

CHẾ TẠO Cu_2O DẠNG CUBIC VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG CỦA VẬT LIỆU

● ĐẶNG XUÂN DỰ - PHẠM THỊ GIANG ANH

TÓM TẮT:

Trong nghiên cứu này, đồng (I) oxit (Cu_2O) dạng cubic đã được chế tạo sử dụng axit ascorbic và glucose làm chất khử. Vật liệu được đặc trưng bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ FT-IR. Hình thái và kích thước hạt được phân tích bằng phương pháp SEM và TEM. Kết quả cho thấy chất khử có ảnh hưởng đến hình thái cũng như kích thước hạt. Cu_2O chế tạo được có độ tinh khiết cao. Với chất khử axit ascorbic, các hạt Cu_2O hình thành có dạng cubic đồng đều, kích thước hạt khoảng 75 nm. Khi sử dụng chất khử glucose, Cu_2O có dạng cubic không đồng đều, nhẵn bóng, kích thước hạt khoảng 1,37 micromet. Cu_2O cubic có khả năng hấp phụ thấp đối với RhB, hiệu suất xử lý RhB tối đa đạt được là 25%. Hoạt tính xúc tác quang của Cu_2O cubic không đồng đều tốt hơn so với cubic đồng đều. Hiệu suất xử lý RhB của Cu_2O dạng cubic không đồng đều đạt được là 43% sau 210 phút xử lý.

Từ khóa: đồng (I) oxit, oxit kim loại, xúc tác quang, Rhodamine B.

1. Đặt vấn đề

Vật liệu nano có các tính chất khác thường so với vật liệu khối cùng loại. Chúng được dùng để tạo ra các sản phẩm có những tính năng đặc biệt và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xây dựng, nông nghiệp, y học,... Ngày nay, vật liệu nano còn được hiểu theo nghĩa rộng hơn, bao gồm những vật liệu có thể lên đến vài trăm nanometre nhưng vẫn giữ được những tính chất giống với vật liệu nano, nghĩa là khác so với vật liệu khối [1].

Cu_2O nano là vật liệu có độc tính yếu, được sử dụng khá hiệu quả dưới ánh sáng khả kiến. Nhờ giá thành tương đối rẻ, Cu_2O có nhiều ứng dụng trong thực tiễn như làm chất kháng sinh, chất bán dẫn, vật liệu điện cực, nguyên liệu trong dược phẩm... [2]. Ngoài ra, Cu_2O còn được dùng làm xúc tác quang

phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ như thuốc nhuộm, thuốc nổ,... [3].

Cu_2O nano có thể tồn tại dưới nhiều dạng hình thái như hình cầu [3, 4], cubic [2], bát diện [1]... Có nhiều phương pháp tổng hợp Cu_2O nano, hầu hết đều dựa trên nguyên tắc khử Cu^{2+} thành Cu^+ bằng các chất khử như glucose [5], axit ascorbic [4], hydroxylamine [6]... Hình thái hạt Cu_2O như mong muốn có thể thu được bằng cách điều chỉnh nồng độ của các chất tham gia [4, 5], thay đổi tác nhân khử [2], nhiệt độ phản ứng [5] hay sử dụng chất hoạt động bề mặt.

Quá trình quang xúc tác bán dẫn là quá trình oxy hoá dựa vào gốc hydroxyl được sinh ra khi chất xúc tác hấp thụ năng lượng từ bức xạ. Cu_2O nano là loại vật liệu có khả năng xúc tác quang khi được kích

thích bằng ánh sáng khả kiến [4]. Các gốc hydroxyl sinh ra có khả năng phân hủy các chất độc hại, tồn tại trong môi trường như thuốc diệt cỏ, thuốc nhuộm... [3, 4]

