

TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{rGO}$ DƯỚI TÁC DỤNG CỦA ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN

Nguyễn Thị Anh Thu*, Nguyễn Lê Mỹ Linh, Hoàng Văn Đức

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Thị Anh Thu <nguyenanhthu1208@yahoo.com>
(Ngày nhận bài: 11-11-2019; Ngày chấp nhận đăng: 01-01-2020)

Tóm tắt. Trong bài báo này, vật liệu quang xúc tác $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{rGO}$ đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Các mẫu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hồng ngoại (FT-IR), năng lượng tán xạ tia X (EDX), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), UV-Vis rắn và đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ nitơ. Kết quả cho thấy graphen oxit với các nhóm chức chứa oxy đã được tổng hợp thành công từ graphit. Các hạt nano TiO_2 dạng anatata và Cu_2O đã được phân tán lên các tấm graphen oxit dạng khử (rGO). Diện tích bề mặt riêng của vật liệu giảm khi các hạt nano oxit phân tán lên các tấm rGO và năng lượng vùng cấm của vật liệu tổng hợp giảm so với năng lượng vùng cấm của TiO_2 . Vật liệu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{rGO}$ thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao trong phản ứng phân hủy rhodamin B dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến.

Từ khóa: graphen oxit, graphen oxit dạng khử, TiO_2 , xúc tác quang, rhodamin B

Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{rGO}$ under visible light

Nguyen Thi Anh Thu*, Nguyen Le My Linh, Hoang Van Duc

University of Education, Hue University, 34 Le Loi st., Hue, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Thi Anh Thu <nguyenanhthu1208@yahoo.com>
(Received: 11 November 2019; Accepted: 01 January 2020)

Abstract. In the present paper, the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{rGO}$ photocatalytic material was synthesized using the hydrothermal method. The obtained samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), transmission electron microscope (TEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis-DRS) and nitrogen adsorption/desorption measurements. The results show that graphene oxide (GO) with oxygen-containing groups was successfully synthesized from graphite. The nanosized TiO_2 in the anatase phase and nanosized Cu_2O were dispersed evenly over the reduced graphene oxide (rGO) sheets. The specific surface area of the material decreases as nano-oxide particles are incorporated into the rGO and the band-gap energy of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{rGO}$ sample decreases compared with that of TiO_2 . The $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{rGO}$ nanocomposite exhibits high photocatalytic activity in rhodamine B degradation reaction under visible light.

Keywords: graphene oxide, reduced graphene oxide, TiO₂, photocatalyst, rhodamine B

1 Mở đầu

Ngày nay, cùng với sự gia tăng các hoạt động công nghiệp là sự phát thải các chất thải nguy hại (chất hữu cơ, kim loại nặng, v.v.) vào môi trường, đặc biệt là môi trường nước. Nghiên cứu loại bỏ các hợp chất hữu cơ độc hại khỏi nguồn nước bị ô nhiễm để bảo vệ sức khỏe cộng đồng là một vấn đề quan trọng và cấp bách, thu hút sự chú ý của nhiều nhà khoa học. Xúc tác quang được xem là một phương pháp xử lý hiệu quả để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải vì quá trình này không tạo ra các chất ô nhiễm mới [1]. Như đã biết, TiO₂ được xem là một trong những chất xúc tác quang hứa hẹn nhất vì tính ổn định hóa học, không độc hại và chi phí thấp [2, 3]. Tuy nhiên, những nhược điểm như năng lượng vùng cấm khá lớn (3,2 eV), sự tái hợp nhanh giữa điện tử và lỗ trống quang sinh đã làm cho TiO₂ thể hiện hoạt tính kém trong vùng ánh sáng khả kiến [1]. Cho đến nay, nhiều phương pháp khác nhau đã được phát triển để nâng cao hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ trong vùng ánh sáng khả kiến như: pha tạp TiO₂ với kim loại, phi kim, ghép TiO₂ với chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm nhỏ hoặc phân tán lên vật liệu có diện tích bề mặt lớn (zeolit hoặc vật liệu có nguồn gốc cacbon) [1, 3]. Graphen oxit (GO) với cấu tạo gồm các tấm cacbon 2 chiều (cacbon lai hoá sp²) được xem là một vật liệu đầy hứa hẹn để tăng hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ nhờ các đặc tính cơ học, vật lý và hóa học nổi bật. Ngoài ra, GO còn có nhiều nhóm chức chứa oxy, làm cho nó dễ dàng tạo liên kết hydro hoặc liên kết van der Waals với TiO₂ [4]. Việc kết hợp GO vào TiO₂ sẽ ngăn chặn sự tái hợp giữa điện tử và lỗ trống quang sinh nên sẽ tăng được hiệu quả xúc tác quang của vật liệu biến tính [1]. Ngoài ra, Cu₂O là chất bán dẫn loại p với năng lượng vùng cấm nhỏ (2,0 eV), có

