

学校编码: 10384  
学号: 20520120153515

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_  
UDC\_\_\_\_\_

廈門大學

博士学位论文

# Pt-PANI-TiO<sub>2</sub>和MoO<sub>3-x</sub>-TiO<sub>2</sub>光催化材料的 制备及光催化还原 CO<sub>2</sub> 的研究

Studies on the synthesis and photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction of  
Pt-PANI-TiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3-x</sub>-TiO<sub>2</sub>

指导教师姓名: 王 野 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2015 年 7 月

论文答辩时间: 2015 年 9 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2015 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 the synthesis and photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction of  
Pt-PANI-TiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3-x</sub>-TiO<sub>2</sub>**

**By Guodong Liu**

**Supervisor: Prof. Ye Wang**

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

September, 2015

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 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 目录

摘 要 .....	VI
Abstract .....	II
第一章绪论 .....	1
1.1 半导体光催化的概况 .....	1
1.1.1 半导体光催化的研究背景 .....	1
1.1.2 半导体光催化的基本原理 .....	2
1.1.3 光催化中半导体的能带结构 .....	4
1.1.4 光催化技术的应用 .....	5
1.1.4.1 光催化水处理 .....	5
1.1.4.2 光催化抗菌 .....	6
1.1.4.3 光催化有机合成 .....	6
1.1.4.4 光催化产氢 .....	7
1.1.4.5 光催化二氧化碳还原 .....	7
1.2 半导体材料上光催化还原 CO <sub>2</sub> 研究进展 .....	8
1.2.1 光催化剂的掺杂 .....	9
1.2.2 光催化剂的复合 .....	11
1.2.3 催化剂的晶相 .....	13
1.2.4 催化剂的形貌和暴露晶面 .....	16
1.2.5 催化剂和助剂尺寸效应 .....	21
1.2.5.1 催化剂的尺寸效应 .....	21
1.2.5.2 助剂的尺寸效应 .....	22
1.2.6 助剂的落位和协同效应 .....	25
1.2.7 吸附, 活化 CO <sub>2</sub> 的光催化剂 .....	29
1.3 论文的构思和目的 .....	30
1.3.1 Pt-PANI-TiO <sub>2</sub> 光催化还原 CO <sub>2</sub> 的研究 .....	30
1.3.2 MoO <sub>3-x</sub> 复合 TiO <sub>2</sub> 光催化剂的合成及可见光光催化还原 CO <sub>2</sub> 的研究 .....	31
1.4 论文的组成和概要 .....	32

参考文献 .....	33
<b>第二章 Pt-PANI-TiO<sub>2</sub> 光催化还原 CO<sub>2</sub> 的研究 .....</b>	<b>48</b>
<b>2.1 引言 .....</b>	<b>48</b>
<b>2.2 实验部分 .....</b>	<b>50</b>
2.2.1 原料与试剂 .....	50
2.2.2 催化剂的制备 .....	51
2.2.2.1 原位氧化聚合法制备 PANI-TiO <sub>2</sub> 催化剂 .....	51
2.2.2.2 光沉积法制备 Pt-PANI-TiO <sub>2</sub> 催化剂 .....	51
2.2.3 光催化还原 CO <sub>2</sub> .....	51
2.2.4 光催化还原反应总电子消耗量和光催化还原 CO <sub>2</sub> 选择性的定义 .....	53
<b>2.3 结果与讨论 .....</b>	<b>54</b>
2.3.1 PANI-TiO <sub>2</sub> 光催化还原 CO <sub>2</sub> 性能 .....	54
2.3.2 Pt 和 PANI 在 TiO <sub>2</sub> 上负载先后对光催化还原 CO <sub>2</sub> 性能的影响 .....	55
2.3.3 Pt-PANI-TiO <sub>2</sub> 光催化还原 CO <sub>2</sub> 性能 .....	56
2.3.4 CO <sub>2</sub> 分压对光催化还原 CO <sub>2</sub> 性能的影响 .....	59
2.3.5 Pt-PANI-TiO <sub>2</sub> 光催化还原 CO <sub>2</sub> 性能稳定性考察 .....	60
2.3.6(Pt)-PANI-TiO <sub>2</sub> 光催化还原 CO <sub>2</sub> 中 CO <sub>2</sub> 氛围和 PANI 的作用探讨 .....	61
<b>2.4 本章小结 .....</b>	<b>62</b>
参考文献 .....	63
<b>第三章 Pt-PANI-TiO<sub>2</sub> 结构表征 .....</b>	<b>70</b>
<b>3.1 引言 .....</b>	<b>70</b>
<b>3.2 实验部分 .....</b>	<b>70</b>
3.2.1 X-射线粉末衍射 (XRD) .....	70
3.2.2 透射电子显微镜 (TEM) .....	70
3.2.3 紫外-可见漫反射 (UV-Vis) .....	71
3.2.4 低温氮气物理吸附 (N <sub>2</sub> -Adsorption) .....	71
3.2.5 CO <sub>2</sub> 化学吸附 (CO <sub>2</sub> -Chemisorption) .....	71
3.2.6 高灵敏低能离子散射(HS-LEIS) .....	72