Một trong những loại thuốc nhuộm phổ biến có thể kể đến là Rhodamine B (RhB). Dung dịch nước của RhB hấp thụ cực đại bức xạ ở bước sóng $\lambda \approx 555$ nm [3]. RhB gây độc cấp và mãn tính, nếu tiếp xúc lâu dài có thể gây các bệnh về hô hấp, gan, thận, ung thư [3]. Việc tìm ra biện pháp để xử lý nước thải chứa RhB là một vấn đề khá cấp thiết. Nhiều nghiên cứu gần đây cho thấy, RhB có thể được xử lý hiệu quả bằng quang xúc tác sử dụng nanocomposite của Cu_2O [3] hay Cu_2O thuần [6]. Tuy nhiên, trở ngại trong tổng hợp Cu_2O thuần thường gặp là sản phẩm thu được có độ tinh khiết không cao, quy trình khá phức tạp khi sử dụng các chất điều chỉnh cấu trúc. Ngoài ra, hiệu quả xúc tác quang gắn với các hình thái khác nhau của Cu_2O đối với RhB vẫn chưa được đề cập một cách đầy đủ.

Trong nghiên cứu này, Cu_2O dạng cubic được chế tạo bằng phương pháp sử dụng axit ascorbic và glucose làm chất khử. Ảnh hưởng của chất khử đến hình thái, kích thước hạt, độ tinh khiết và khả năng hấp phụ cũng như hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB cũng đã được khảo sát.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Các hóa chất $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, được sử dụng ở dạng tinh khiết phân tích. D-glucose và axit ascorbic là sản phẩm tinh khiết của Merck, Đức. Nước cất 2 lần được sử dụng cho toàn bộ thí nghiệm.

2.2. Phương pháp

Để chế tạo Cu_2O nano dạng cubic đồng đều, 50 ml dung dịch CuCl_2 0,1M được thêm vào 2,5 lít nước, khuấy mạnh. Sau đó, 50 ml dung dịch NaOH 0,4M được thêm vào dung dịch để xuất hiện kết tủa xanh lam. Tiếp theo, cho 50 ml dung dịch axit ascorbic 0,1M vào dung dịch và tiếp tục khuấy. Kết tủa chuyển dần sang màu vàng sáng, để phản ứng tiếp diễn trong 30 phút. Hỗn hợp sau đó được ly tâm 4.000 vòng/phút trong 15 phút. Kết tủa được rửa 3 lần bằng nước cất và ethanol rồi sấy ở 60°C trong 6 giờ [2].

Để chế tạo Cu_2O nano dạng cubic không đồng đều, 200 ml dung dịch CuSO_4 1M được cho vào cốc

thủy tinh, nhiệt độ phản ứng 70°C. Thêm 100 ml dung dịch NaOH 5M vào dung dịch trên để xuất hiện kết tủa màu đen, khuấy mạnh trong 30 phút. Sau đó, 200 ml dung dịch glucose 2M được cho vào hỗn hợp trên trong thời gian 40 phút để xuất hiện kết tủa màu nâu. Lọc, rửa kết tủa vài lần bằng nước cất và ethanol rồi sấy khô ở 60°C trong 4 giờ [5].

Cu_2O sau khi chế tạo được đặc trưng bằng các phương pháp như SEM, TEM, XRD, FT-IR... Khả năng hấp phụ và xúc tác quang được đánh giá thông qua độ hấp thụ quang của RhB bằng phương pháp phổ UV-vis theo công thức:

$$D(\%) = \frac{(A_0 - A_T) \cdot 100\%}{A_0}$$

Trong đó, D (%) là hiệu suất xử lý, A_0 là độ hấp thụ quang ban đầu của dung dịch RhB và A_T là độ hấp thụ quang của dung dịch RhB theo thời gian.

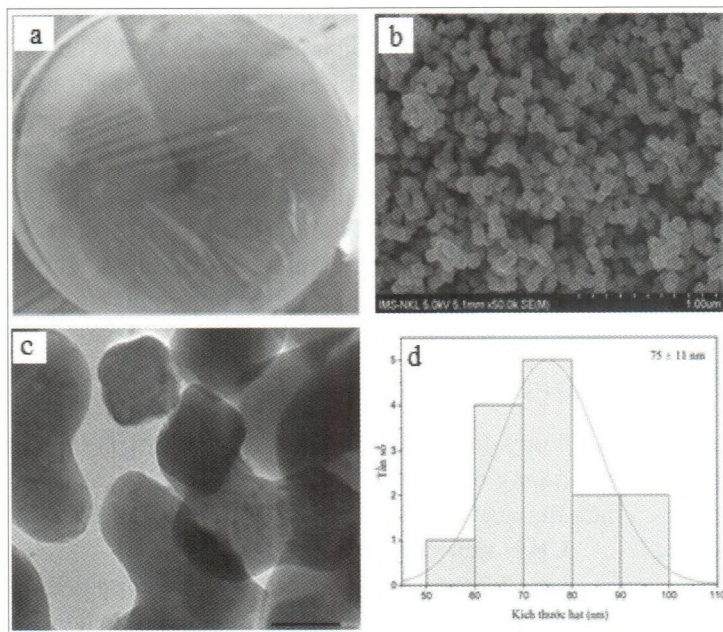
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Chế tạo Cu_2O nano dạng cubic đồng đều