khả năng hấp thụ ánh sáng đáng kể trong vùng khả kiến. Do đó, việc kết hợp TiO₂ với Cu₂O cũng sẽ tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến của composit Cu₂O–TiO₂ [2].

Trong bài báo này, nanocomposit gồm titan đioxit, đồng (I) oxit và graphene oxit dạng khử được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trực tiếp sử dụng hỗn hợp 2 dung môi axit axetic và etylen glycol và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổng hợp đã được đánh giá qua sự phân hủy rhodamin B trong dung dịch nước.

2 Thực nghiệm

2.1 Tổng hợp vật liệu

Nghiên cứu này sử dụng phương pháp Hummers cải tiến để tổng hợp graphen oxit (GO) [5, 6]. Cho 1 g graphit (Merck), 0,5 g NaNO₃ (Guangdong) và 23 mL H₂SO₄ đặc (Sigma-Aldrich) vào cốc thủy tinh chịu nhiệt. Khuấy và làm lạnh hỗn hợp ở 5 °C trong 30 phút. Nâng nhiệt độ lên 15 °C, thêm từ từ từng lượng nhỏ 3 g KMnO₄ (Merck) và khuấy đều trong 2 giờ. Tiếp tục nâng nhiệt độ đến 40 °C và khuấy đều trong 1 giờ, sau đó thêm 46 mL H₂O và nâng nhiệt độ đến 98 °C. Sau khi nhiệt độ ổn định, thêm từ từ 7 mL H₂O₂ (Sigma-Aldrich) 30%, khuấy đều thêm 1 giờ. Để nguội tự nhiên. Rửa sản phẩm nhiều lần bằng dung dịch HCl 5% (Guangdong), rồi rửa bằng nước cất đến pH = 7. Tiến hành siêu âm sản phẩm thu được trong nước 1 giờ. Graphen oxit được thu lại bằng ly tâm và sấy ở 80 °C trong 12 giờ.

Sử dụng phương pháp thủy nhiệt dựa trên sự kết hợp các quy trình tham khảo ở các tài liệu [2, 7] để tổng hợp vật liệu Cu₂O/TiO₂/rGO. Cho 30 mg GO vào hỗn hợp gồm 40 mL axit axetic khan (HAc) và 30 mL etylen glycol (EG). Tiến hành siêu âm

trong 30 phút. Thêm từ từ 1 mL titan (IV) isopropoxit (TTIP) vào hỗn hợp và khuấy trong 30 phút. Chuyển hỗn hợp vào bình teflon và thủy nhiệt ở 120 °C trong 2 giờ, sau đó tiếp tục gia nhiệt đến 180 °C và giữ trong 6 giờ. Làm nguội bình, gạn phần chất lỏng ra khỏi bình, thêm 30 mL dung dịch chứa 0,0187 g đồng (II) axetat trong EG vào bình và gia nhiệt đến 160 °C, giữ trong 6 giờ. Để nguội bình, ly tâm, tách lấy chất rắn và sấy khô ở 70 °C thu được sản phẩm. Ký hiệu sản phẩm là CTrGO.

