

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20620131151488

UDC_____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

钯修饰 LaCoO₃ 钙钛矿型光催化剂的研究

Investigation of Pd-modified LaCoO₃ Perovskite

Photocatalysts

国家自然科学基金项目(21176203)资助

凌 枫

指导老师姓名: 贾立山 教授

黄怀国 高工

专 业 名 称: 化学工程

论文提交日期: 2016 年 5 月

论文答辩日期: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席:_____

评 阅 人:_____

2016 年 5 月

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

摘要

钙钛矿型光催化剂有禁带较窄、光吸收波长范围宽且太阳能利用率高等优点，其结构特点决定了可通过掺杂、负载等手段获得种类繁多的钙钛矿型复合物。本论文主要以 LaCoO_3 钙钛矿型催化剂为研究对象，采用贵金属钯对其改性修饰，研究催化剂在可见光下制氢活性，及活性提高的原因。主要研究结果如下：

(1) 运用柠檬酸络合法对 LaCoO_3 进行 A 位、B 位掺杂贵金属钯改性能有效地提高 LaCoO_3 在可见光下甲醛水溶液中的产氢活性。采用钯掺杂能对光催化剂内部的晶格氧和吸附氧的配比起到调控的作用，得到更多的氧空位。并且掺杂的 Pd^{2+} 在 LaCoO_3 载体内部引入杂质能级，减小催化剂的带隙宽度，增强催化剂对可见光的响应能力；且产生晶格缺陷，作为光生电子-空穴捕获阱，能有效延长载流子寿命，降低光生电子-空穴对的复合速率。

(2) 采用沉积沉淀法制备钯负载型催化剂，光催化剂 2 wt% $\text{PdO}/\text{LaCoO}_3$ (1.26 mmol g^{-1}) 的产氢活性较空白 LaCoO_3 提高了近 10 倍。 PdO 与 LaCoO_3 形成的异质结构，促进光生电子从 LaCoO_3 载体转移到 PdO 粒子上，使光生电子和空穴有效分离；减小复合催化剂的带隙宽度，拓宽对太阳光的响应范围。异质结构还能调整光催化剂内部氧配比，增加氧空穴，降低光生电子和空穴的复合速率。

(3) 生物质作络合剂，采用生物质络合法制备钯负载型催化剂 $\text{bio-1wt\%Pd-LaCoO}_3$ 的催化活性是化学络合法 $\text{chem-1wt\%Pd-LaCoO}_3$ 的 2.1 倍。生物质络合法制得的催化剂上负载的钯粒子以复合价态氧化物 (PdO 、 PdO_2) 形式存在，能够大大提升光催化剂的热稳定性，电子的流动性，且促进催化剂表面附近的水分子解离成羟基自由基。另外，残留的生物质碳残基可起到光敏剂的作用，充当光捕获位点，有效地增强光催化剂对光的吸收能力。

关键词： Pd；光催化剂；负载；氢气；可见光

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Perovskite catalyst has the advantages of narrow band-gap, wide absorption band and high utilization of solar energy. Its structural characteristics determined that variety of perovskite composites could be achieved by the means of doping, loading and so on. This dissertation mainly focused on the preparation of palladium modified LaCoO_3 photocatalysts, studied the effects of as-prepared photocatalysts on photocatalytic for hydrogen production under visible-light and discussed the photocatalytic mechanism. The main research results are as follows:

(1) Pd was chosen to partially substitute the A-site or B-site of LaCoO_3 using citric sol-gel process. Doing Pd could effectively improve the photocatalytic activity under visible-light. Pd-doping could adjust the ratio of adsorbed oxygen and lattice oxygen to generate more oxygen vacancies. A impurity level was formed in the crystal cells of Pd-doped LaCoO_3 , which narrow the band-gap, and improve the absorption ability of visible-light. Simultaneously, Pd-doping could cause defects on crystal cells. The defects could act as a capture site of photogenerated electrons to extend the lifetime of photogenerated electrons and restrain the recombination of photogenerated electron-holes pairs.

