

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520110153723

UDC_____

廈門大學

博 士 学 位 论 文

Pt-MgO-TiO₂ 和 SrNb₂O₆ 纳米片催化剂制备及光催化还原 CO₂ 研究

**Studies on the synthesis and catalytic performances of
Pt-MgO-TiO₂ and SrNb₂O₆ nanosheets for
photocatalytic CO₂ reduction**

谢 顺 吉

指导教师姓名: 张庆红 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2014 年 7 月

论文答辩时间: 2014 年 9 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 9 月

A thesis submitted to Xiamen University for P. H. Degree

**Studies on the synthesis and catalytic performances of
Pt-MgO-TiO₂ and SrNb₂O₆ nanosheets for
photocatalytic CO₂ reduction**

By Shunji Xie

Supervisor: Prof. Qinghong Zhang

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

September, 2014

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()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()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 日

目 录	
摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.1.1 能源与环境.....	1
1.1.2 二氧化碳的转化和利用途径.....	2
1.1.2.1 二氧化碳的生物技术转化.....	2
1.1.2.2 二氧化碳的工业利用技术.....	3
1.1.2.3 二氧化碳制化学品.....	3
1.1.2.4 二氧化碳制燃料.....	4
1.1.3 光催化还原 CO ₂ 反应的基本原理.....	4
1.1.4 提高光催化还原 CO ₂ 效率的途径.....	6
1.2 半导体材料上光催化还原 CO₂ 研究进展	7
1.2.1 钛基光催化剂.....	7
1.2.1.1 氧化钛的晶型和晶面.....	7
1.2.1.2 氧化钛的金属和非金属掺杂.....	9
1.2.1.3 氧化钛复合材料.....	11
1.2.2 非钛基光催化剂.....	13
1.2.2.1 d ⁰ 金属(Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Nb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺ , V ⁵⁺ , Mo ⁶⁺ and W ⁶⁺)氧化物光催化 剂.....	14
1.2.2.2 d ¹⁰ 金属(Ga ³⁺ , Ge ⁴⁺ , In ³⁺ , Sn ⁴⁺ , or Sb ⁵⁺)氧化物光催化剂.....	17
1.2.2.3 水滑石类化合物.....	20
1.2.2.4 MOFs 材料.....	21
1.2.2.5 碳氮材料.....	22
1.2.3 助催化剂.....	23
1.2.3.1 氧化反应助剂.....	24
1.2.3.2 还原反应助剂.....	25
1.3 论文的构思和目的	29

1.3.1 Pt-MgO-TiO ₂ 光催化还原 CO ₂ 的研究	29
1.3.2 SrNb ₂ O ₆ 纳米片的合成及光催化还原 CO ₂ 的研究	30
1.4 论文的组成和概要	30
参考文献	31
第二章 Pt-MgO-TiO₂ 光催化还原 CO₂ 的研究	41
2.1 引言	41
2.2 实验部分	42
2.2.1 原料与试剂	42
2.2.2 催化剂的制备	43
2.2.2.1 光还原沉积法制备 M-TiO ₂ (M=Pt, Pd, Rh, Au, Ag) 催化剂	43
2.2.2.2 氢气还原法制备 Pt-TiO ₂ 催化剂	44
2.2.2.3 水合肼还原法制备 Pt-TiO ₂ 催化剂	44
2.2.2.4 浸渍法制备 MO _x -TiO ₂ (M= Mg, Al, Cu, Zn, La, Lu, Ca, Sr, Ba) 催化剂	44
2.2.2.5 Pt-MO _x -TiO ₂ (M= Mg, Al, Cu, Zn, La, Lu, Ca, Sr, Ba) 催化剂的制备	45
2.2.3 光催化还原 CO ₂ 反应	45
2.2.4 光催化还原反应总电子消耗量和光催化还原 CO ₂ 选择性的定义	47
2.3 结果与讨论	47
2.3.1 不同反应模式光催化还原 CO ₂ 性能的比较	47
2.3.2 不同贵金属助剂对光催化还原 CO ₂ 性能的影响	49
2.3.3 铂还原方法和铂含量的考察	50
2.3.4 不同酸碱性氧化物修饰对 Pt-TiO ₂ 光催化还原 CO ₂ 性能的影响	52
2.3.5 不同 MgO 含量对光催化还原 CO ₂ 性能的影响	53
2.3.6 Pt-MgO-TiO ₂ 光催化还原 CO ₂ 机理的探索	54
2.4 本章小结	57
参考文献	58
第三章 Pt-MgO-TiO₂ 结构表征	63
3.1 引言	63

