

学校编码: 10384
学号: 20720111150106

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦门大学

硕士 学位 论文

形貌可控铜基, 钴基氧化物的合成及其
催化性能研究

Synthesis of morphology-controlled Cu-, Co-based oxides
and study on their catalytic properties

张 燕

指导教师姓名: 岳光辉 副教授

专业名称: 材料工程

论文提交日期: 2014 年 月

论文答辩时间: 2014 年 月

学位授予日期: 2014 年 月

2014 年 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

摘要

半导体光催化氧化法是一种新型污水处理技术，具有高效环保、绿色无害、无二次污染及净化彻底等传统工艺无可比拟的优势，且其利用太阳光照来降解有机物，不会消耗其它形式的能量。这些优点赋予光催化广阔而明朗的应用前景，目前已经成为国际上最受青睐的研究领域之一。

氧化亚铜（Cu₂O）因其特殊的晶体结构和优良的光电性能引起了人们的广泛关注，在半导体光催化技术的发展中发挥出巨大潜能。尤其纳米尺度的 Cu₂O，因其光催化降解水体中有机污染物的效率甚为可观，得到了这一领域的研究人员的青睐。

本文以乙酸铜为前驱体，维生素 C（抗坏血酸）为还原剂，采用温和的化学沉淀法来制备纳米 Cu₂O 粒子。通过改变反应温度、表面活性剂用量、调节水醇体积比等手段，实现了产物形貌的调控，合成出立方体、截棱立方体、不规则多面体、表面粗糙和表面光滑蛋黄壳结构的 Cu₂O 粒子，且产物纯度高，结晶性能良好。在此基础上，以甲基橙作有机指示剂，采用控制变量的方法，研究了自制样品的光催化活性，得到 Cu₂O 降解甲基橙的最佳条件为：体系的 pH 值为 8.0，光生电子俘获剂 H₂O₂ 的用量为 1.2 %，催化剂的浓度为 1.2 g/L，此时表面光滑蛋黄壳结构的 Cu₂O 具有最高的催化效率，经过 120 min 的反应后，脱色率高达 97.66 %，近乎实现了对甲基橙完全降解的目的。而在相同条件下，立方体、截棱立方体、不规则多面体、表面粗糙蛋黄壳结构的 Cu₂O 的催化效率则相对较低，分别为 84.03 %、86.34 %、89.92 % 和 96.9 %。

最后，催化剂循环使用性能测试显示，自制样品在重复七次催化实验后脱色率仍然保持在 85 % 以上，说明其具有较为稳定的活性和良好的回收利用率。催化剂的普适性研究表明，Cu₂O 只对阴离子染料（如甲基橙、刚果红、酸性品红）具有理想的降解效果，但对诸如亚甲基蓝这种阳离子染料的催化效率不高。为此我们尝试制备了一种钴基氧化物负载阳极氧化铝（AAO）的复合催化剂，即 Co₃O₄/AAO。结果表明，经过 140 min 的反应后，该复合物对亚甲基蓝的降解效率达到了 97.79 %，而均相 Co₃O₄ 只有 74.23 %，表明该复合物具有协同催化效应。这一结果为处理污水中的阳离子有机染料提供了另外一条新颖的思路和方法。

关键词：光催化；氧化亚铜；化学沉淀法；形貌控制；Co₃O₄/AAO 复合物

Abstract

Semiconductor photocatalytic oxidation, which uses solar power as energy source without consuming any other forms of energy, is a new-fangled technology of treating waste water. It possesses many incomparable advantages over traditional methods, such as high efficient, green, environmental-friendly and so on. Besides, it can thoroughly purify the organic matters without bringing in any secondary pollution. Based on these virtues, a promising application prospect is owned by the technique of photocatalytic oxidation and it has become one of the most active research fields.

Cuprous oxide (Cu_2O) has attracted much attention because of its unique crystal structure and excellent photoelectric performance. It has exerted enormous potentials in the developing process of photocatalytic technology, especially nano-sized Cu_2O . Its high efficiency of photocatalytic degradation of organic pollutants therefore wins the favor of researchers in this field.