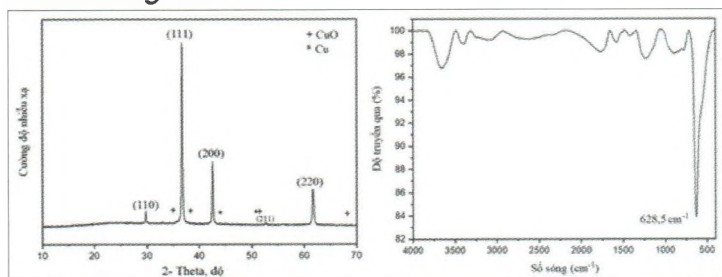
Màu sắc, ảnh SEM, TEM và phân bố kích thước hạt của mẫu được thể hiện trên hình 1. Các hạt Cu_2O có màu vàng, khác với màu đỏ gạch mà Wang và các cộng sự đã chế tạo [2]. Nguyên nhân có thể là do kích thước hạt Cu_2O chế tạo được trong nghiên cứu này là 75 nm, nhỏ hơn so với kích thước 300 nm được báo cáo trong nghiên cứu của Wang và cộng sự [2]. Khi ở kích thước nhỏ, các hạt phát ra ánh sáng có bước sóng ngắn hơn và ngược lại. Hình ảnh cũng cho thấy các hạt Cu_2O có dạng cubic rất đồng đều. Theo Zhang và các cộng sự, hình thái các hạt Cu_2O phụ thuộc vào độ ổn định của các mặt tinh thể trong quá trình phát triển hạt [4]. Trong quá trình chế tạo, tác giả sử dụng lượng dư của NaOH so với lượng CuCl_2 , ion OH^- dư cùng với ion Cl^- góp phần làm ổn định mặt tinh thể (100), hạn chế sự phát triển của mặt này [4]. Kết quả thu được là dạng hạt cubic tương đối hoàn chỉnh và rất đồng đều. Hình 1c và 1d cho thấy các hạt có kích thước trong khoảng từ 50 đến 100 nm và phân bố rất gần với phân bố chuẩn, kích thước hạt trung bình khoảng 75 nm. (Hình 1)

Giản đồ XRD và phổ FT-IR của mẫu Cu_2O dạng cubic đồng đều được trình bày ở Hình 2. Trên giản đồ của Cu_2O xuất hiện các peak nhiễu xạ mạnh tại các góc $2\theta = 29,7^\circ$; $36,6^\circ$; $42,6^\circ$; $52,8^\circ$; $61,6^\circ$ tương ứng với các mặt (110), (111), (200), (211), (220) theo giản đồ chuẩn trong cơ sở dữ liệu

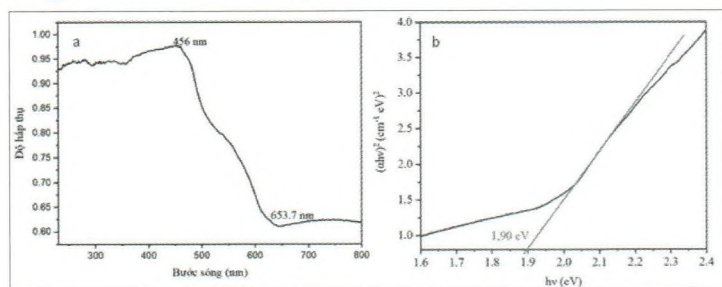
Hình 1: Kết tủa (a) ảnh SEM (b), ảnh TEM (c) và phân bố kích thước hạt (d) của Cu_2O dạng cubic đồng đều



Hình 2: Giải đồ XRD và phổ FTIR của Cu_2O dạng cubic đồng đều.



