</sub> electroreduction on modified oxide-derived Cu</b> .....	<b>45</b>
3.2.1 Linear sweep voltammetry (LSV) on 300°C oxide-derived Cu and modified 300°C oxide-derived Cu .....	45
3.2.2 The effect of potential on modified 300°C oxide-derived Cu over CO <sub>2</sub> electroreduction .....	47
3.2.3 Linear sweep voltammetry (LSV) on 400°C oxide-derived Cu and modified 300°C oxide-derived Cu .....	53
3.2.4 The effect of potential on Pb modified 400°C oxide-derived Cu over CO <sub>2</sub> electroreduction .....	54
<b>3.3 Summary .....</b>	<b>58</b>
<b>References.....</b>	<b>59</b>
<b>Chapter 4 Modification of tetrahedral Cu and its catalytic activity for CO<sub>2</sub> electroreduction .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1 Preparation of Cu THHs and the studies of process .....</b>	<b>61</b>
4.1.1 Preparation and characterization of Cu THHs.....	61
4.1.2 Studies of growth process of THH Cu.....	63
<b>4.2 Modification of Pd on Cu THHs .....</b>	<b>66</b>

<b>4.3 Investigation of the performance of modified Cu THHs for CO<sub>2</sub> electroreduction .....</b>	<b>67</b>
4.3.1 Linear sweep voltammetry of modified Cu THHs .....	67
4.3.2 Effect of different potential for CO <sub>2</sub> electroreduction.....	68
4.3.3 The differences of nanoparticles before and after CO <sub>2</sub> reduction .....	73
<b>4.4 Summary .....</b>	<b>74</b>
<b>Reference .....</b>	<b>76</b>
<b>Conclusion and prospect.....</b>	<b>77</b>
<b>Publication list during M.S. study.....</b>	<b>79</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>80</b>



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库