2.2 Đặc trưng vật liệu và đánh giá hoạt tính

Nhiều xạ XRD của mẫu được đo trên máy VNU-D8 Advance (Bruker, Germany), sử dụng nguồn bức xạ $\text{CuK}\alpha$ với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ trong khoảng 5–80°; phổ EDX đo trên máy SEM JED 2300; ảnh TEM đo trên máy JEOL JEM-2100F; phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến rắn (UV-Vis-DRS) đo trên máy Cary 5000 (Agilent); phổ hồng ngoại đo trên máy IR Prestige 21 và đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ đo trên thiết bị Micromeritics ASAP 2020.

Đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổng hợp qua phản ứng phân huỷ rhodamin B (RhB) trong dung dịch nước. Cho 100 mL dung dịch RhB (10 mg/L) vào cốc dung tích 250 mL, sau đó thêm 10 mg chất xúc tác vào dung dịch. Bịt kín cốc và khuấy trong bóng tối trong 2 giờ ở 30 °C để quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Sau đó, chiếu sáng hỗn hợp trong 3 giờ bằng đèn Xenon 250 W có kính lọc tia UV. Xác định nồng độ của RhB trước (C_i) và sau (C_f) khi chiếu sáng bằng phương pháp UV-Vis qua việc xây dựng đường chuẩn. Ghi phổ UV-Vis bằng máy Shimadzu 1240. Hiệu suất phân huỷ được tính bằng biểu thức (1).

$$H(\%) = \frac{(C_i - C_f) \cdot 100}{C_i} \quad (1)$$

trong đó, C_i và C_f là nồng độ RhB trước và sau khi chiếu sáng.

3 Kết quả và thảo luận

Kết quả đặc trưng bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của mẫu CTrGO tổng hợp trình bày ở Bảng 1 cho thấy thành phần chính của mẫu tổng hợp là C, O, Ti và Cu, ngoài ra còn có lẫn một lượng không đáng kể Al và Si (có thể là tạp chất). Hàm lượng Ti và Cu trong mẫu lần lượt là 47,41% và 1% về khối lượng. Sự phân tán của Ti cũng như Cu lên chất nền rGO là khá đồng đều với độ lệch chuẩn lần lượt là 1,24 và 0,12 (tính cho 4 điểm đo).

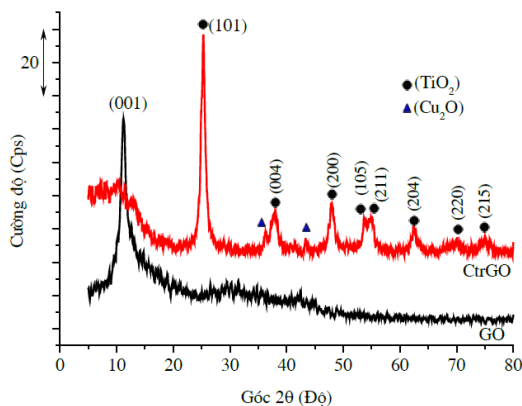
Thành phần pha của mẫu GO và mẫu CTrGO tổng hợp được đặc trưng bằng nhiễu xạ tia X. Kết quả ở Hình 1 cho thấy trên giản đồ XRD của GO xuất hiện một pic nhiễu xạ ở góc $2\theta = 11,2^\circ$, với khoảng cách $d = 0,78 \text{ nm}$ đặc trưng cho graphen oxit [8]. Trên giản đồ của mẫu CTrGO xuất hiện các pic ở các góc nhiễu xạ $2\theta = 25,21^\circ; 37,81^\circ; 48,01^\circ; 53,91^\circ; 55,11^\circ; 62,71^\circ; 70,51^\circ$ và $75,01^\circ$ tương ứng với các mặt phản xạ (101), (004), (200), (105), (211), (204), (220) và (215) đặc trưng cho TiO_2 dạng anatit (JCPDSNo.21-1272) [4]; các pic ở các góc nhiễu xạ $2\theta = 36,7^\circ$ và $42,4^\circ$ đặc trưng cho Cu_2O [7]. Bên cạnh đó, pic đặc trưng cho GO ở mẫu này có cường độ giảm, có thể là do một phần GO đã bị khử thành rGO. Kết quả này cũng tương đồng với kết quả của các tác giả Li và Zhang [2]. Theo Li và Zhang, TTIP thủy nhiệt ở 120 °C tạo ra dạng $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vô định hình và quá trình thủy nhiệt tiếp theo ở 180 °C sẽ chuyển TiO_2 vô định hình thành các hạt nano TiO_2 có cấu trúc tinh thể ổn định hơn. Theo Li và Ai [2, 8], quá trình khử thủy nhiệt bằng EG sẽ chuyển Cu(II) về Cu_2O và GO về rGO.