3.2 实验部分	64
3.2.1 X-射线粉末衍射 (XRD)	64
3.2.2 透射电子显微镜 (TEM)	64
3.2.3 紫外-可见漫反射 (UV-Vis)	64
3.2.4 低温氮气物理吸附 (N_2 -Adsorption)	64
3.2.5 CO_2 化学吸附 (CO_2 -Chemisorption)	65
3.2.6 瞬时光电流实验	65
3.2.7 光致荧光光谱 (PL)	65
3.3 结果与讨论	66
3.3.1 不同贵金属助剂的瞬时光电流实验	66
3.3.2 铂还原方法和铂含量的透射电镜和光致发光表征结果	67
3.3.3 不同酸碱性氧化物修饰催化剂上 Pt 粒径和吸附表征结果	70
3.3.4 不同 MgO 含量催化剂结构特征和化学状态	72
3.4 本章小结	77
参考文献	79
第四章 SrNb₂O₆ 纳米片的合成与结构表征	81
4.1 引言	81
4.2 实验部分	82
4.2.1 原料与试剂	82
4.2.2 不同碱(土)金属铌酸盐的合成方法	83
4.2.3 不同形貌 SrNb ₂ O ₆ 合成方法	83
4.2.3.1 SrNb ₂ O ₆ 纳米片	83
4.2.3.2 SrNb ₂ O ₆ 纳米棒	84
4.2.3.3 SrNb ₂ O ₆ 纳米颗粒	85
4.2.4 纳米材料的表征	86
4.2.4.1 扫描电子显微镜 (SEM)	86
4.2.4.2 透射电子显微镜 (TEM)	86
4.2.4.3 X-射线粉末衍射 (XRD)	86
4.2.4.4 紫外-可见漫反射 (UV-Vis)	86
4.2.4.5 低温氮气物理吸附 (N_2 -Adsorption)	87

4.2.4.6 CO ₂ 化学吸附 (CO ₂ -Chemisorption)	87
4.2.4.7 瞬时光电流实验.....	87
4.3 结果与讨论	88
4.3.1 不同碱(土)金属铌酸盐的表征结果.....	88
4.3.2 不同形貌 SrNb ₂ O ₆ 表征结果.....	89
4.3.3 水热条件对 SrNb ₂ O ₆ 纳米片形成的影响.....	95
4.3.3.1 水热时间.....	95
4.3.3.2 水热温度.....	97
4.3.3.3 铌/锶比	98
4.3.3.4 锶源及前驱体悬浊液 pH.....	99
4.3.3.5 SrNb ₂ O ₆ 纳米片形成机理的讨论.....	101
4.4 本章小结	101
参考文献	102
第五章 SrNb₂O₆ 光催化还原 CO₂ 的研究	107
5.1 引言.....	107
5.2 实验部分	107
5.2.1 原料与试剂.....	107
5.2.2 催化剂的制备.....	107
5.2.3 光催化还原 CO ₂ 反应.....	107
5.2.4 光催化还原反应总电子消耗量和光催化还原 CO ₂ 选择性的定义.....	108
5.3 结果与讨论	108
5.3.1 不同碱(土)金属铌酸盐的催化结果.....	108
5.3.2 不同形貌 SrNb ₂ O ₆ 的催化结果.....	109
5.4 本章小结	111
参考文献	111
第六章 总结	113
6.1 Pt-MgO-TiO ₂ 光催化还原 CO ₂ 的研究	113
6.2 SrNb ₂ O ₆ 纳米片的合成及光催化还原 CO ₂ 的研究.....	115
博士期间发表论文目录	117