In this paper, we select copper acetate and ascorbic acid as precursor and reducing agent respectively to prepare nano-sized Cu_2O , using a gentle method of chemical precipitation. The morphology of products can be well controlled by means of changing reaction temperature, adding surfactants and regulating the volume ratio of water and alcohol. Thus, high purity and crystalline of Cu_2O particles with different morphologies like cube, edge-truncated cube, and irregular polyhedron, rough and smooth surface of yolk-shelled structure were gained successfully. On this basis, we chose methyl orange (MO) as organic indicator to explore the photocatalytic activity of homemade sample through the way of controlling variables, finding that the best conditions of degrading MO were as following: adjusting the pH value of reaction system to 8.0 and adding 1.2 % of H_2O_2 , as well as controlling the concentration of catalyst at 1.2 g/L.

Under such condition, Cu_2O with smooth surface of yolk-shelled structure had the highest decolorization ratio, which reached as high as 97.66 % after 120 min's reaction, almost reaching the target of thoroughly degrading MO. But under the same conditions,

that of Cu₂O with the morphology of cube, edge-truncated cube, irregular polyhedron, rough surface of yolk-shelled structure were 84.03 %, 86.34 %, 89.92 % and 96.9 %, respectively.

Finally, tests on catalyst after 7-recycle catalytic experiments showed the homemade sample still possessed a high decolorization ratio above 85 %, declaring that the prepared Cu₂O has stable activity and good recycling utilization. Study on the universality of the catalyst showed Cu₂O just had ideal photocatalytic effect on degrading anionic dyes, such as methyl orange, congo red, acid fuchsin, while an expected catalytic efficiency was hard to obtain when degrading cationic dye, such as methylene blue. Hence, another heterogeneous Co₃O₄/AAO composite nanocatalyst was prepared by loading anodic aluminum oxide (AAO) to cobalt-based oxide, attempting to degrade cationic dye.

The result showed that after 140 min's reaction, the degradation ratio of this compound on degrading methylene blue reached 97.79 %, while that of homogeneous Co₃O₄ was only 74.23 %, showing this compound had a synergistic catalytic effect, which provides another novel strategy to deal with cationic organic dyes in sewage.

Key Words: photocatalysis, cuprous oxide, chemical precipitation method, morphology control, Co₃O₄/AAO composite

目录

摘要	I
Abstract	II
第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 有机污染物处理技术	1
1.3 光催化发展历程概述	2
1.4 光催化氧化机理	3
1.5 光催化反应影响因素	5
1.5.1 光照强度	5
1.5.2 pH 值	5
1.5.3 反应温度	5
1.5.4 外加添加剂	6
1.5.5 光催化剂的浓度及性质	6
1.6 氧化亚铜的性质、应用及其液相合成法概述	7
1.6.1 氧化亚铜的基本性质	7
1.6.2 氧化亚铜的应用	9
1.6.3 液相法合成氧化亚铜工艺概述	11
1.7 负载型 Co₃O₄ 基复合物概述	14
1.8 本论文的选题意义及主要研究内容	14
参考文献	16

第 2 章 形貌可控氧化亚铜的合成及表征	22
2.1 引言	22
2.2 实验所需试剂与仪器.....	22
2.3 产物表征手段.....	23
2.3.1 X 射线衍射物相分析.....	23
2.3.2 扫描电镜形貌分析.....	24
2.3.3 透射电镜形貌分析.....	24
2.3.4 光催化性能测试.....	24
2.4 氧化亚铜合成工艺.....	25
2.5 结果及讨论	25
2.5.1 反应温度对产物形貌的影响.....	25
2.5.2 表面活性剂用量对产物形貌的影响	27
2.5.3 分散剂配比对产物形貌的影响	31
2.6 本章小结	34
参考文献	36
第 3 章 氧化亚铜光催化性能研究	37
3.1 概述	37
3.2 氧化亚铜光降解甲基橙性能测试	38
3.2.1 氧化亚铜光催化降解甲基橙影响因素的探究	39
3.2.2 催化剂循环使用性能测试.....	49
3.2.3 氧化亚铜光催化剂的普适性探究	50
3.3 本章小结	53

参考文献	54
第 4 章 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AAO}$ 的合成及其催化降解 MB 性能研究	55
4.1 概述	55
4.2 实验部分	55
4.2.1 AAO 的制备	55
4.2.2 聚苯乙烯纳米微球的合成及单层 PS 模板的制备	56
4.2.3 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AAO}$ 复合催化剂的合成及表征	57
4.3 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AAO}$ 催化降解亚甲基蓝性能研究	60
4.4 本章小结	62
参考文献	63
第 5 章 结论	64