Hình 3: Phổ UV-Vis/DR (a) và giản đồ Tauc (b) của Cu_2O nano cubic đồng đều.



JCPDS số 05-0667 [2]. Các tín hiệu nhiễu xạ của Cu và CuO không xuất hiện trên giản đồ, chứng tỏ vật liệu Cu_2O tổng hợp được có thành phần đơn pha. Kết quả tính toán kích thước hạt theo công thức Debye-Scherrer cho giá trị khoảng 36,57 nm. Hằng số mạng tinh thể tính theo định luật Bragg có

giá trị là 4,249 Å, phù hợp với số liệu chuẩn hằng số mạng $a = 4,269$ Å của Cu_2O trong JCPDS 05-0667 [2]. Phổ FT-IR của Cu_2O xuất hiện một peak hấp thụ đặc trưng của liên kết Cu(I)-O trong Cu_2O ở $628,5 \text{ cm}^{-1}$, tương tự với kết quả đã công bố của Zhang [7] và Huang cùng các cộng sự [7].

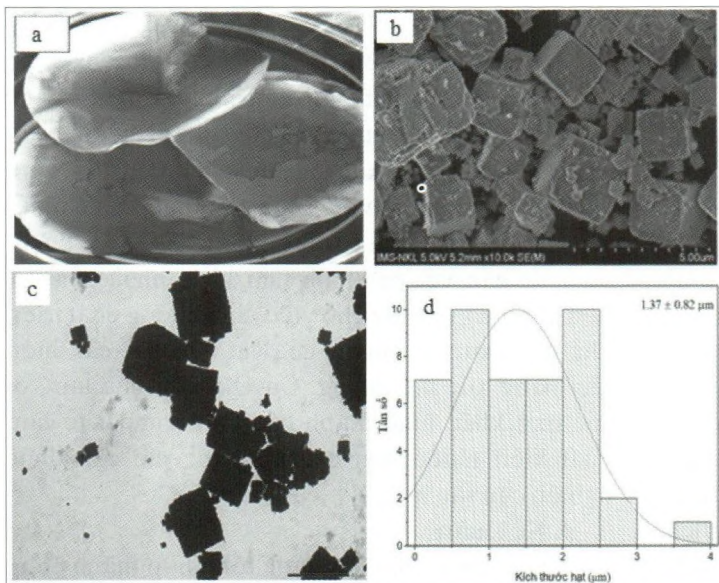
Phổ UV-vis rắn (UV-Vis/DR) và giản đồ Tauc được trình bày trên Hình 3. Kết quả cho thấy Cu_2O chế tạo được có sự hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng khả kiến ở bước sóng $\lambda = 456 \text{ nm}$ (Hình 3a). Điều này dẫn tới màu sắc vật liệu phát ra là màu vàng sáng. Biên hấp thụ tại 654 nm tương ứng với năng lượng vùng cấm thu được là $1,9 \text{ eV}$, nhỏ hơn so với E_g của Cu_2O dạng khối $2,17 \text{ eV}$ [4]. Kết quả tính năng lượng E_g dựa vào giản đồ Tauc cũng thu được kết quả tương tự là $1,9 \text{ eV}$ (Hình 3.b).