致 谢..... 119

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1. General Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.1.1 Energy and Environment	1
1.1.2 Conversion and Utilization Pathways of CO ₂	2
1.1.2.1 Biotechnological Conversion of CO ₂	2
1.1.2.2 Technological Uses of CO ₂	3
1.1.2.3 From CO ₂ to Chemicals	3
1.1.2.4 From CO ₂ to Fuels	4
1.1.3 Mechanism of Photocatalytic CO ₂ reduction	4
1.1.4 Approaches for Efficient Photocatalytic CO ₂ reduction	6
1.2 Photocatalytic CO₂ reduction on Semiconductors	7
1.2.1 Titanium-based Photocatalysts	7
1.2.1.1 Crystal Form and Crystal Face of TiO ₂	7
1.2.1.2 Metal and Non-metal Dopping of TiO ₂	9
1.2.1.3 Nanocomposites of TiO ₂	11
1.2.2 Non-Titanium-based Photocatalysts	13
1.2.2.1 d ⁰ Metal Oxide Photocatalysts(Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Nb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺ , V ⁵⁺ , Mo ⁶⁺ and W ⁶⁺)	14
1.2.2.2 d ¹⁰ Metal Oxide Photocatalysts(Ga ³⁺ , Ge ⁴⁺ , In ³⁺ , Sn ⁴⁺ , or Sb ⁵⁺)	17
1.2.2.3 Layered Double Hydroxides	20
1.2.2.4 MOFs	21
1.2.2.5 Carbon and Nitrogen Materials	22
1.2.3 Cocatalyst	23
1.2.3.1 Cocatalyst for Oxidation	24
1.2.3.2 Cocatalyst for Reduction	25
1.3 Objective of This Thesis	29
1.3.1 Photocatalytic CO ₂ Reduction over Pt-MgO-TiO ₂	29
1.3.2 Photocatalytic CO ₂ Reduction over SrNb ₂ O ₆ nanosheets	30
1.4 Outline of This Thesis	30

References	31
Chapter 2. Photocatalytic CO₂ Reduction over Pt-MgO-TiO₂	41
2.1 Introduction	41
2.2 Experimental	42
2.2.1 Materials and Reagents	42
2.2.2 Preparation of Catalysts	43
2.2.2.1 Preparation of M-TiO ₂ (M= Pt, Pd, Rh, Au, Ag) Catalysts Synthetized by Photodeposition Method	43
2.2.2.2 Preparation of 0.5%Pt-TiO ₂ Catalyst Synthetized by Impregnation and H ₂ Reduction Method	44
2.2.2.3 Preparation of 0.5%Pt-TiO ₂ Catalyst Synthetized by Impregnation and Hydrazine Reduction Method.....	44
2.2.2.4 Preparation of MO _x -TiO ₂ (M= Mg, Al, Cu, Zn, La, Lu, Ca, Sr, Ba) Catalysts Synthetized by Impregnation Method	44
2.2.2.5 Preparation of 0.5%Pt-MO _x -TiO ₂ (M= Mg, Al, Cu, Zn, La, Lu, Ca, Sr, Ba) Catalysts	45
2.2.3 Photocatalytic Reaction of CO ₂ Reduction.....	45
2.2.4 Definition of Electron Consumption and Selectivity for CO ₂ Reduction	47
2.3 Results and Discussion	47
2.3.1 Influence of Reaction Mode.....	47
2.3.2 Effect of Noble Metal Cocatalysts	49
2.3.3 Effect of Content and Preparation of Pt Cocatalyst	50
2.3.4 Modifying Effect of Metal Oxides on the Photocatalytic Activity of the 0.5% Pt-TiO ₂ Catalyst.....	52
2.3.5 Effect of MgO on Catalytic Behaviors of Pt-TiO ₂	53
2.3.6 Discussion on Possible Reaction Mechanism.....	54
2.4 Conclusions	57
References	58
Chapter 3. Characterizations of Pt-MgO-TiO₂	63
3.1 Introduction	63
3.2 Experimental	64
3.2.1 XRD	64

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 for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库