

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 19220051301784

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

微生物络合法制备C掺杂钙钛矿及其光催化  
还原二氧化碳的研究

The Study on the Preparation of C Doped Perovskite  
by the Microorganism Chelate Method and  
Photoreduction of Carbon Dioxide

唐 勇

指导老师姓名: 贾立山 副教授

专 业 名 称: 工业催化

论文提交日期: 2008 年 7 月

论文答辩日期: 2008 年 7 月

学位授予日期: 2008 年

答辩委员会主席:\_\_\_\_\_

评 阅 人:\_\_\_\_\_

2008 年 7 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

## 目 录

中文摘要	I
英文摘要	II
第一章 绪 论	1
1.1 CO <sub>2</sub> 的危害及固定	1
1.2 半导体光催化还原的原理	2
1.3 半导体光催化剂的改性方法	3
1.3.1 半导体修饰	3
1.3.2 染料敏化	4
1.3.3 金属沉积	4
1.3.4 金属掺杂	4
1.3.5 非金属的掺杂	5
1.4 钙钛矿的结构和应用	5
1.5 钙钛矿改性方法的研究	7
1.5.1 A,B 位元素的选择	7
1.5.2 A 位或者 B 位的金属取代	7
1.5.3 制备方法的改进	8
1.5.4 非金属掺杂	8
1.6 钙钛矿的光催化研究进展	9
1.7 光催化还原 CO <sub>2</sub> 的研究进展	9
1.8 本课题的研究目的和设想	10
第二章 实 验	12
2.1 化学试剂	12
2.2 实验设备	12
2.2.1 主要操作设备	12
2.2.2 表征仪器	13
2.3 光催化剂的制备	13
2.3.1 钙钛矿的制备	13

2.3.2 Pt-LaCoO <sub>3</sub> 催化剂的制备 .....	14
2.3.3 地衣芽孢杆菌的预处理.....	14
2.3.4 不同 C 掺杂量的催化剂 C-LaCoO <sub>3</sub> 的制备 .....	14
2.3.5 微生物络合掺杂 C-LaBO <sub>3</sub> (B=Co,Fe,Ni)的制备 .....	15
2.3.6 催化剂 C-LaCo <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 的制备 .....	15
<b>2.4 光催化还原实验 .....</b>	<b>15</b>
<b>第三章 钙钛矿 LaCoO<sub>3</sub> 催化活性的研究 .....</b>	<b>17</b>
3.1 反应时间的影响 .....	17
3.2 催化剂用量的影响 .....	18
3.3 光源的影响 .....	19
3.4 空穴捕获剂的影响 .....	20
3.5 反应气氛的影响 .....	21
3.6 本章小结 .....	22
<b>第四章 Pt 沉积对 LaCoO<sub>3</sub> 光催化还原二氧化碳活性的影响 .....</b>	<b>23</b>
4.1 结果与讨论 .....	23
4.1.1 XRD 分析 .....	23
4.1.2 XPS 分析 .....	24
4.1.3 SEM 分析 .....	26
4.1.4 光催化活性评价 .....	28
4.2 本章小结 .....	29
<b>第五章 微生物络合掺杂制备 C-LaBO<sub>3</sub> (B=Co, Fe, Ni) 的研究 .....</b>	<b>30</b>
5.1 不同掺杂量的催化剂 C-LaCoO <sub>3</sub> 的表征与分析 .....	30
5.1.1 XRD 分析 .....	30
5.1.2 IR 分析 .....	34
5.1.3 UV - vis DRS 分析 .....	35
5.1.4 XPS 分析 .....	36
5.1.5 TG-DTG 分析 .....	37
5.1.6 光催化活性评价 .....	38