(2) We try to prepare $\text{PdO}/\text{LaCoO}_3$ heterojunction catalysts by sol-gel process and deposition precipitation method, the optimal activity of 2 wt% $\text{PdO}/\text{LaCoO}_3$ (1.26 mmol g^{-1}) in H_2 production under visible light was ten times that of LaCoO_3 . The results demonstrated that the heterojunction structure could promote photogenerated electrons to transfer from LaCoO_3 to PdO which efficiently separated photogenerated electrons and holes, and effectively narrow the band-gap and broaden the range of the response to visible light. The formation of heterojunction structure can greatly adjust the ratios of internal lattice oxygen and adsorbed oxygen, enhance oxygen vacancies generation and effectively restrain the recombination of photogenerated electron-holes pairs.

(3) The photocatalytic activity of bio-1wt%Pd- LaCoO_3 by using biomass as complexing agent is 2.1 times of chem-1wt%Pd- LaCoO_3 . It is proved that biomass

played a mediated role to form a mixture palladium oxide (PdO, PdO₂) which could greatly improve the thermal stability, electron mobility, and promote the water molecules nearby photocatalyst surface to dissociate into hydroxyl radicals. Meanwhile, the carbon residues of the remaining biomass would play a role of photosensitizers, act as a capture site of photogenerated electrons, effectively enhance the visible-light absorption ability of chem-Pd-LaCoO₃.

Keywords: Pd; photocatalyst; doped; hydrogen; visible-light

厦门大学博硕士论文摘要库

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 文献综述	1
1.1 引言	1
1.2 太阳能制氢技术	2
1.3 半导体光催化制氢原理	3
1.4 可见光区催化分解水制氢研究进展	5
1.4.1 离子掺杂型光催化剂.....	5
1.4.2 价带控制型光催化剂.....	6
1.4.3 固溶体光催化剂.....	6
1.4.4 复合半导体光催化剂.....	6
1.5 钙钛矿型光催化剂的研究现状	7
1.5.1 钙钛矿型催化剂合成方法.....	7
1.5.2 钙钛矿型光催化剂的改性方法.....	8
1.6 本论文研究思路与主要内容	10
第二章 实验部分	11
2.1 实验试剂和仪器	11
2.1.1 实验试剂.....	11
2.1.2 实验仪器.....	12
2.2 催化剂	12
2.2.1 LaCoO ₃ 载体的制备	12
2.2.2 A 位掺杂 La _{0.95} Pd _{0.05} CoO ₃ 的制备	13
2.2.3 B 位掺杂 LaCo _{0.95} Pd _{0.05} O ₃ 的制备	13
2.2.4 沉积沉淀法钯负载催化剂 xwt% PdO/LaCoO ₃ (x=0.5,1,2,3,5)的制备	13
2.2.5 生物质络合法钯负载催化剂 bio-xwt%Pd-LaCoO ₃ (x=0.5,1,2,2.5)的制备.....	13
2.3 催化剂的表征	14
2.3.1 X 射线衍射 (XRD)	14
2.3.2 紫外-可见漫反射光谱 (DRS)	14
2.3.3 X 射线光电子能谱 (XPS)	14
2.3.4 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)	14

2.3.5 荧光光谱分析 (PL)	14
2.3.6 透射电镜 (TEM)	14
2.3.7 扫描电镜测试 (SEM) 与元素分析 (EDS)	15
2.3.8 程序升温还原分析 (H ₂ -TPR)	15
2.4 催化剂的活性评价	15
2.4.1 催化剂活性评价装置.....	15
2.4.2 催化反应.....	16
2.4.3 产物 (H ₂) 的定量分析	16
第三章 Pd 掺杂改性 LaCoO₃ 光催化性能的研究.....	17
3.1 引言	17
3.2 A 位、B 位掺杂贵金属钯对光催化活性的影响.....	17
3.3 催化剂的表征	18
3.3.1 X 射线衍射 (XRD) 分析	18
3.3.2 傅里叶红外 (FTIR) 分析.....	19
3.3.3 X-射线光电子能谱 (XPS) 分析.....	20
3.3.4 元素分析 (EDS)	21
3.3.5 透射电镜 (TEM) 分析.....	22
3.3.6 紫外-可见漫反射光谱 (DRS) 分析	23
3.3.7 荧光光谱 (PL) 分析.....	25
3.4 本章小结	25
第四章 沉积沉淀法制备 PdO/LaCoO₃ 光催化剂的研究	27
4.1 引言	27
4.2 制备、反应条件对催化剂活性的影响	27
4.2.1 焙烧温度对催化剂活性的影响.....	27
4.2.2 钯负载量对催化剂活性的影响.....	28
4.2.3 反应温度对催化剂活性的影响.....	29
4.3 催化剂的表征	30
4.3.1 X 射线衍射 (XRD) 分析	30
4.3.2 透射电镜 (TEM) 分析	31
4.3.3 元素分析 (EDS) 及 X-射线光电子能谱 (XPS) 分析	31
4.3.4 X-射线光电子能谱 (XPS) 分析.....	32
4.3.5 程序升温还原 (TPR) 分析	34
4.3.6 紫外-可见漫反射光谱 (DRS) 分析	35
4.3.7 荧光光谱 (PL) 分析.....	36
4.4 光催化反应机理	37
4.5 本章小结	38
第五章 生物质辅助合成 PdO₂-PdO/LaCoO₃ 光催化剂的研究.....	39

