

学校编码: 10384
学号: 20620131151494

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

甘蔗渣辅助合成钯掺杂钙钛矿光催化性能的研究

Study on Photocatalytic Performance of Pd Doped
Perovskite Prepared with the Mediation of Sugarcane
Bagasse

国家自然科学基金项目 (21176203) 资助

罗明萍

指导教师姓名: 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

论文答辩时间: 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

半导体材料可利用太阳能分解水制氢,是解决环境污染和能源问题的有效手段。其中,钙钛矿型复合氧化物因其独特的物理和化学特性备受关注。近年来,利用废弃生物质制备功能材料的研究十分广泛,它不仅降低生产成本,也是对自然资源的充分利用,同时生物质的活性组分还有望改善材料性质。本文利用废弃生物质甘蔗渣辅助合成钡掺杂钙钛矿,借助 X 射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X-射线光电子能谱 (XPS) 等表征分析方法,通过光催化水分解制氢实验,研究生物质和贵金属对催化剂结构和光催化性能的影响。主要研究结果如下:

(1) 甘蔗渣可有效吸附、络合金属离子,减缓离子的释放速度,促进合成具有单一钙钛矿结构的催化剂。制备的 LaFeO_3 , LaCoO_3 和 LaNiO_3 钙钛矿晶型完好,结构稳定,形状规则。其中, LaCoO_3 可在较低温度下形成钙钛矿结构,形貌上呈规则颗粒状,且具有较高的比表面。

(2) 对制备过程的甘蔗渣样品和所得的 LaCoO_3 催化剂进行表征分析。结果表明,甘蔗渣可与金属离子相互作用,水解形成碎片,并进一步络合形成凝胶前驱体。制备过程中甘蔗渣碎片的存在,不仅促进形成钙钛矿结构,同时由于与金属离子的相互作用,催化剂的结构和表面性质发生改变。调整甘蔗渣的用量可以调节催化剂表面氧空位含量。适量的氧空位可以有效降低催化剂带隙宽度,并抑制光生载流子复合。甘蔗渣制备的 $\text{LaCoO}_3\text{-SB}_{1.0}$ 表现出较佳的光催化性能,较柠檬酸法制备的 $\text{LaCoO}_3\text{-CA}$ 提高了约 71%,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h 内平均产氢速率达 $106\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(3) 利用贵金属钡掺杂对 LaCoO_3 光催化剂进行改性。研究表明, Pd 用量、煅烧温度和络合剂均对催化剂的晶体结构、表面性质和形貌产生影响。其中,生物质能够提高催化剂表面氧空位,钡掺杂后形成的 $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{xPdO}$ 晶相则改变催化剂晶体结构。二者共同作用,使得甘蔗渣制备的具有钙钛矿和 $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{xPdO}$ 晶相共存结构的催化剂光吸收能力较强,电子-空穴对复合几率较低,光催化活性较高。2 wt%Pd- $\text{LaCoO}_3\text{-SB-700}$ 的产氢速率较柠檬酸法制备的 2

wt%Pd-LaCoO₃-CA-700 提高了约 25%，为 0.745 mmol·h⁻¹·g⁻¹，大致是纯的钙钛矿 LaCoO₃ 产氢速率的 5.7 倍。

关键词：甘蔗渣；Pd；钙钛矿；光催化

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Semiconductor material can utilize solar energy to decompose water for hydrogen production, seen to be an effective measure of solving environmental pollution and energy crisis. Thereinto, perovskite oxide has attracted an extensive attention for its unique physical and chemical features. In recent years, many researches concentrate on synthesis of functional materials with waste biomass. Because it not only reduces production cost, but also provides a route to take full advantage of natural resources, meanwhile, the active components of biomass are expected to improve the material properties. In this paper, waste biomass sugarcane bagasse was used to mediate synthesis of Pd doped perovskite. X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), for example, were carried out on characterization analysis. And the performance of photocatalytic hydrogen production was experimented to investigate the effect of biomass and noble metal. Main study results are discussed as follow:

(1) The added sugarcane bagasse efficiently adsorbed and chelated metal ions to slow down their release rate, and then promoted the formation of pure perovskite structure. The as-prepared LaFeO_3 , LaCoO_3 and LaNiO_3 perovskite showed well-ordered crystal form, stable structure and regular shape. The morphology of LaCoO_3 -SB was uniform and granular with preferable specific surface area. It could form perovskite structure at a lower temperature.