<b>5.2 微生物络合制备 C-LaBO<sub>3</sub> (B=Fe, Co, Ni) 的表征和评价</b> .....	<b>40</b>
5.2.1 XRD 分析 .....	40
5.2.2 UV-vis DRS 分析 .....	41
5.2.3 EDS 分析 .....	43
5.2.4 XPS 分析 .....	43
5.2.5 光催化活性评价 .....	45
<b>5.3 本章小结</b> .....	<b>46</b>
<b>第六章 微生物络合双掺杂制备钙钛矿催化活性的研究</b> .....	<b>48</b>
<b>6.1 微生物络合法制备 C-LaCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 的表征和评价</b> .....	<b>48</b>
6.1.1 XRD 分析 .....	48
6.1.2 UV - vis DRS 分析 .....	51
6.1.3 EDS 分析 .....	52
6.1.4 XPS 分析 .....	53
6.1.5 光催化活性评价 .....	54
<b>6.2 微生物络合法制备 C-LaCo<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 的表征和评价</b> .....	<b>56</b>
6.2.1 XRD 分析 .....	56
6.2.2 EDS 分析 .....	58
6.2.3 UV - vis DRS 分析 .....	58
6.2.4 XPS 分析 .....	60
6.2.5 光催化活性评价 .....	62
<b>6.3 微生物络合法制备 C-La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> 的表征和评价</b> .....	<b>63</b>
6.3.1 XRD 分析 .....	63
6.3.2 EDS 分析 .....	65
6.3.3 UV - vis DRS 分析 .....	65
6.3.4 XPS 分析 .....	67
6.3.5 光催化活性评价 .....	69
<b>6.4 本章小结</b> .....	<b>70</b>
<b>结论</b> .....	<b>71</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>71</b>

致谢..... 83

附录..... 84

厦门大学博硕士论文摘要库

---

## Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>II</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 The harm and fixation of carbon dioxide</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 The mechanism of photoreduction</b> .....	<b>2</b>
<b>1.3 The modified methods of photocatalyst</b> .....	<b>3</b>
1.3.1 Band gap modified.....	3
1.3.2 Dye Sensitized .....	4
1.3.3 Metal deposited.....	4
1.3.4 Metal doped .....	4
1.3.5 Nonmetal doped.....	5
<b>1.4 The structure and application of perovskite</b> .....	<b>5</b>
<b>1.5 The research of perovskite modified</b> .....	<b>7</b>
1.5.1 The choose element of A site, B site .....	7
1.5.2 The metal substituted of A site or B site .....	7
1.5.3 The improvement of prepared method.....	8
1.5.4 Nonmetal doped.....	8
<b>1.6. The photocatalyst research progress of perovskite</b> .....	<b>9</b>
<b>1.7 The research process of photoreduction of carbon dioxide</b> .....	<b>9</b>
<b>1.8 The objectives and plans of this thesis</b> .....	<b>10</b>
<b>Chapter 2 Experiment</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1 Reagents</b> .....	<b>12</b>
<b>2.2 Experimental instruments</b> .....	<b>12</b>
2.2.1 Operational equipments .....	12
2.2.2 Characterized instruments.....	13
<b>2.3 The preparation of photocatalysts</b> .....	<b>13</b>
2.3.1 The preparation of perovskite.....	13



2.3.2 The preparation of Pt-LaCoO <sub>3</sub> .....	14
2.3.3 The predisposition of bacillus licheniformis.....	14
2.3.4 The preparation of C-LaCoO <sub>3</sub> photocatalysts.....	14
2.3.5 The preparation of C-LaBO <sub>3</sub> (B=Fe,Co,Ni) .....	15
2.3.6 The preparation of C-LaCo <sub>1-x</sub> B <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	15
<b>2.4 The photoreduction experiment.....</b>	<b>15</b>
<b>Chapter 3 The research of photoactivity with LaCoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>17</b>
3.1 The influence of reaction time.....	17
3.2 The influence of catalyst quantity.....	18
3.3 The influence of lamp-house.....	19
3.4 The influence of hole scavenger.....	20
3.5 The influence of reaction atmosphere.....	21
3.6 Summary.....	22
<b>Chapter 4 Effect of platinum deposition on photocatalytic activity of LaCoO<sub>3</sub> for reduction of carbon dioxide .....</b>	<b>23</b>
<b>4.1 Result and discussion.....</b>	<b>23</b>
4.1.1 XRD analysis .....	23
4.1.2 XPS analysis .....	24
4.1.3 SEM analysis .....	26
4.1.4 Evaluation of the photocatalytic activity .....	28
<b>4.2 Summary.....</b>	<b>29</b>
<b>Chapter 5 The study on the preparation of C-LaBO<sub>3</sub> (B=Fe, Co, Ni) by the Microbes Complex Method.....</b>	<b>30</b>
<b>5.1 The characterisation and analysis of C-LaCoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>30</b>
5.1.1 XRD analysis .....	30
5.1.2 IR analysis.....	34
5.1.3 UV-vis DRS analysis .....	35
5.1.4 XPS analysis .....	36