Bảng 1. Thành phần nguyên tố mẫu CTrGO

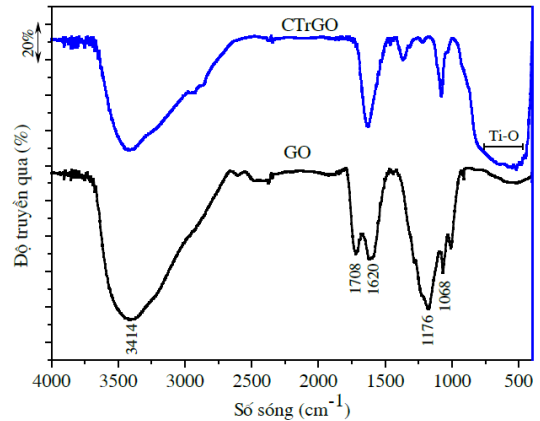
Nguyên tố	C	O	Ti	Cu	Al	Si
% Khối lượng	8,40	43,14	47,41	1,00	0,04	0,01
Độ lệch chuẩn (%) (N = 4)	0,52	1,17	1,24	0,12	0,02	0,01

Để đặc trưng cấu trúc bề mặt của vật liệu, phương pháp phổ hồng ngoại FTIR đã được sử dụng. Kết quả phổ FTIR từ Hình 2 cho thấy rằng, đối với graphen oxit, sự xuất hiện một pic rộng ở 3414 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết O-H trong nhóm hydroxyl hoặc của nước hấp phụ vật lý; pic ở 1708 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=O trong nhóm cacboxyl; pic ở 1620 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=C của lớp graphen; hai pic ở 1176 và 1068 cm^{-1} lần lượt được cho là dao động của liên kết C-O trong nhóm cacboxyl và alkoxy [9, 10]. Điều này chứng tỏ graphit đã được oxi hóa thành GO và phù hợp với kết quả XRD ở Hình 1. Trên phổ FTIR của mẫu CTrGO xuất hiện một dải hấp thụ rộng từ 450 đến 850 cm^{-1} được quy cho là dao động của liên kết Ti-O trong TiO_2 [9]. Ở đây, cũng có thể có sự đóng góp của liên kết Cu-O trong Cu_2O [10], nhưng sự đóng góp này là không lớn vì hàm lượng Cu khá thấp (Bảng 1). Ngoài ra, phổ FTIR của mẫu CTrGO cũng cho thấy sự tăng mạnh cường độ của pic ở số sóng 1620 cm^{-1} liên quan đến liên kết C=C của các lớp graphen. Như vậy, có thể khẳng định một phần GO đã bị khử thành rGO.