(2) Characterize sugarcane bagasse samples in preparation process and the prepared LaCoO_3 photocatalysts. The results indicated that bagasse was partly hydrolysed by metal ions, and the gel was formed by adsorption and complexation between rich organic groups and metal ions. The bagasse fragments mediation in this process could facilitate producing perovskite structure and effect the constitution and property. Modulate the added amount of bagasse could adjust the contents of oxygen vacancy in catalyst surface. Appropriate oxygen vacancy may act as defect energy

level above the valence band of LaCoO_3 to adjust band gap and enhance charge transfer to effect the photocatalytic performance. $\text{LaCoO}_3\text{-SB}_{1.0}$ displayed excellent photocatalytic performance, at $50\text{ }^\circ\text{C}$, the average hydrogen evolution rate of which was $106\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ during 2 h, increased about 71% compared with the one prepared with citric acid.

(3) Noble metal Pd was doped to modify LaCoO_3 perovskite. It was certified the added amount of Pd, calcination temperature and complexing agent all exert an influence on crystal structure, surface property and morphology. Among the rest, biomass could improve the contents of surface oxygen vacancy, and doped Pd could change the crystalline phase by forming $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{xPdO}$ species. They worked together producing perovskite and $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{xPdO}$ species coexist structure, could strengthen light absorption capacity and inhibit the recombination of photoinduced electron-hole pairs to improve the photocatalytic activity. The hydrogen evolution rate of 2 wt%Pd- $\text{LaCoO}_3\text{-SB-700}$ was $0.745\ \text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, increased about 25% compared with 2 wt%Pd- $\text{LaCoO}_3\text{-CA-700}$, and was 5.7 times of pure perovskite.

Keywords: Sugarcane bagasse; Pd; Perovskite; Photocatalysis

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 钙钛矿型复合氧化物的研究现状	1
1.2.1 钙钛矿型复合氧化物.....	1
1.2.2 钙钛矿型复合氧化物的的光催化性能.....	3
1.2.3 钙钛矿型复合氧化物的制备方法.....	5
1.2.4 钙钛矿型复合氧化物的改性方法.....	7
1.3 甘蔗渣	10
1.3.1 甘蔗渣的组成和性质.....	10
1.3.2 甘蔗渣的利用.....	11
1.4 生物质在材料合成改性中的应用	12
1.5 本论文的研究思路和研究内容	12
第二章 实验部分	14
2.1 实验试剂和仪器	14
2.1.1 实验试剂.....	14
2.1.2 实验仪器.....	15
2.2 实验表征	15
2.2.1 X 射线衍射 (XRD)	15
2.2.2 X-射线光电子能谱 (XPS)	16
2.2.3 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)	16
2.2.4 紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis DRS)	16
2.2.5 荧光光谱 (PL)	17
2.2.6 扫描电镜 (SEM)	17
2.2.7 EDS 元素分析.....	17
2.2.8 元素分析 (EA)	17
2.2.9 热重 (TG)	17
2.2.10 BET 测试.....	17