---

5.1.5 TG-DTG analysis.....	37
5.1.6 Evaluation of the photocatalytic activity .....	38
<b>5.2 The characterisation and analysis of C-LaBO<sub>3</sub> (B=Fe, Co, Ni) .....</b>	<b>40</b>
5.2.1 XRD analysis .....	40
5.2.2 UV-vis DRS analysis .....	41
5.2.3 EDS analysis .....	43
5.2.4 XPS analysis .....	43
5.2.5 Evaluation of the photocatalytic activity .....	45
<b>5.3 Summary.....</b>	<b>46</b>
<b>Chapter 6 The study on the doped double elements of LaCo<sub>3</sub> by the Microbes Complex Method.....</b>	<b>48</b>
<b>6.1 The characterisation and analysis of C-LaCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>48</b>
6.1.1 XRD analysis .....	48
6.1.2 UV-vis DRS analysis .....	51
6.1.3 EDS analysis .....	52
6.1.4 XPS analysis .....	53
6.1.5 Evaluation of the photocatalytic activity .....	54
<b>6.2 The characterisation and analysis of C-LaCo<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>56</b>
6.2.1 XRD analysis .....	56
6.2.2 EDS analysis .....	58
6.2.3 UV-vis DRS analysis .....	58
6.2.4 XPS analysis .....	60
6.2.5 Evaluation of the photocatalytic activity .....	62
<b>6.3 The characterisation and analysis of C-La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>63</b>
6.3.1 XRD analysis .....	63
6.3.2 EDS analysis .....	65
6.3.3 UV-vis DRS analysis .....	65
6.3.4 XPS analysis .....	67
6.3.5 Evaluation of the photocatalytic activity .....	69

<b>6.4 Summary</b> .....	<b>70</b>
<b>Conclusion</b> .....	<b>71</b>
<b>References</b> .....	<b>71</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>83</b>
<b>Appendix</b> .....	<b>84</b>

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

CO<sub>2</sub>作为一种主要的温室气体,对其进行化学固定有很重要的研究价值。光催化反应由于其对太阳能的有效利用,可以在常温常压下反应等优点已经逐渐引起了人们的重视。钙钛矿光催化剂具有可见光的活性,在光催化反应中有了很多的应用。本文以改性钙钛矿型化合物 LaBO<sub>3</sub> (B=Fe, Co, Ni) 为光催化剂,对光催化还原二氧化碳反应进行了系统研究。考察了负载 Pt, A, B 掺杂和微生物法碳掺杂等改性方法对催化剂性能的影响,借助 XRD, XPS, SEM, DRS 和 IR 等表征手段对催化剂进行表征。主要研究结果如下:

1. 利用光还原铂负载对钙钛矿 LaCoO<sub>3</sub> 进行改性,可以有效的减少光生电子与空穴的复合提高光催化性能,通过对光沉积铂过程研究表明,加入空穴捕获剂,可以提高铂的还原效率,有利于在催化剂表面形成铂的团簇结构,从而提高催化剂光催化还原二氧化碳的活性。
2. 由于微生物地衣芽孢杆菌 (R08) 含有大量的羧基和氨基等络合还原性基团,利用 R08 部分取代柠檬酸作为络合掺杂剂,制备了掺碳钙钛矿型 C-LaBO<sub>3</sub> (B=Fe, Co, Ni) 光催化剂。碳的掺杂利于催化剂的吸收带边发生红移,表面氧缺陷量增加,但过量的掺杂会引起光生电子与空穴进一步复合,使催化剂的光催化活性降低。
3. 用柠檬酸络合法制备了 A 位掺杂 Sr, B 位分别掺杂 Fe 和 Cu 后 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>, LaCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 和 LaCo<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,用微生物络合掺杂 C 后制备了一系列催化剂 C-La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>, C-LaCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 和 C-LaCo<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub>。研究了不同的掺杂条件对催化剂晶体结构,吸收带边移动和 B 位 Co 离子的价态,以及掺杂前后催化剂活性的影响。研究表明,单独在 A 位掺杂 Sr, B 位掺杂 Fe 或 Cu,能够改善催化剂的活性,而在掺杂 C 后催化剂的活性进一步提高。