Contens

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Charpter 1 Introduction.....	1
1.1 Research background.....	1
1.2 Technology of treating organic pollutants	1
1.3 Overview on the development of photocatalysis	2
1.4 The mechanism of photocatalytic oxidation	3
1.5 Factors affecting the photocatalytic reaction.....	5
1.5.1 Light intensity	5
1.5.2 pH value	5
1.5.3 Reaction temperature	5
1.5.4 Extra additives.....	6
1.5.5 Nature and concentration of photocatalyst.....	6
1.6 Overview on the property, application and liquid-phase synthesis of cuprous oxide.....	7
1.6.1 Basic nature of cuprous oxide	7
1.6.2 Application of cuprous oxide	9
1.6.3 Summary on the process of liquid-phase synthesis of cuprous oxide.....	11
1.7 Synopsis on supported type of Co₃O₄ composite.....	14
1.8 Content and significance of this work.....	14

References	16
Charpter 2 Synthesis and characterization of morphology-controlled cuprous oxide	22
2.1 Introduction	22
2.2 List of materials and apparatus.....	22
2.3 Analytical methods.....	23
2.3.1 XRD measurement	23
2.3.2 SEM measurement	24
2.3.3 TEM measurement	24
2.3.4 Photocatalytic performance testing	24
2.4 Synthesis process of cuprous oxide	24
2.5 Results and discussions.....	25
2.5.1 The influence of temperature on the morphology of product	25
2.5.2 The influence of surfactant on the morphology of product.....	27
2.5.2 The influence of dispersants' ratio on the morphology of product.....	30
2.6 Brief summaries of this chapter.....	34
References	35
Chapter 3 Study on the photocatalytic performance of Cu₂O	36
3.1 Introduction	36
3.2 The Cu₂O performance of photodegrading MO	36

3.2.1 Factors affecting Cu ₂ O photocatalytic degradation of MO.....	37
3.2.2 Testing on the performance of recycling use of catalyst.....	47
3.2.3 Study on the universality of Cu ₂ O photocatalyst	49
3.3 Brief summaries of this chapter.....	51
References	52
Chapter 4 synthesis of Co₃O₄/AAO and its catalytic degradation of MB	
4.1 Introduction	53
4.2 Experiment section.....	53
4.2.1 Preperation of AAO	53
4.2.2 Preperation of polystyrene microspheres and monolayer PS template	54
4.2.3 synthesis and characterization of Co ₃ O ₄ /AAO heterogeneous catalyst	55
4.3 The Co₃O₄/AAO catalytic property of degrading MB	58
4.4 Brief summaries of this chapter.....	60
References	61
Chapter 5 Conclusions	
	62

第1章 绪论

1.1 研究背景

众所周知，水是地球上所有生命赖以生存的基础，在生命演化中起到了至关重要的作用。当今世界，随着人口的快速增长，人类对水资源的需求量日臻加大，但其生产活动却带来了一系列对水体极为有害的污染，使得大量杂质和污染物不断流入自然界，给人与自然的可持续发展埋下了不容忽视的隐患，尤以对水资源的污染和破坏更为严重。根据杂质成分的不同，可将这些污染分为生物性、物理性和化学性污染，其中较为常见的是化学性污染当中的有机物污染，主要由于化肥、农药、印染、纺织行业排放的有色废水^[1]及有机化学物等造成。

有机物污染因其具有一定的生物积累性和致癌、致畸、致突变的“三致”危害而成为人类健康的隐型杀手。因此，要想实现人类生存的可持续发展，寻找合适及有效的方案，采取对环境友好的策略和技术，消除水体当中的污染，成为全人类面临的亟待解决的问题。

1.2 有机污染物处理技术

目前人们已经应用多种物理或化学方法，如重力沉降、格栅和筛网过滤、化学沉淀及分离、中和法、混凝法等，来处理水体当中的污染。然而传统的水污染处理技术和工艺只对水体当中的悬浮杂质、胶态物、细菌和微生物有效，对大量溶解性的有机污染物的处理却收效甚微，甚或无能为力^[2]。当下较常使用的处理有机污染物的方法有电凝法^[3]、活性炭吸附法^[4]、萃取法^[5]、生物处理法及超声降解^[6]等。

但是，应用高压脉冲电凝技术处理污水时，须经常更换电极，对溶液的导电率要求较高，亦消耗大量电能。活性炭虽然吸附能力强，但用其处理废水时经济成本高，且容易达到吸附饱和，如果不进行再生回收，会对环境造成污染，且大部分极性短链含氧有机物不能通过该方法有效地去除。萃取法比较费时，不便于自动操作，使用中