3.2.7 光致荧光光谱 (PL) .....	72
3.2.8 傅里叶变化红外光谱 (FT-IR) .....	72
3.2.9 瞬时光电流实验.....	73
3.2.10 Mott-schottky 和阻抗(EIS)测试 .....	73
<b>3.3 结果与讨论 .....</b>	<b>74</b>
3.3.1 PANI-TiO <sub>2</sub> 纳米复合物的晶相结构 .....	74
3.3.2 PANI-TiO <sub>2</sub> 纳米复合物的光学性能表征 .....	74
3.3.3 PANI-TiO <sub>2</sub> 纳米复合物的傅里叶红外表征 .....	76
3.3.4 PANI-TiO <sub>2</sub> 和 Pt-PANI-TiO <sub>2</sub> 纳米复合物的透射电镜表征.....	77
3.3.5 PANI-TiO <sub>2</sub> 和 Pt-PANI-TiO <sub>2</sub> 纳米复合物的电化学表征.....	81
3.3.6 TiO <sub>2</sub> 和 PANI-TiO <sub>2</sub> 纳米复合物的荧光表征.....	84
3.3.7 PANI 不同氛围下的红外表征.....	85
3.3.8 Pt-0.85% PANI-TiO <sub>2</sub> 结构稳定性表征 .....	86
3.3.9 Pt-0.85% PANI-TiO <sub>2</sub> 高灵敏低能离子散射 .....	87
3.3.10 Pt-0.85% PANI-TiO <sub>2</sub> 光催化机理的探究.....	88
<b>3.4 本章小结 .....</b>	<b>90</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>91</b>
<b>第四章 MoO<sub>3-x</sub> 和 MoO<sub>3-x</sub>-TiO<sub>2</sub> 可见光下光催化还原 CO<sub>2</sub> 的研究 ...</b>	<b>94</b>
<b>4.1 引言.....</b>	<b>94</b>
<b>4.2 实验部分 .....</b>	<b>95</b>
4.2.1 原料与试剂.....	95
4.2.2 催化剂制备.....	95
4.2.2.1 MoO <sub>3-x</sub> 的合成.....	95
4.2.2.2 TiO <sub>2</sub> 纳米管的合成 .....	96
4.2.2.3 MoO <sub>3-x</sub> -TiO <sub>2</sub> (P25)催化剂的合成.....	96
4.2.2.4 MoO <sub>3-x</sub> -TiO <sub>2</sub> •xH <sub>2</sub> O-NT 催化剂的合成 .....	97
4.2.3 可见光光催化还原 CO <sub>2</sub> 反应.....	97
<b>4.3 结果与讨论 .....</b>	<b>97</b>
4.3.1 不同 MoO <sub>3-x</sub> 可见光光催化还原 CO <sub>2</sub> 的性能 .....	97
4.3.2 不同溶剂和 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 的量对 MoO <sub>3-x</sub> 可见光光催化还原 CO <sub>2</sub> 的影响	98