2.3 催化剂活性评价	18
2.3.1 催化活性评价装置.....	18
2.3.2 催化反应实验.....	18
2.3.3 氢气的气相色谱定量分析.....	19
第三章 甘蔗渣辅助合成钙钛矿 LaMO_3 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)	20
3.1 引言	20
3.2 样品制备	20
3.2.1 甘蔗渣.....	20
3.2.2 催化剂制备.....	20
3.3 样品表征	21
3.3.1 X 射线衍射 (XRD) 分析	21
3.3.2 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析.....	24
3.3.3 热重 (TG) 分析	25
3.3.4 扫描电镜 (SEM) 分析	27
3.3.5 BET 分析	29
3.3.6 元素分析 (EA)	32
3.4 本章小结	33
第四章 甘蔗渣对钙钛矿 LaCoO_3 结构和光催化性能的影响	34
4.1 引言	34
4.2 样品制备	34
4.2.1 柠檬酸络合制备钙钛矿 LaCoO_3	34
4.2.2 甘蔗渣络合制备钙钛矿 LaCoO_3	34
4.3 LaCoO_3 的产氢性能.....	36
4.4 甘蔗渣样品的表征	37
4.4.1 X 射线衍射 (XRD) 分析	37
4.4.2 扫描电镜 (SEM) 和 EDS 元素分析.....	38
4.4.3 热重 (TG) 分析	40
4.4.4 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析.....	41
4.5 催化剂的表征	43

4.5.1 X 射线衍射 (XRD) 分析	43
4.5.2 扫描电镜 (SEM) 分析	44
4.5.3 热重 (TG) 分析	45
4.5.4 X-射线光电子能谱 (XPS) 分析	46
4.5.5 紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis DRS) 分析	48
4.5.6 荧光光谱 (PL) 分析	49
4.6 甘蔗渣制备催化剂机制	50
4.7 本章小结	51
第五章 甘蔗渣直接合成钯掺杂钙钛矿光催化剂	52
5.1 引言	52
5.2 样品制备	52
5.3 催化剂性能评价	53
5.3.1 Pd 用量的影响	53
5.3.2 煅烧温度的影响	54
5.3.3 络合剂的影响	56
5.3.4 Pd- LaCoO ₃ 的产氢性能	57
5.4 催化剂的表征	58
5.4.1 X 射线衍射 (XRD) 分析	58
5.4.2 X-射线光电子能谱 (XPS) 分析	62
5.4.3 扫描电镜 (SEM) 和 EDS 元素分析	66
5.4.4 紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis DRS) 分析	68
5.4.5 荧光光谱 (PL) 分析	69
5.5 本章小结	70
第六章 结论与建议	71
6.1 结论	71
6.2 建议	72
参考文献	73
在学期间科研成果及所获荣誉	81

致 谢 82

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Chapter 1 Literature Review	1
1.1 Introduction	1
1.2 Research status of perovskite oxide	1
1.2.1 Perovskite oxide	1
1.2.2 Photocatalytic performance of perovskite oxide	3
1.2.3 Preparation method of perovskite oxide	5
1.2.4 Modification method of perovskite oxide	7
1.3 Sugarcane bagasse	10
1.3.1 Composition and property of sugarcane bagasse	10
1.3.2 Sugarcane bagasse utilization	11
1.4 Biomass utilization for material preparation and modification	12
1.5 Research ideas and contents of this work	12
Chapter 2 Experimental section	14
2.1 Laboratory reagent and apparatus	14
2.1.1 Laboratory reagent	14
2.1.2 Laboratory apparatus	15
2.2 Experimental characterization	15
2.2.1 X-ray diffraction (XRD)	15
2.2.2 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	16
2.2.3 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)	16
2.2.4 Ultraviolet-visible diffuse reflection (UV-vis DRS)	16
2.2.5 Fluorescence spectrum (PL)	17
2.2.6 Scanning electron microscop (SEM)	17
2.2.7 EDS analysis	17
2.2.8 Elemental analysis (EA)	17
2.2.9 Thermogravimetry (TG)	17
2.2.10 BET analysis	17

2.3 Activity evaluation of catalysts	18
2.3.1 Reactor	18
2.3.2 Catalytic experiment	18
2.3.3 Quantitative analysis of H ₂ by GC	19
Chapter 3 Sugarcane bagasse mediated synthesis of perovskite	
LaMO₃ (M = Fe, Co, Ni)	20
3.1 Introduction	20
3.2 Sample preparation	20
3.2.1 Sugarcane bagasse	20
3.2.2 Catalyst preparation	20
3.3 Sample characterization	21
3.3.1 XRD analysis	21
3.3.2 FTIR analysis	24
3.3.3 TG analysis	25
3.3.4 SEM analysis	27
3.3.5 BET analysis	29
3.3.6 EA analysis	32
3.4 Conclusions	33
Chapter 4 Effect of sugarcane bagasse on the structure and	
photocatalytic performance of perovskite LaCoO₃	34
4.1 Introduction	34
4.2 Sample preparation	34
4.2.1 Preparation of LaCoO ₃ by citric acid method	34
4.2.2 Preparation of LaCoO ₃ by sugarcane bagasse method	34
4.3 Hydrogen evolution of LaCoO₃	36
4.4 Characterization of sugarcane bagasse samples	37
4.4.1 XRD analysis	37
4.4.2 SEM and EDS analysis	38

