

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号:20520080150175

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

半导体-石墨烯复合催化剂上光催化制氢和
 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 纳米片的合成及催化性能

Studies on semiconductor-graphene nanocomposites for
hydrogen production and the synthesis and catalytic
performances of $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nanosheets

范文青

指导教师姓名: 王 野 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2013 年 9 月

论文答辩时间: 2013 年 9 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 9 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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

**Studies on semiconductor-graphene nanocomposites for
hydrogen production and the synthesis and catalytic
performances of Nb₂O₅·xH₂O nanosheets**

By Wenqing Fan

Supervisor: Prof. Ye Wang

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

September, 2012

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()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.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 可持续发展.....	1
1.1.1 可持续发展战略.....	1
1.1.2 能源危机.....	1
1.1.3 环境污染.....	2
1.1.4 发展趋势.....	2
1.2 光催化制氢.....	2
1.2.1 氢能与光催化.....	2
1.2.2 光催化制氢的介绍.....	3
1.2.2.1 光催化制氢反应的原理.....	3
1.2.2.2 提高光催化反应效率的方法.....	4
1.2.3 半导体纳米复合物光催化制氢的研究进展.....	5
1.2.3.1 半导体-助催化剂纳米复合物.....	5
1.2.3.2 半导体-半导体纳米复合物.....	10
1.2.3.3 半导体-碳材料纳米复合物.....	16
1.3 耐水性固体酸.....	19
1.3.1 绿色化学与耐水性固体酸.....	19
1.3.2 耐水性固体酸材料的研究进展.....	20
1.3.2.1 分子筛.....	20
1.3.2.2 离子交换树脂.....	20
1.3.2.3 无机磺化材料.....	21
1.3.2.4 铌基固体酸.....	22
1.4 论文的构思和目的.....	25
1.4.1 TiO ₂ -GR 和 CdS-GR 光催化制氢.....	25

1.4.2 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片的合成及催化性能	26
1.5 论文的组成和概要	27
参考文献	28
第二章 TiO₂-GR 和 CdS-GR 光催化制氢的研究	41
2.1 引言	41
2.2 实验部分	41
2.2.1 原料与试剂	41
2.2.2 TiO ₂ -GR, TiO ₂ -CNT, CdS-GR 和 CdS-CNT 纳米复合物的制备 ...	42
2.2.2.1 氧化石墨(Graphite oxide, GO)的合成方法	42
2.2.2.2 TiO ₂ -GR 的制备方法	43
2.2.2.3 TiO ₂ -CNT 的制备方法	44
2.2.2.4 CdS-GR 的制备方法	45
2.2.2.5 CdS-CNT 的制备方法	45
2.2.3 光催化制氢反应	45
2.3 结果与讨论	47
2.3.1 TiO ₂ -GR 和 TiO ₂ -CNT 纳米复合物的制氢性能	47
2.3.1.1 不同方法制备的 TiO ₂ -GR 纳米复合物催化剂光催化制氢性能的比较	47
2.3.1.2 不同 GR 含量的 TiO ₂ -GR- <i>hydrothermal</i> 催化剂的光催化制氢性能	48
2.3.1.3 催化剂用量的考察	49
2.3.1.4 TiO ₂ -GR- <i>hydrothermal</i> (1/0.2)催化剂光解纯水考察	50
2.3.1.5 甲醇用量的考察	51
2.3.1.6 不同牺牲剂的考察	52
2.3.1.7 TiO ₂ -GR- <i>hydrothermal</i> (1/0.2)催化剂稳定性考察	53
2.3.1.8 TiO ₂ -GR- <i>hydrothermal</i> 和 TiO ₂ -CNT 制氢性能的比较	54
2.3.2 CdS-GR 和 CdS-CNT 在可见光下的制氢性能	56
2.3.2.1 CdS-GR 系列催化剂可见光催化制氢性能	56

2.3.2.2 CdS-GR(1/0.01)催化剂稳定性考察.....	57
2.3.2.3 CdS-GR 和 CdS-CNT 在可见光下制氢性能的比较.....	58
2.4 本章小结.....	59
参考文献.....	60
第三章 TiO₂-GR 和 CdS-GR 纳米复合物的表征.....	63
3.1 引言.....	63
3.2 实验部分.....	63
3.2.1 X-射线粉末衍射 (XRD).....	63
3.2.2 透射电子显微镜 (TEM).....	63
3.2.3 X-射线光电子能谱 (XPS).....	64
3.2.4 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR).....	64
3.2.5 拉曼光谱 (Raman).....	64
3.2.6 紫外可见漫反射光谱 (UV-vis).....	64
3.2.7 瞬时光电流实验.....	65
3.3 结果与讨论.....	65
3.3.1 TiO ₂ -GR 纳米复合物的表征.....	65
3.3.1.1 TiO ₂ -GR 纳米复合物的结构特征.....	65
3.3.1.2 TiO ₂ -GR 纳米复合物的化学状态.....	68
3.3.1.3 TiO ₂ -GR 纳米复合物中 TiO ₂ 与 GR 之间的相互作用.....	72
3.3.1.4 电化学实验.....	76
3.3.2 CdS-GR 纳米复合物的表征.....	77
3.3 本章小结.....	82
参考文献.....	83
第四章 Nb₂O₅·xH₂O 纳米片的合成.....	85
4.1 引言.....	85
4.2 实验部分.....	85
4.2.1 原料与试剂.....	85
4.2.2 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片和无定形 Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O 的合成方法.....	86