4.3.3 MoO <sub>3-x</sub> -TiO <sub>2</sub> 复合物可见光光催化还原 CO <sub>2</sub> 的性能 .....	99
4.3.4 不同 TiO <sub>2</sub> •xH <sub>2</sub> O-NT 含量对可见光光催化还原 CO <sub>2</sub> 的性能的影响 .....	100
4.3.5 MoO <sub>3-x</sub> TiO <sub>2</sub> •xH <sub>2</sub> O-NT 光催化还原 CO <sub>2</sub> 背景实验以及光催化稳定性考察.....	101
<b>4.4 本章小结 .....</b>	<b>103</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>103</b>
<b>第五章 MoO<sub>3-x</sub> 和 MoO<sub>3-x</sub>-TiO<sub>2</sub> 结构表征.....</b>	<b>107</b>
5.1 引言.....	107
5.2 实验部分 .....	107
5.2.1 X-射线粉末衍射(XRD) .....	107
5.2.2 透射电子显微镜(TEM) .....	107
5.2.3 紫外-可见漫反射 (UV-Vis).....	108
5.2.4 低温氮气物理吸附 (N <sub>2</sub> -Adsorption) .....	108
5.2.5 X-射线光电子能谱(XPS) .....	108
5.2.6 ESR 表征 .....	108
5.3 结果与讨论 .....	108
5.3.1 不同条件制备 MoO <sub>3-x</sub> 的表征.....	108
5.3.1.1 不同条件制备 MoO <sub>3-x</sub> 的 XRD 表征 .....	108
5.3.1.2 不同条件制备 MoO <sub>3-x</sub> 的 UV-Vis 表征.....	109
5.3.1.3 不同条件制备 MoO <sub>3-x</sub> 的 TEM 表征 .....	111
5.3.1.4 不同条件制备 MoO <sub>3-x</sub> 的 ESR 表征.....	111
5.3.2 MoO <sub>3-x</sub> -TiO <sub>2</sub> 复合物的表征.....	112
5.3.2.1 MoO <sub>3-x</sub> -TiO <sub>2</sub> 复合物的 XRD 表征 .....	112
5.3.2.2 MoO <sub>3-x</sub> -TiO <sub>2</sub> 复合物的 UV-Vis 表征.....	115
5.3.2.3 MoO <sub>3-x</sub> -TiO <sub>2</sub> 复合物的 XPS 表征.....	116
5.3.2.4 MoO <sub>3-x</sub> -TiO <sub>2</sub> 复合物的 TEM 表征 .....	119
5.3.2.5 MoO <sub>3-x</sub> -TiO <sub>2</sub> 复合物构效关系的探索 .....	120
<b>5.4 本章小结 .....</b>	<b>122</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>123</b>

---

第六章 总结 .....	124
6.1 PANI-TiO <sub>2</sub> 和 Pt-PANI-TiO <sub>2</sub> 光催化还原 CO <sub>2</sub> 的研究 .....	124
6.2 MoO <sub>3-x</sub> 和 MoO <sub>3-x</sub> -TiO <sub>2</sub> 可见光下光催化还原 CO <sub>2</sub> 的研究 .....	125
博士期间发表论文目录 .....	127
致    谢 .....	128

厦门大学博硕士论文摘要库

---

**CONTENTS**

<b>Abstract in chinese</b> .....	VI
<b>Abstract in English</b> .....	II
<b>Chapter 1. Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Overview of semiconductor photocatalysis</b> .....	1
1.1.1 The research background of semiconductor photocatalysis .....	1
1.1.2 The basic principle of semiconductor photocatalysis .....	2
1.1.3 The band structure of the semiconductor photocatalysis .....	4
1.1.4 Application of photocatalysis technology .....	5
1.1.4.1 Photocatalytic water treatment .....	5
1.1.4.2 Photocatalytic antibacterial .....	6
1.1.4.3 Photocatalysis in organic synthesis .....	6
1.1.4.4 Photocatalytic hydrogen production .....	7
1.1.4.5 Photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> .....	7
<b>1.2 Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction on semiconductor</b> .....	8
1.2.1 Doping of photocatalyst .....	9
1.2.2 Composite photocatalyst .....	11
1.2.3 Different crystalline phases of catalysts .....	13
1.2.4 Morphology and exposed facet of catalysts .....	16
1.2.5 Size effect of catalysts or co-catalysts .....	21
1.2.5.1 Size effect of catalysts .....	21
1.2.5.2 Size effect of co-catalysts .....	22
1.2.6 The location and synergies of co-catalysts .....	25
1.2.7 CO <sub>2</sub> adsorption and activation of catalyst .....	29
<b>1.3 Objective of this thesis</b> .....	30
1.3.1 Photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> over Pt-PANI-TiO <sub>2</sub> .....	30
1.3.2 Photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> over MoO <sub>3-x</sub> and MoO <sub>3-x</sub> -TiO <sub>2</sub> under visible light .....	31
<b>1.4 Outline of this thesis</b> .....	32
<b>References</b> .....	33
<b>Chapter 2. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over Pt-PANI-TiO<sub>2</sub></b> .....	48
<b>2.1 Introduction</b> .....	48
<b>2.2 Experimental</b> .....	50