会消耗大量萃取剂，给环境造成二次污染。生物法对工业浓度上浓度较低的污染物以及大部分没有回收价值的挥发性有机污染物（VOCs）有效，但处理周期长，设备占地面积广，对其他类型的有机物却难以根除^[7-8]。超声降解虽然是一种环境友好型的方法，但对某些有机污染物的降解效率较低，目前也只处于实验研究阶段，广泛应用于实际工业污水处理和实现产业化还有许多限制，诸如超声反应器的设计、提高降解效率及降低成本^[9]、减少能耗和优化工艺等问题急需解决。

因此，寻求一种高效彻底、绿色环保且经济实用的方法来处理污水中的有机污染物，成为科研学者致力于解决的一个热点课题^[10]，基于这些要求而发展起来的一项新工艺——光催化氧化法应运而生。

1.3 光催化发展历程概述

光催化氧化（Photocatalytic Oxidation）是近几十年来发展迅速的一项新技术，是高级氧化技术（Advanced Oxidation Processes, AOPs）中具有代表性的一种处理污染物的方法，是指在光的激发和光催化剂的催化作用下，在催化剂表面产生氧化性极强的活性羟基自由基（·OH），将吸附的大分子有机物氧化分解为CO₂、H₂O和其他小分子物质的过程。

1972年Fujishima和Honda在《Nature》上发表了一篇论文，指出在紫外光照的条件下可以在半导体TiO₂单晶电极表面上实现水的分解（这种现象被称为“本多·藤岛效应”），成为半导体光催化研究开始的标志之一，并激发了人们对光诱导氧化还原反应的极大兴趣，由此掀起了光催化分解水制氢，以缓解能源危机的热潮。1983年Ollis等人经过研究发现，敏化后的TiO₂体系可以实现对卤化有机物，如三氯乙烯（C₂HCl₃）、二氯甲烷（CH₂Cl₂）等的氧化分解，这一成果使人们清楚地认识到半导体催化剂具有氧化分解有机污染物的功能。之后Matthews, Barbeni和Okamoto相继用TiO₂作催化剂，分别降解氯苯（C₆H₅Cl）、氯代苯酚（ClC₆H₄OH）和苯酚（C₆H₅OH），证明半导体光催化的作用对象并非只限于脂肪族化合物，对芳环化合物也具有氧化分解作用^[11]。

自此，半导体光催化技术获得了深入的研究，同时在环保、卫生保健、有机合成、水污染处理等方面的应用迅速发展起来，成为最活跃的研究领域之一。如今光催化氧

化技术已发展成为一门新兴的化学边沿学科，大量研究成果证明，许多半导体材料均具有不同活性的光催化降解作用，污水中发现的数百种有机污染物都可用光催化氧化的方法进行彻底降解，而其机理也逐步被人们所理解。

1.4 光催化氧化机理

以纳米半导体材料为催化剂的光催化消除有机污染物是上个世纪八十年代中期发展起来的一种高级水处理技术，其优势是利用催化剂、光能和空气就能将污染物氧化分解，并最终矿化为对环境无污染的 H_2O 、 CO_2 和其它无机离子等。半导体材料之所以能作为催化剂，是因为其含有特殊的能带结构，通常情况下由一个充满电子并且能量较低的价带（Valence Band, VB）和一个高能空导带（Conduction Band, CB）构成，它们之间由禁带（Forbidden Band）分开。光催化反应的机理可用半导体的能带理论来解释，主要包括三个过程^[12]，如图 1.1 所示：