4.4.3 TG analysis	40
4.4.4 FTIR analysis	41
4.5 Characterization of catalysts	43
4.5.1 XRD analysis	43
4.5.2 SEM analysis	44
4.5.3 TG analysis	45
4.5.4 XPS analysis	46
4.5.5 UV-vis DRS analysis	48
4.5.6 PL analysis	49
4.6 Formation mechanism of catalysts prepared by sugarcane bagasse.....	50
4.7 Conclusions.....	51
Chapter 5 Direct synthesis of Pd doped perovskite with the mediation of sugarcane bagasse	52
5.1 Introduction.....	52
5.2 Sample preparation	52
5.3 Evolution of catalyst performance	53
5.3.1 Effect of the added amount of Pd	53
5.3.2 Effect of the calcination temperature	54
5.3.3 Effect of the complexing agents	56
5.3.4 Hydrogen evolution of Pd- LaCoO ₃	57
5.4 Characterization of catalysts	58
5.4.1 XRD analysis	58
5.4.2 XPS analysis	62
5.4.3 SEM and EDS analysis	66
5.4.4 UV-vis DRS analysis	68
5.4.5 PL analysis	69
5.5 Conclusions.....	70
Chapter 6 Conclusions and Suggestions	71
6.1 Conclusions.....	71

6.2 Suggestions	72
References	73
Publications and honor	81
Acknowledgments	82

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

当前,能源短缺和环境污染问题严峻。日益消耗的化石燃料和各种工业生产、日常生活产生的废弃物对人类未来的生存和发展构成潜在隐患。开发利用绿色可再生能源势在必行。

太阳能^[1]是现今世界上可开发利用的最大能源。半导体材料可利用太阳能,作为能量载体,驱动水分解制备清洁能源氢气吸引了众多科研关注。氢气燃烧热值高,效率好,而且产物无污染。以水为原料,在半导体的催化作用下利用太阳能制备氢气,氢气的燃烧产物仍然为水,实现了可持续的良性循环,是解决能源危机和环境污染问题的有效手段。半导体光催化分解水制氢实现了光能到化学能的转变,反应条件温和、没有二次污染。目前研究较多的简单的半导体光催化材料包括 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 Cu_2O 和硫化物,如 ZnS 、 CdS 、 CuS 等。自 20 世纪 70 年代 Fujishima 等发现 TiO_2 单晶电极可以实现光催化分解水以来, TiO_2 光催化剂更是被广泛研究^[2]。 TiO_2 虽然具有无毒无臭,稳定性好等优良的物理化学性能,但和众多简单半导体光催化剂一样,禁带宽度较宽,只能响应紫外光,对太阳光的利用率低。因此,开发新型半导体材料,制备可见光响应的光催化剂,并通过掺杂改性等手段拓宽半导体材料的光吸收范围,有效抑制光生电子-空穴对的复合,提高材料光催化分解水制氢效率,是实现大规模工业化生产清洁能源的必经途径。

另外,生物质在材料合成改性方面作用独特。作为一种绿色资源,在地球上广泛分布,其总量丰富、可再生、廉价易得。利用生物质制备功能材料,不仅减少化学试剂的使用,降低材料的生产成本,且有望与材料相互作用影响其性能,同时有利于进一步开发利用废弃生物质,减少随意丢弃废弃生物质带来的环境污染。

1.2 钙钛矿型复合氧化物的研究现状

1.2.1 钙钛矿型复合氧化物

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