3.2. Chế tạo Cu_2O nano dạng cubic đồng đều

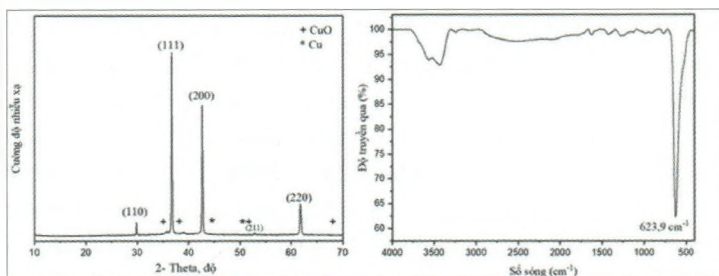
Để tổng hợp Cu_2O cubic không đồng đều, tiền chất CuSO_4 được khử bằng glucose thay cho axit ascorbic trong thí nghiệm trên. Màu sắc kết tủa, ảnh SEM, TEM và phân bố kích thước hạt của mẫu được thể hiện trên Hình 4. Hình ảnh cho thấy màu sắc vật liệu tổng hợp được có màu nâu, khác với màu vàng sáng của Cu_2O cubic đồng đều ở trên. Nguyên nhân của sự khác biệt về màu sắc này có thể là do kích thước hạt của vật liệu. Hình 4 cũng cho thấy Cu_2O tổng hợp được có dạng cubic, kích thước không đồng đều, nhẵn bóng, tương tự như sản phẩm được Cao và cộng sự công bố [5]. Kết quả phân tích dựa vào ảnh TEM (Hình 4c) cho thấy kích thước các hạt Cu_2O phân bố lệch trong một khoảng rộng $0,1 - 4,0 \mu\text{m}$, kính thước hạt trung bình khoảng $1,37 \mu\text{m}$.

Giải đồ XRD và phổ FT-IR của mẫu Cu_2O cubic không đồng đều được thể hiện trên Hình 5. Hình ảnh cho thấy Cu_2O tổng hợp được cũng cho các peak đặc trưng của Cu_2O trong khoảng góc 2θ

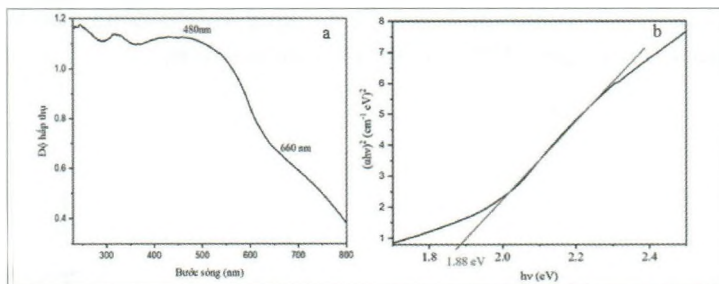
Hình 4: Kết tủa (a) ảnh SEM (b), ảnh TEM (c) và phân bố kích thước hạt (d) của Cu_2O dạng cubic không đồng đều.



Hình 5: Giải đồ XRD và phổ FTIR của Cu_2O dạng cubic không đồng đều.



Hình 6: Phổ UV-Vis/DR (a) và giải đồ Tauc (b) của Cu_2O nano cubic đồng đều.



từ 10 - 70°, tại các vị trí 29,8°; 36,7°; 42,7°; 52,8°; 61,7° tương ứng lần lượt cho các mặt mạng (110), (111), (200), (211), (220) [2]. Giải đồ XRD không xuất hiện tín hiệu của Cu và CuO, đều này chứng tỏ sản phẩm thu được khá tinh khiết. Hằng số mạng tinh thể tính được khoảng 4,238 Å, phù hợp

với số liệu chuẩn hằng số mạng của Cu_2O trong JCPDS 05-0667 [2]. Phổ FT-IR của Cu_2O tổng hợp được cũng xuất hiện peak đặc trưng của dao động Cu(I)-O ở số sóng 623,9 cm^{-1} [4]. Ứng với số sóng này, có sự chuyển dịch đỏ so với Cu_2O cubic đồng đều đã tổng hợp được ($\bar{\nu} = 628,5 \text{ cm}^{-1}$). Nguyên nhân có thể là do sự thay đổi về kích thước hạt [4]. Theo hiểu biết của chúng tôi, Cu_2O cubic đồng đều có kích thước hạt nhỏ hơn so với Cu_2O cubic không đồng đều. Khi kích thước hạt nhỏ, số lượng nguyên tử trên bề mặt tương đối lớn, chúng sẽ có ít liên kết với các nguyên tử khác trong khối, dẫn đến các liên kết Cu(I)-O dễ dao động hơn, tần số dao động lớn, số sóng lớn và ngược lại.