---

2.2.1 Materials and reagents .....	50
2.2.2 Preparation of catalysts .....	51
2.2.2.1 Preparation of PANI-TiO <sub>2</sub> by in situ oxidation - polymerization .....	51
2.2.2.2 Preparation of Pt-PANI-TiO <sub>2</sub> by impregnation method.....	51
2.2.3 Photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> .....	51
2.2.4 Definition of electron consumption and selectivity for CO <sub>2</sub> reduction .....	53
<b>2.3 Results and discussion .....</b>	<b>54</b>
2.3.1 Photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> over PANI-TiO <sub>2</sub> .....	54
2.3.2 The loaded sequence of Pt and PANI on TiO <sub>2</sub> for photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> .....	55
2.3.3 The performance of photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> over Pt-PANI-TiO <sub>2</sub> .....	56
2.3.4 The relationship between CO <sub>2</sub> partial pressure and activity .....	59
2.3.5 The photocatalytic activity stability of Pt-PANI-TiO <sub>2</sub> .....	60
2.3.6 Effects of CO <sub>2</sub> and PANI for photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> of (Pt)-PANI-TiO <sub>2</sub> .....	61
<b>2.4 Conclusions .....</b>	<b>62</b>
<b>References .....</b>	<b>63</b>
<b>Chapter 3. Characterizations of Pt-PANI-TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>70</b>
<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>70</b>
<b>3.2 Experimental .....</b>	<b>70</b>
3.2.1 XRD .....	70
3.2.2 TEM .....	70
3.2.3 UV-Vis .....	71
3.2.4 N <sub>2</sub> -Adsorption .....	71
3.2.5 CO <sub>2</sub> -Chemisorption.....	71
3.2.6 HS-LEIS .....	72
3.2.7 PL .....	72
3.2.8 FT-IR .....	72
3.2.9 Photocurrent .....	73
3.2.10 Mott-schottky and EIS .....	73

<b>3.3 Results and discussion</b> .....	74
3.3.1 Crystal structure of PANI-TiO <sub>2</sub> composites.....	74
3.3.2 Optical characterization of PANI-TiO <sub>2</sub> .....	74
3.3.3 Infrared characterization of PANI-TiO <sub>2</sub> .....	76
3.3.4 TEM characterization of PANI-TiO <sub>2</sub> and Pt-PANI-TiO <sub>2</sub> .....	77
3.3.5 Electrochemical characterization of PANI-TiO <sub>2</sub> and Pt-PANI-TiO <sub>2</sub> ...	81
3.3.6 Fluorescent characterization of TiO <sub>2</sub> and PANI-TiO <sub>2</sub> .....	84
3.3.7 In situ infrared of PANI .....	85
3.3.8 Structural stability of Pt-0.85% PANI-TiO <sub>2</sub> .....	86
3.3.9 HS-LEIS of Pt-0.85% PANI-TiO <sub>2</sub> .....	87
3.3.10 Proposed photocatalytic mechanism.....	88
<b>3.4 Conclusions</b> .....	90
<b>References</b> .....	91
<b>Chapter 4. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over MoO<sub>3-x</sub> and MoO<sub>3-x</sub>-TiO<sub>2</sub> under visible light</b> .....	94
<b>4.1 Introduction</b> .....	94
<b>4.2 Experimental</b> .....	95
4.2.1 Materials and reagents .....	95
4.2.2 Prepared catalysts.....	95
4.2.2.1 Preparation of MoO <sub>3-x</sub> .....	95
4.2.2.2 Preparation of TiO <sub>2</sub> nanotubes .....	96
4.2.2.3 Preparation of MoO <sub>3-x</sub> -TiO <sub>2</sub> (P25) composites.....	96
4.2.2.4 Preparation of MoO <sub>3-x</sub> -TiO <sub>2</sub> •xH <sub>2</sub> O-NT.....	97
4.2.3 Photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> under visible light .....	97
<b>4.3 Results and discussion</b> .....	97
4.3.1 The photocatalytic performance of MoO <sub>3-x</sub> under visible light .....	97
4.3.2 MoO <sub>3-x</sub> prepared with different solvent and different amount H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> for photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> .....	98
4.3.3 The photocatalytic activities of MoO <sub>3-x</sub> -TiO <sub>2</sub> under visible light.....	99
4.3.4 Effects of TiO <sub>2</sub> •xH <sub>2</sub> O-NT content for photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> .....	100
4.3.5 The background experiments and activity stability of MoO <sub>3-x</sub> TiO <sub>2</sub> •xH <sub>2</sub> O-NT.....	101

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.