5.1 引言	39
5.2 钯负载量对催化活性的影响	39
5.3 催化剂的表征	40
5.3.1 X 射线衍射 (XRD) 分析	40
5.3.2 X-射线光电电子能谱 (XPS) 分析	41
5.3.3 扫描电镜 (SEM) 分析	43
5.3.4 元素分析 (EDS)	44
5.3.5 傅里叶红外 (FTIR) 分析	45
5.3.6 紫外-可见漫反射光谱 (DRS) 分析	46
5.3.7 荧光光谱 (PL) 分析	48
5.5 bio-Pd-LaCoO ₃ 的光反应机理	49
5.6 本章小结	49
第六章 结论	51
参考文献	53
研究生期间科研成果	63
致谢	65

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract (in Chinese)	I
Abstract (in English)	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Preface	1
1.2 Hydrogen production by solar energy	2
1.3 Principle of semiconduction-based photocatalytic hydrogen production ...	3
1.4 Research progress on hydrogen production from photocatalytic water splitting under visible-light	5
1.4.1 The doped-type photocatalysts.....	6
1.4.2 Valence band-controlled type photocatalysts.....	6
1.4.3 Solid solution type photocatalysts.....	6
1.4.4 Composite semiconductor type photocatalysts.....	6
1.5 Research status of perovskite photocatalysts	7
1.5.1 Synthetic methods of perovskite photocatalysts.....	7
1.5.2 Modificaion of perovskite photocatalysts.....	8
1.6 Thought and contents of this research	10
Chapter 2 Part of experimental	11
2.1 Reagents and devices	11
2.1.1 Reagents.....	11
2.1.2 Devices.....	12
2.2 Preparation of photocatalysts	12
2.2.1 Preparation of LaCoO ₃	12
2.2.2 Preparation of La _{0.95} Pd _{0.05} CoO ₃	13
2.2.3 Preparation of LaCo _{0.95} Pd _{0.05} O ₃	13
2.2.4 Preparation of xwt% PdO/LaCoO ₃ (x=0.5,1,2,3,5).....	13
2.2.5 Preparation of bio-xwt%Pd-LaCoO ₃ (x=0.5,1,2,2.5).....	13

2.3 Characterization of photocatalysts.....	14
2.3.1 XRD analysis.....	14
2.3.2 UV-vis DRS analysis.....	14
2.3.3 XPS analysis.....	14
2.3.4 FTIR analysis.....	14
2.3.5 PL analysis.....	14
2.3.6 TEM analysis.....	14
2.3.7 SEM & EDS analysis.....	15
2.3.8 H ₂ -TPR analysis.....	15
2.4 Activity evaluation of photocatalysts.....	15
2.4.1 Catalytic reactor.....	15
2.4.2 Experiment of catalytic reaction.....	16
2.4.3 The quantitative analysis of H ₂ by gas chromatography.....	16
Chapter 3 The study of Pd-doped LaCoO₃.....	17
3.1 Preface.....	17
3.2 Activity evaluation of photocatalysts.....	17
3.3 Characterization of photocatalysts.....	18
3.3.1 XRD analysis.....	18
3.3.2 FTIR analysis.....	19
3.3.3 XPS analysis.....	20
3.3.4 EDS analysis.....	21
3.3.5 TEM analysis.....	22
3.3.6 DRS analysis.....	23
3.3.7 PL analysis.....	25
3.4 Summary.....	25
Chapter 4 The study of PdO/LaCoO₃ heterojunction photocatalysts by deposition precipitation method.....	27
4.1 Preface.....	27
4.2 Activity evaluation of photocatalysts.....	27