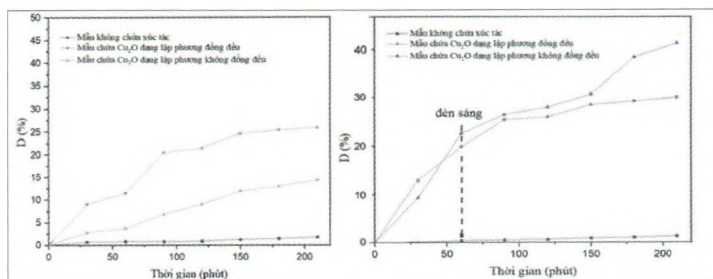
Phổ UV-vis/DR của Cu_2O cubic không đồng đều (Hình 6a) xuất hiện peak hấp thụ mở rộng ở bước sóng $\lambda = 480 \text{ nm}$. So với dạng cubic đồng đều với bước sóng hấp thụ $\lambda = 456 \text{ nm}$, rõ ràng có sự chuyển dịch đỏ xảy ra đối tượng đối mạnh ($\Delta\lambda = 24 \text{ nm}$). Điều này được cho là do sự gia tăng kích thước hạt tổng hợp được. Theo kết quả từ giải đồ Tauc (Hình 6b) cũng như vị trí biên đỏ hấp thụ $\lambda = 660 \text{ nm}$ (Hình 6a) có thể tính được giá trị năng lượng vùng cấm $E_g = 1,88 \text{ eV}$. Giá trị năng lượng này thấp hơn so với giá trị năng lượng vùng cấm của Cu_2O cubic đồng đều ($E_g = 1,9 \text{ eV}$).

3.3. Khả năng hấp phụ và xúc tác quang của Cu_2O dạng cubic

Hiệu suất xử lý RhB của Cu_2O dạng cubic trong điều kiện không chiếu sáng thể hiện khả năng hấp phụ của vật liệu. Nhìn chung, các mẫu Cu_2O có khả năng hấp phụ RhB tương đối thấp (dưới 25%), mẫu cubic đồng đều có khả năng hấp

phụ tốt hơn so với mẫu cubic không đồng đều (Hình 7a). Kích thước hạt của mẫu Cu_2O dạng đồng đều là 75 nm, thấp hơn đáng kể so với dạng cubic không đồng đều (1,37 μm). Khi kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt lớn, hiệu ứng bề mặt của vật liệu là đáng kể.

Hình 7: Khả năng hấp phụ (a) và xúc tác quang (b) của Cu_2O dạng cubic



Hình 7b thể hiện khả năng xúc tác quang của vật liệu đối với phản ứng phân hủy RhB. Ở khoảng thời gian đầu, Cu_2O cubic đồng đều cho khả năng xử lý RhB cao hơn so với Cu_2O cubic không đồng đều. Điều này có thể giải thích là do ở giai đoạn đầu chủ yếu xảy ra quá trình hấp phụ. Cu_2O dạng cubic đồng đều có kích thước hạt nhỏ hơn, diện tích bề mặt lớn hơn do đó khả năng hấp phụ tốt hơn. Khi tăng thời gian và được chiếu sáng, quá trình xúc tác quang đóng vai trò chủ yếu trong việc phân hủy RhB, vì vậy Cu_2O không đồng đều có E_g nhỏ hơn nên cho hiệu suất phân hủy RhB tốt hơn. Sau 210 phút xử lý, mẫu chứa Cu_2O cubic không đồng đều cho hiệu suất là 43%. Trong khi đó, mẫu chứa Cu_2O nano cubic đồng đều cho hiệu suất là 25,5%. Zhang và cộng sự (2016) đã chế tạo Cu_2O nano dạng cầu và đánh giá khả năng xử lý RhB.

Kết quả cho thấy Cu_2O thuần dạng cầu có khả năng xúc tác quang tương đối thấp, hiệu suất xử lý RhB thấp hơn 20% sau 150 phút chiếu sáng [3]. Kết quả này thấp hơn so với Cu_2O thuần dạng cubic trong nghiên cứu của chúng tôi. Báo cáo của Zhang và cộng sự cũng cho thấy khi kết hợp với graphene

oxit dạng khử 3 chiều (3D-rGO) và nano chitosan (NCS) để tạo ra vật liệu nanocomposite $\text{Cu}_2\text{O}@3\text{D-rGO}@ \text{NCS}$, loại vật liệu này cho hiệu suất phân hủy RhB lên đến 68,2% so với khi chỉ dùng Cu_2O nano thuần dạng hình cầu [3].