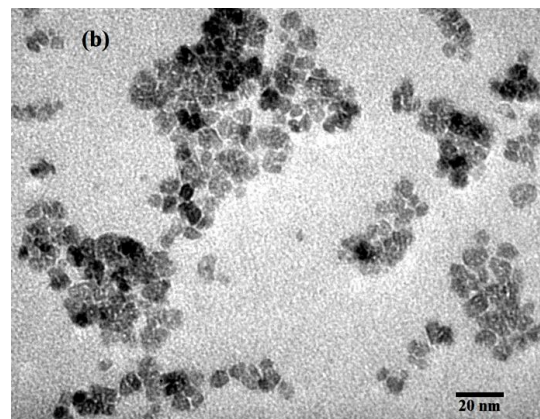
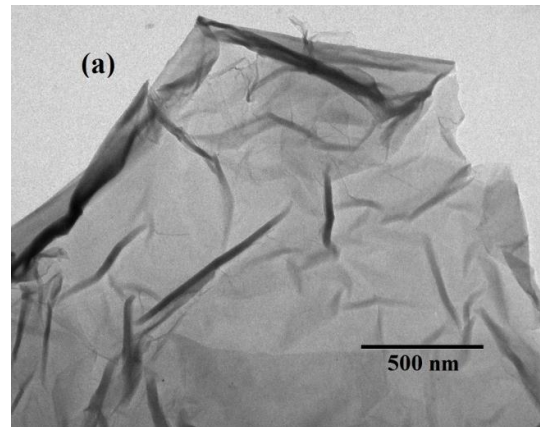
Ảnh TEM của mẫu GO trình bày ở Hình 3a cho thấy sự tồn tại của tấm GO mỏng với các nếp gấp trên bề mặt. Hình 3b chỉ rõ sự tồn tại của các hạt nano TiO_2 (có thể một phần Cu_2O) với kích thước khá đồng đều ($5\text{--}7\text{ nm}$) phân tán trên bề mặt của tấm rGO.



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu GO và CTrGO

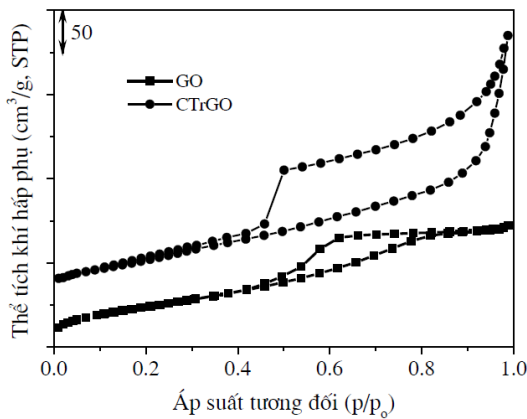


Hình 2. Phổ FTIR của các mẫu GO và CTrGO



Hình 3. Ảnh TEM của mẫu GO (a) và CTrGO (b)

Diện tích bề mặt của các mẫu GO và CTrGO được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ nito. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ của các mẫu đều thuộc loại IV theo phân loại IUPAC (Hình 4) [11]. Sự xuất hiện vòng trễ ở áp suất tương đối khá cao cho thấy các mao quản trung bình hình thành từ khoảng trống giữa các hạt. Diện tích bề mặt riêng của GO và CTrGO lần lượt là 260 và $180\text{ m}^2/\text{g}$.



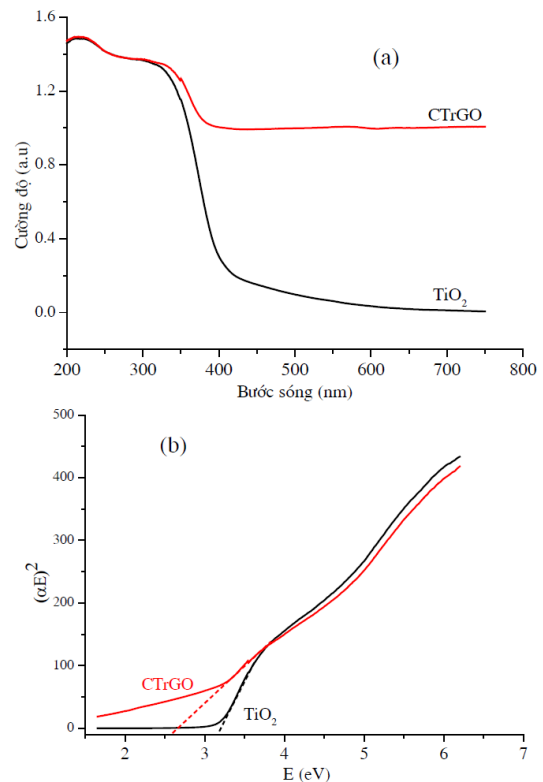
Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ ni to của GO và CTrGO

Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis-DRS) được sử dụng để đánh giá tính chất quang của các mẫu vật liệu tổng hợp (Hình 5). Kết quả cho thấy, mẫu TiO₂ chỉ hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại ($\lambda < 360$ nm) (Hình 5a), tương ứng với năng lượng vùng cấm tính toán được là 3,2 eV (Hình 5b), trong khi trên phổ của mẫu CTrGO xuất hiện dải hấp thụ ở bước sóng dài hơn (Hình 5a), tương ứng với năng lượng vùng cấm là 2,72 eV (Hình 5b). Như vậy, sự kết hợp của Cu₂O và GO vào TiO₂ đã làm giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu CTrGO so với năng lượng vùng cấm của TiO₂. Vì vậy, vật liệu CTrGO có triển vọng thể hiện khả năng xúc tác quang hoá trong vùng ánh sáng khả kiến.

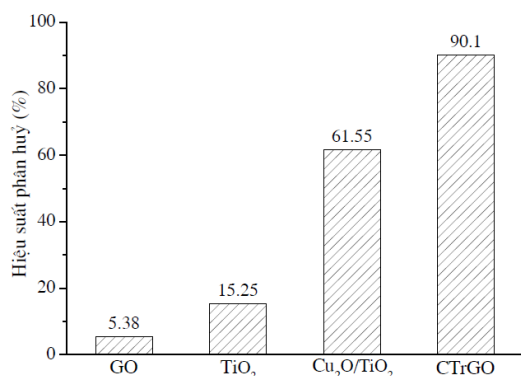
Từ các kết quả đặc trưng có thể thấy composit Cu₂O/TiO₂/rGO đã được tổng hợp thành công với các tính chất hoá lý tương tự như vật liệu đã công bố bởi Dong và cộng sự [12]. Tuy nhiên, với việc sử dụng hỗn hợp 2 dung môi HAC và EG, phương pháp tổng hợp ở đây có thể nói là đơn giản hơn so với phương pháp của các tác giả này. Điểm đơn giản ở đây chính là quá trình khử Cu(II) về Cu(I) và GO về rGO xảy ra ngay trong quá trình tổng hợp.

Hoạt tính xúc tác của mẫu vật liệu tổng hợp được đánh giá thông qua phản ứng phân huỷ RhB. Hình 6 trình bày hiệu suất phân huỷ của các mẫu CTrGO, GO, TiO₂ (tổng hợp mà không có dung

dịch muối đồng) và composit Cu₂O/TiO₂ (tổng hợp mà không có GO). Có thể nhận thấy rằng mẫu GO hầu như không thể hiện hoạt tính quang xúc tác khi hiệu suất phân huỷ RhB chỉ đạt 5,38%. Mẫu TiO₂ thể hiện hoạt tính quang xúc tác không cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy với hiệu suất phân huỷ RhB đạt 15,25%. Điều này là phù hợp vì TiO₂ có năng lượng vùng cấm khá cao (3,2 eV). Khi phân tán Cu₂O lên TiO₂ hoạt tính quang xúc tác được cải thiện hơn với hiệu suất phân huỷ RhB đạt 61,55%. Tuy vậy, mẫu thể hiện hoạt tính quang xúc tác tốt nhất là mẫu CTrGO với hiệu suất phân huỷ RhB đạt 90,1%. Điều này cho thấy rằng hoạt tính quang xúc tác đã được cải thiện đáng kể khi phân tán đồng thời TiO₂ và Cu₂O lên nền rGO. Sự có mặt của Cu₂O với năng lượng vùng cấm nhỏ (2,0 eV) đã làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến của vật liệu tổng hợp, trong khi sự có mặt của rGO với diện tích bề mặt lớn và độ dẫn điện cao đã làm chậm quá trình tái kết hợp giữa điện tử và lỗ trống quang sinh.