**关键词:** 光催化还原; 钙钛矿; 二氧化碳

## Abstract

Carbon dioxide is the main greenhouse gas, it is very important to translate it into organic substance. Photocatalytic reaction can use solar energy effectively and react in the ambient temperature and pressure. So more and more attention is given to the photocatalytic reaction. Perovskite has the photoactivity under visible light, and is applied in many photoreactions. The paper used perovskite  $\text{LaBO}_3$  (B=Fe, Co, Ni) as the photocatalysts. Doped Pt, substituted Sr in A site and substituted Fe or Cu in B site were used to change the photocatalytic activity, the absorption and complication ability of bacillus licheniformis were utilized to doped C on the photocatalyst. The photocatalysts were characterized by XRD, EDS, UV-vis DRS and XPS, the photocatalytic activity was investigated for reduction of carbon dioxide. The results are that:

1. The Pt- $\text{LaCoO}_3$  photocatalysts with Pt loading were prepared by the photodeposition method on different conditions. The results indicated that the Pt,  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  and  $\text{PtO}_2$  species deposited on the surface of  $\text{Pt-LaCoO}_3$ , the hole scavenger can enhance the reductive degree of chloroplatinic acid and the decentralization of platinum, and the relationship of the reduction of chloroplatinic acid and the electron potential energy on conduction band and the redox potential of  $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$  were discussed. The change of the photocatalytic activity for reduction of carbon dioxide was researched, proving that Pt species can prevent the combination of  $e^-$  and  $h^+$  and enhance the photoactivity.
2. Because bacillus licheniformis contains much carboxyl and amidocyanogen groups, C doped perovskite  $\text{LaCoO}_3$  photocatalysts were prepared by the microbes complex method with bacillus licheniformis, and the optimization quantity of doped C was decided. The photocatalytic activity for reduction of carbon dioxide and the structure of the photocatalyst were investigated. The results showed that the doped could diminish the band-gap energy which leads to evident redshift in absorb edge and the

oxygen vacancy increasing. So the photoactivity increased and the catalyst C doped  $\text{LaCoO}_3$  exhibited obviously higher photocatalytic activity under visible light. But overdoping of C could make the electron and the hole recombining, so the photoactivity decreased.

3. The photocatalysts  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ,  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , C- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , C- $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  and C- $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  were prepared. The photocatalytic activity for reduction of carbon dioxide and the structure of the photocatalyst were investigated. The results showed that substituted Sr in A site, substituted Fe or Cu in B site could decrease the band-gap energy, which leads to evident redshift in absorb edge and the oxygen vacancy increasing. The doped C can make the band energy smaller and the oxygen vacancy increasing, so the photoactivity increased and the catalyst C doped  $\text{LaCoO}_3$  exhibited obviously higher photocatalytic activity under visible light.

**Keywords:** photocatalytic reduction; perovskite; carbon dioxide

## 第一章 绪论

### 1.1 CO<sub>2</sub>的危害及固定

二氧化碳是一种引起温室效应的主要气体,二氧化碳的增多是扰乱了地球环境中的碳循环、水循环乃至整个生态系统的平衡,引起气温升高,海面上升,使一些岛国受到严重威胁,还会引起气候反常。由于气温和海面升高,水循环以及生态平衡受到破坏,以致造成许多历年罕见的自然灾害,如干旱、洪水、以及土地沙漠化和石化等。我国是受气候系统变化影响严重的国家之一,升温以及降水量变化很可能会危及粮食供给这一国家基本发展目标,而中国的CO<sub>2</sub>排放量已居世界第二,预计中国的碳排放量到2015年将达到17.8亿吨。由上所述可以看出,减少CO<sub>2</sub>的排放,开展化学固定和利用CO<sub>2</sub>的研究是对人类有着重大意义的课题。