4.2.2.1 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片的合成方法	86
4.2.2.2 无定形 Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O 的合成方法	86
4.2.3 纳米材料的表征	87
4.2.3.1 低温氮气物理吸附 (N ₂ -Adsorption)	87
4.2.3.2 扫描电子显微镜 (SEM)	87
4.2.3.3 X-射线粉末衍射 (XRD)	87
4.2.3.4 热重分析实验 (TG)	87
4.2.3.5 X-射线光电子能谱 (XPS)	88
4.3 结果与讨论	88
4.3.1 典型 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 和 Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O 的形貌特征	88
4.3.2 水热条件对 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片形成的影响	89
4.3.2.1 水热时间对 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片形成的影响	89
4.3.2.2 水热温度对 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片形成的影响	90
4.3.2.3 悬浊液 pH 值对 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片形成的影响	94
4.3.2.4 加入碱的类型对 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片形成的影响	96
4.3.3 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片的形成机理的讨论	98
4.4 本章小结	99
参考文献	99
第五章 Nb₂O₅·xH₂O 纳米片的结构和酸性	103
5.1 引言	103
5.2 实验部分	103
5.1.1 透射电子显微镜 (TEM)	103
5.1.2 原子力显微镜 (AFM)	103
5.1.3 拉曼光谱 (Raman)	104
5.1.4 吡啶吸附傅里叶变换红外光谱 (Pyridine-adsorbed FT-IR)	104
5.1.5 Hammett 指示剂测定固体酸的酸强度	104
5.1.6 ¹ H 魔角旋转固体核磁共振谱 (¹ H MAS NMR)	104
5.1.7 NH ₃ 吸附实验	105

5.3 结果与讨论.....	105
5.3.1 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片的结构	105
5.3.1.1 透射电子显微镜 (TEM)	105
5.3.1.2 原子力显微镜 (AFM)	106
5.3.1.3 拉曼光谱 (Raman).....	108
5.3.2 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片的酸性	109
5.3.2.1 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片表面酸性位的类型	109
5.3.2.2 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片表面的酸强度和酸量	111
5.4 本章小结.....	114
参考文献.....	114
第六章 Nb₂O₅·xH₂O 纳米片的催化性能.....	117
6.1 引言.....	117
6.2 实验部分.....	118
6.2.1 原料与试剂.....	119
6.2.2 催化反应.....	119
6.2.2.1 Friedel-Crafts 烷基化反应	119
6.2.2.2 菊粉水解反应.....	120
6.3 结果与讨论.....	120
6.3.1 Friedel-Crafts 烷基化反应	120
6.3.2 菊粉水解反应.....	125
6.3.2.1 反应动力学参数对菊粉水解反应性能的影响.....	125
6.3.2.2 不同固体酸催化剂催化菊粉水解反应性能的比较.....	127
6.3.2.3 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片催化菊粉水解反应稳定性的考察	128
6.4 本章小结.....	130
参考文献.....	130
第七章 结论	133
7.1 TiO ₂ -GR 和 CdS-GR 的光催化制氢反应	133
7.2 Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O 纳米片的合成及催化性能	134

博士期间发表论文目录	137
致谢	139

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract	II
Chapter 1. General Introduction	1
1.1 Sustainable Development	1
1.1.1 Strategy of Sustainable Development.....	1
1.1.2 Energy Crises	1
1.1.3 Environmental Problems.....	2
1.1.4 Development Tendency.....	2
1.2 Photocatalytic Hydrogen Production	2
1.2.1 Hydrogenic Energy and Photocatalysis	2
1.2.2 Introduction of Photocatalytic H ₂ Production.....	3
1.2.2.1 Mechanism of Photocatalytic H ₂ Production.....	3
1.2.2.2 Approaches for Efficient Photocatalytic Reaction.....	4
1.2.3 Research Progress in Semiconductor-Based Composites for Photocatalytic H ₂ Production.....	5
1.2.3.1 Semiconductor-Cocatalyst Nanocomposites.....	5
1.2.3.2 Semiconductor-Semiconductor Nanocomposites	10
1.2.3.3 Aemiconductor-Carbon Nanocomposites	17
1.3 Water-Tolerant Solid Acid	19
1.3.1 Green Chemistry and Water-Tolerant Solid Acid	19
1.3.2 Research Progress in Water-Tolerant Solid Acid	20
1.3.2.1 Zeolites.....	20
1.3.2.2 Resin	20
1.3.2.3 Sulfonation Inorganic Materials	21
1.3.2.4 Nb-Based Solid Acid.....	23
1.4 Objectives of this Thesis	26
1.4.1 TiO ₂ -GR and CdS-GR Nanocomposites for Photocatalytic H ₂	