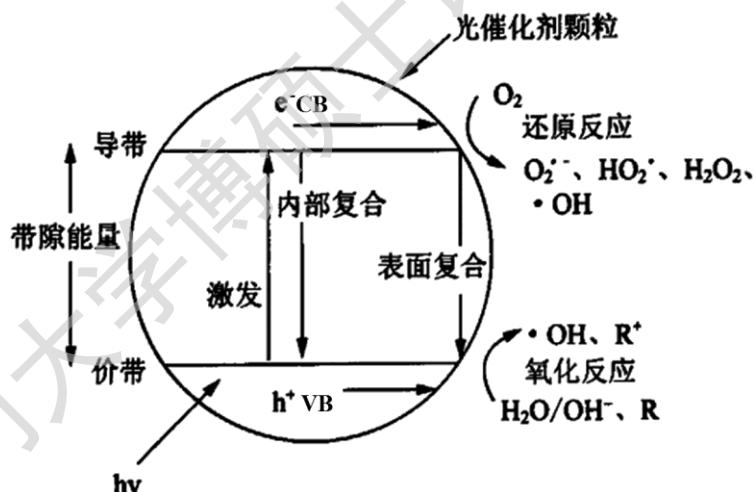


图 1.1 光催化降解污染物机理示意图

Figure 1.1 Mechanism diagram of photocatalytic degradation of pollutants

首先，当用能量大于或等于禁带宽度的光源照射半导体时，VB 上的电子受到激发，越过禁带进入到 CB 中，与此同时在 VB 上产生相应的空穴。随后，被激发的电子和空穴迁移到半导体光催化剂表面的不同位置，生成具有高度活性的电子/空穴对（electron/hole pair, h^+/e^- ）。最后，价带的光致空穴（ h^+ ）具有强氧化性，极易捕获电子，可将溶液中吸附于半导体颗粒表面的 OH^- 和 H_2O 分子氧化成羟基自由基

($\cdot\text{OH}$)，并且捕获溶剂中的电子或吸附于半导体表面上的物质，使原本不吸收入射光的物质被活化氧化；而导带光生电子(e^-)具有很好的还原性，能使吸附在半导体粒子表面的溶解氧俘获电子，产生超氧离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)， $\cdot\text{O}_2^-$ 进一步与 H^+ 等发生一系列反应，生成 HO_2^- 、 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 等^[13]。 $\cdot\text{OH}$ （氧化电位为2.80 eV）具有强氧化性，对作用物几乎没有选择性，而光生 e^- 和 h^+ 也会直接和水体当中的有机物反应^[14]，最终将污染物氧化分解为 CO_2 、 H_2O 及其它无机离子等无害物质。

氧化和还原反应发生在光激半导体催化剂的表面^[15]，由于迁移到表面的电子和空穴活性很大，一方面它们参与催化反应，另一方面又存在着内部复合和表面复合的现象。假如反应体系中没有合适的电子或空穴俘获剂，就会因为二者的快速复合，将输入的能量以热量或发射光的形式消耗掉。为了阻止这种不利于光催化反应高效进行的现象，通常采用复合催化剂的形式，即将具有良好导电性、较低过电势及较高催化性能的物质，如Pt、Pd、NiO、RuO₂等，负载到主体催化剂上，促使反应过程中产生更多的活性位点^[12]。与此同时，光生电子在负载上富集，光生空穴向主体催化剂的表面迁移，形成的微电池又可促进电子和空穴的分离，遏制它们的重新复合，从而提高光催化氧化分解的效率。负载型半导体光催化剂作用机理示意图如图1.2所示：

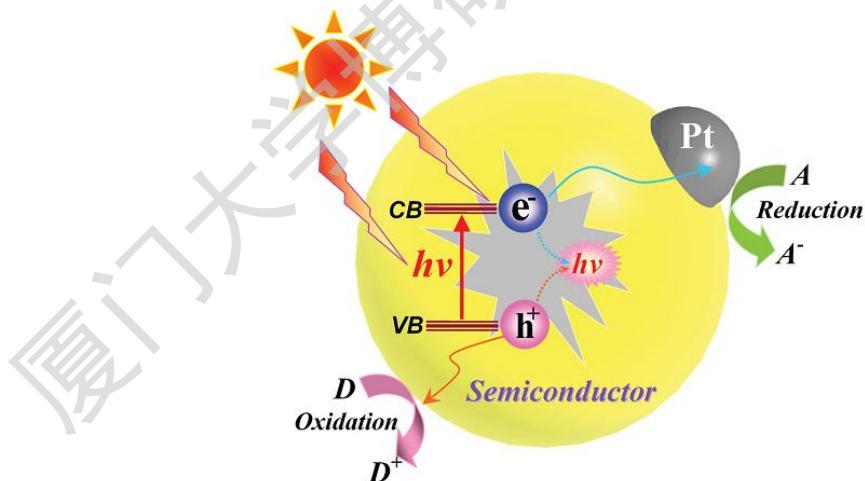


图1.2 负载型半导体光催化剂作用机理示意图

Figure 1.2 Mechanism diagram of loading type of semiconductor photocatalyst

在半导体光催化反应中，价带空穴具有良好的氧化性，与之相对的导带电子具有强还原性，二者可与催化剂表面吸附的 H_2O 、 O_2 等发生反应，分别生成氧化活性很大的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)，继而将各种有机物直接氧化

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全文摘要库