CO<sub>2</sub>由于惰性大,使其化学固定和转化受到限制,不易活化。很多研究集中在CO<sub>2</sub>加氢活化,合成了甲醇,烃类和二甲醚等<sup>[1-3]</sup>,二氧化碳加氢的研究在上世纪初就开始了,催化剂大多是在CO+H<sub>2</sub>制甲醇催化剂的基础上加以改进得到的,典型的催化剂是Cu-Zn-Al系列催化剂<sup>[4-6]</sup>, Yang等<sup>[7]</sup>用Cu-Zn/ZrO<sub>2</sub>为催化剂,  $P = 5.0 \text{ Mpa}$ ,  $\text{GHSV} = 4000 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO}_2 \text{ (molar)} = 3:1$ , 合成了甲醇, CO<sub>2</sub> 转化率为26.41%, CH<sub>3</sub>OH 选择性为60.45%。Melían等<sup>[8]</sup>研究表明, Pd负载到Cu-ZnO(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)有利于甲醇时空产率的增加。CO<sub>2</sub>甲烷化反应多是以负载的过渡金属为催化剂,如Fe、Ni、Co等附着在SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或MgO上可作CO<sub>2</sub>甲烷化反应的催化剂,黄仲涛等<sup>[9]</sup>研究了焙烧温度对Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化CO<sub>2</sub>甲烷化活性的影响,表明低温有利于催化剂活性的提高;适当的Ni负载量十分重要,过大或过小都将使活性下降, Ni的最佳负载量在15%左右。Li等<sup>[10]</sup>采用溅射法制备的Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的CO<sub>2</sub>甲烷化活性明显高于传统浸渍法制备的催化剂,前者的转化频率比后者高出一个数量级。利用溅射法制备的Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂活性高的主要原因可能是Ru的分布更加均匀, Ru/TiO<sub>2</sub>也具有相同的规律<sup>[11]</sup>。

由上可以看出,以CO<sub>2</sub>为原料进行的合成目前所采用化学固定方法条件较为苛刻,且需要消耗清洁能源H<sub>2</sub>,而光催化由于其可在常温常压下反应,不需要还

原性气体，无毒，无污染等优点，已经逐渐引起人们的重视。

## 1.2 半导体光催化还原的原理

常规的化学法固定二氧化碳具有高能耗，反应需在高温高压下反应等缺点，而光催化还原二氧化碳可以利用太阳能，在常温常压下就可以进行反应等优点，现在已经逐渐应用。以 $\text{TiO}_2$ 为例，说明光催化还原二氧化碳的原理。

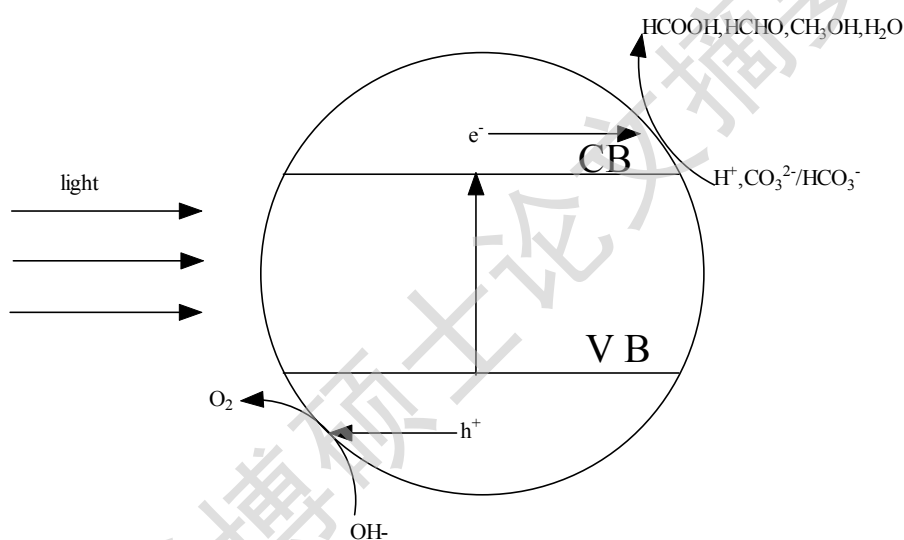


图1-1  $\text{TiO}_2$ 光催化还原二氧化碳的原理

Fig.1-1 The mechanism of carbon dioxide photocatalysis reduction with  $\text{TiO}_2$

当受到波长小于385 nm的光照射后，纳米二氧化钛价带中的电子会被激发到导带上，形成高活性电子-空穴对。电子和空穴被激发后，存在俘获和复合两个相互竞争的过程。光致空穴具有很强的氧化性，可以氧化降解吸附在催化剂表面的分子，光致电子具有很强的还原性，能使半导体表面的电子受体被还原，这两个过程均为光激活过程。同时迁移过程中光致电子和空穴存在复合的可能，此为去激活过程。由于带隙的存在，电子-空穴对的寿命可达纳秒级，因此电子和空穴需在极短的时间内与吸附在催化剂表面的反应物结合反应。由图1-1中可以看



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库