Hình 5. Phổ UV-Vis DRS (a) và năng lượng vùng cấm (b) của CTrGO và TiO₂



Hình 6. Hiệu suất phân hủy RhB của các mẫu vật liệu tổng hợp

4 Kết luận

Vật liệu quang xúc tác Cu₂O/TiO₂/rGO đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Các hạt TiO₂ (dạng anatat) và Cu₂O với kích thước khoảng 5–7 nm đã được phân tán thành công lên các tấm rGO. Vật liệu composit thu được có diện tích bề mặt giảm so với GO và năng lượng vùng cấm giảm so với TiO₂. Vật liệu Cu₂O/TiO₂/rGO thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn so với các vật liệu TiO₂ hay Cu₂O/TiO₂ trong phản ứng phân hủy RhB dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến. Kết quả này cũng cho thấy rằng Cu₂O/TiO₂/rGO là một vật liệu quang xúc tác triển vọng trong xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ.

Tài liệu tham khảo

- Lai C, Wang M, Zeng G, Liu Y, Huang D, Zhang C, Wang R, Xu P, Cheng M, Huang C, Wu H, Qin L. Synthesis of surface molecular imprinted TiO₂/graphene photocatalyst and its highly efficient photocatalytic degradation of target pollutant under visible light irradiation. *Applied Surface Science*. 2016;390:368-376.
- Li L, Zhang M. Preparation, Characterization, and Photocatalytic Property of Cu₂O-TiO₂ Nanocomposites. *International Journal of Photoenergy*. 2012;2012:1-4.

- Sun M, Fang Y, Wang Y, Sun S, He J, Yan Z. Synthesis of Cu₂O/graphene/rutile TiO₂ nanorod ternary composites with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015; 650:520-527.
- Pham T, Nguyen-Huy C, Lee H, Nguyen-Phan T, Son TH, Kim C, Shin EW. Cu-doped TiO₂/reduced graphene oxide thin-film photocatalysts: Effect of Cu content upon methylene blue removal in water. *Ceramics International*. 2015;41(9):11184-11193.
- Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1958;80(6):1339-1339.
- Guerrero-Contreras J, Caballero-Briones F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics*. 2015;153:209-220.
- Almeida BM, Melo Jr MA, Bettini J, Benedetti JE, Nogueira AF. A novel nanocomposite based on TiO₂/Cu₂O/reduced graphene oxide with enhanced solar-light-driven photocatalytic activity. *Applied Surface Science*. 2015;324:419-431.
- Ai L, Zhang C, Chen Z. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;192(3):1515-1524.
- Yadav HM, Kim J. Solvothermal synthesis of anatase TiO₂-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;688:123-129.
- Wang A, Li X, Zhao Y, Wu W, Chen J, Meng H. Preparation and characterizations of Cu₂O/reduced graphene oxide nanocomposites with high photocatalytic performances. *Powder Technology*. 2014; 261:42-48.
- Phú NH. Giáo trình hấp phụ và xúc tác trên bề mặt vật liệu vô cơ mao quản. Hà Nội: Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật; 1998.
- Dong K, He J, Liu J, Li F, Yu L, Zhang Y, Zhou X, Ma H. Photocatalytic performance of Cu₂O-loaded TiO₂/rGO nanoheterojunctions obtained by UV reduction. *Journal of Materials Science*. 2017;52 (11):6754-6766.