4.2.1 Influence of different calcination temperature.....	27
4.2.2 Influence of the amount of the doped palladium on LaCoO ₃	28
4.2.3 Influence of the reaction temperature.....	29
4.3 Characterization of photocatalysts.....	30
4.3.1 XRD analysis.....	30
4.3.2 TEM analysis.....	31
4.3.3 EDS & XPS analysis.....	31
4.3.4 XPS analysis.....	32
4.3.5 TPR analysis.....	34
4.3.6 DRS analysis.....	35
4.3.7 PL analysis.....	36
4.4 Photocatalytic reaction mechanism.....	37
4.5 Summary.....	38
Chapter 5 The study of Pd₂O-PdO/LaCoO₃ photocatalysts by loading Pd using biological method.....	39
5.1 Preface.....	39
5.2 Activity evaluation of photocatalysts.....	39
5.3 Characterization of photocatalysts.....	40
5.3.1 XRD analysis.....	40
5.3.2 XPS analysis.....	41
5.3.3 SEM analysis.....	43
5.3.4 EDS analysis.....	44
5.3.5 FTIR analysis.....	45
5.3.6 DRS analysis.....	46
5.3.7 PL analysis.....	48
5.4 Photocatalytic reaction mechanism.....	49
5.5 Summary.....	49
Chapter 6 Conclusions.....	51

References.....	53
Published articles.....	63
Acknowledgements.....	65

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 文献综述

1.1 引言

21 世纪的工业化社会对能源的需求量日益增大，传统化石能源储量非常有限，所以新能源的开发势在必行^[1-3]。氢能是绿色清洁、可再生能源，能完全解决资源利用与可持续发展的矛盾问题，因此发展可见光下分解水制氢项目对于解决当今的能源短缺问题具有重要意义。

氢能作为零碳的绿色能源，既满足对资源的需求，又可兼顾环境和可持续发展的要求^[4]。与传统的化石能源相比，氢能具有以下几方面优点：

(1) 氢气是一种可再生的清洁、绿色能源。氢气的燃烧产物仅为水，无任何其他碳氧化物与氮氧化物的排放，完全实现了在使用过程中温室气体、污染物的零排放。同时，产物水又可以通过转化处理再次生成氢气，实现能源的循环利用^[5]。

(2) 氢气热值高，燃烧性能好。氢气与空气混合时的可燃范围宽(3%~97%)，热值(1.4×10⁵ kJ/kg)是汽油的 3 倍，是所有化石、化工和生物燃料中最高的。

(3) 资源丰富，来源多样，储量大，且可通过多种能源转化制得。氢元素普遍存在于自然界中，根据估计宇宙质量的 75% 都是由氢元素构成。

(4) 存在形式多样，运输方便。氢可以气、液或固态金属氢化物等多种形式存在，可适应贮存、运输及各种不同环境下的使用需求^[6]。

(5) 输送损耗小。完全取代现有远距离高压输电的方式，可以近距离管道输送氢气，既提高输送的安全性，又能降低损耗^[7]。

氢能作为二次能源，在以下几方面也已得到广泛应用：在冶金业中，氢气在高温加工过程中充当金属保护气；在航空航天业中，氢气被用作高能燃料；在石油加工中，通过加氢炼制石油脑、燃料油、粗柴油等重油获得轻质油；在合成氨工业中，氢气作为主要的原料；在食品加工工业，通过加氢处理，能稳定植物油的性能，抑制细菌生长，更易被人体吸收；在电子制造中，在集成电路、电子管、显像管等制备过程中普遍都使用氢气作为保护气；在检测分析中，通常使用氢气作为标准气与载气。

综上所述，氢气具有广泛的应用空间与发展前景，但目前制氢技术尚未成熟，

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