Production.....	26
1.4.2 Synthesis and Catalytic Performances of Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O Nanosheets...	27
1.5 Outline of this Thesis	28
References	29
Chapter 2. Photocatalytic H₂ Production over TiO₂-GR and CdS-GR Nanocomposites	41
2.1 Introduction	41
2.2 Experimental	41
2.2.1 Materials and Reagents	41
2.2.2 Preparation of TiO ₂ -GR, TiO ₂ -CNT, CdS-Gr and CdS-CNT Nanocomposites.....	42
2.2.2.1 Preparation of Graphite oxide(GO)	42
2.2.2.2 Preparation of TiO ₂ -GR.....	43
2.2.2.3 Preparation of TiO ₂ -CNT	44
2.2.2.4 Preparation of CdS-GR.....	45
2.2.2.5 Preparation of CdS-CNT.....	45
2.2.3 Photocatalytic Reaction of H ₂ Production	45
2.3 Results and Discussion.....	47
2.3.1 Photocatalytic Performances of TiO ₂ -GR 和 TiO ₂ -CNT Nanocomposites for H ₂ Production	47
2.3.1.1 Comparison of Photocatalytic Performances of TiO ₂ -GR Nanocomposites Prepared by Different Methods	47
2.3.1.2 Effect of Mass ratios of TiO ₂ /GR.....	48
2.3.1.3 Effect of Weight of Catalyst.....	49
2.3.1.4 Photocatalytic Performances of H ₂ evolution from pure H ₂ O .	50
2.3.1.5 Effect of CH ₃ OH concentration	51
2.3.1.6 Effect of the Type of Sacrificial Agent	52
2.3.1.7 Stability of TiO ₂ -GR- <i>hydrothermal</i> (1/0.2).....	53

2.3.1.8 Comparison of Photocatalytic Performances of TiO ₂ -GR- <i>hydrothermal</i> and TiO ₂ -CNT	54
2.3.2 Photocatalytic Performances of CdS-GR and CdS-CNT Nanocomposites for Visible-Light-Driven H ₂ Production	56
2.3.2.1 Photocatalytic Performances of CdS-GR Nanocomposites	56
2.3.2.2 Stability of CdS-GR(1/0.01)	57
2.3.2.3 Comparison of Photocatalytic Performances of CdS-GR and CdS-CNT	58
2.4 Conclusions	59
References	60
Chapter 3. Characterizations of TiO₂-GR and CdS-GR Nanocomposites	63
3.1 Introduction	63
3.2 Experimental	63
3.2.1 XRD	63
3.2.2 TEM	63
3.2.3 XPS	64
3.2.4 FT-IR	64
3.2.5 Raman	64
3.2.6 UV-vis	64
3.2.7 Transient Photocurrent Responses	65
3.3 Results and Discussion	65
3.3.1 Characterizations of TiO ₂ -GR Nanocomposites	65
3.3.1.1 Structural Characterizations	65
3.3.1.2 Chemical States	68
3.3.1.3 Interactions between TiO ₂ and GR	72
3.3.1.4 Electrochemical Experiments	76
3.3.2 Characterizations of CdS-GR Nanocomposites	77

3.3 Conclusions	82
References	83
Chapter 4. Synthesis of Nb₂O₅·xH₂O Nanosheets	85
4.1 Introduction	85
4.2 Experimental	85
4.2.1 Materials and Reagents	85
4.2.2 Synthetic Methods	86
4.2.2.1 Synthetic Method of Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O	86
4.2.2.2 Synthetic Method of Amorphous Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O	86
4.2.3 Characterizations.....	87
4.2.3.1 N ₂ -Adsorption.....	87
4.2.3.2 SEM	87
4.2.3.3 XRD	87
4.2.3.4 TG	87
4.2.3.5 XPS	88
4.3 Results and Discussion	88
4.3.1 Representative Morphology of Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O Nanosheets and Amorphous Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O	88
4.3.2 Effect of Hydrothermal Conditions on the Formation of Nanosheets	89
4.3.2.1 Hydrothermal Time.....	89
4.3.2.2 Hydrothermal Temperature	90
4.3.2.3 pH Value of the Suspension	94
4.3.2.4 Type of Alkali.....	96
4.3.3 Formation Mechanism of Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O Nanosheets	98
4.4 Conclusions	99
References	99
Chapter 5. Structure and Acidic Properties of Nb₂O₅·xH₂O Nanosheets	103

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