Nhìn chung, Cu_2O thuần thường cho khả năng xúc tác quang tương đối yếu. Tuy nhiên, việc cung cấp thông tin chi tiết về hoạt tính xúc tác quang của Cu_2O thuần gắn với các hình thái khác nhau của vật

liệu là rất có ý nghĩa cho việc định hướng phát triển khả năng xúc tác quang của vật liệu. Để cải thiện khả năng xúc tác quang, Cu_2O thuần pha tạp với các oxit khác hình thành các loại composite làm xuất hiện nhiều hơn các tâm xúc tác cần được nghiên cứu sâu hơn.

4. Kết luận

Cu_2O dạng cubic đã được tổng hợp thành công sử dụng axit ascorbic và glucose làm chất khử. Khi sử dụng axit ascorbic làm chất khử, các hạt Cu_2O cubic hình thành có kích thước đồng đều khoảng 75 nm, năng lượng vùng cấm khoảng 1,9 eV. Nếu sử dụng glucose làm chất khử, Cu_2O có dạng cubic, không đồng đều, hạt nhẵn bóng, kính thước trung bình khoảng 1,37 μm . Khả năng hấp phụ của Cu_2O dạng cubic thấp hơn 25%. Mẫu Cu_2O dạng cubic đồng đều cho khả năng hấp phụ tốt hơn dạng không đồng đều. Trong khi đó, khả năng xúc tác quang có khuynh hướng ngược lại, mẫu Cu_2O kích thước không đồng đều cho khả năng xử lý RhB cao hơn nhờ năng lượng vùng cấm thấp hơn. Hiệu suất xử lý RhB đạt được của Cu_2O dạng không đồng đều là khoảng 43% sau 210 phút phản ứng ■

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. Y. Bai, T. Yang, Q. Gu, G. Cheng, R. Zheng, (2012). Shape control mechanism of cuprous oxide nanoparticles in aqueous colloidal solutions. *Powder Technology*, 227, 35-42.
2. Z. Wang, H. Wang, L. Wang and L. P,an (2009). Controlled synthesis of Cu_2O cubic and octahedral nano-and microcrystals. *Cryst. Res. Technol.*, 44(6), 624-628.
3. Z. Zhang, S. Zhai, M. Wang, H. Ji, L. He, C. Ye, C. Wang, S. Fang, H. Zhang, (2016). Photocatalytic degradation of rhodamine B by using a nanocomposite of cuprous oxide, three-dimensional reduced graphene oxide, and nanochitosan prepared via one-pot synthesis. *J. Alloys Compd.*, 659, 101-111.

4. X. Zhang, J. Song, J. Jiao, X. Mei (2010). Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides”, *Solid State Sci.*, 12(7), 1215-1219.
5. Y. Cao, Y. J. Wang, K. G. Zhou and Z. Bi, (2010). Morphology control of ultrafine cuprous oxide powder and its growth mechanism. *T. Nonferr. Metal. Soc.*, 20(1), s216- s220.
6. C. H. Kuo, M. H. Huang, (2008). “Facile Synthesis of Cu₂O Nanocrystals with Systematic Shape Evolution from Cubic to Octahedral Structures”, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, No. 47, pp. 18355-18360.

Ngày nhận bài: 21/12/2022

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 19/1/2023

Ngày chấp nhận đăng bài: 15/2/2023

Thông tin tác giả:

1. ĐẶNG XUÂN DŨ

2. PHẠM THỊ GIANG ANH

Trường Đại học Sài Gòn

PREPARING CUBIC CUPROUS OXIDE AND EXPLORING ITS PHOTOCATALYSIS ACTIVITY

● DANG XUAN DU¹

● PHAM THI GIANG ANH¹

¹Sai Gon University

ABSTRACT:

In this study, cubic cuprous oxide (Cu₂O) is successfully fabricated by using ascorbic acid and glucose as reducing agents. The formation of cubic cuprous oxide is confirmed through XRD and FT-IR methods. The morphology and particle size of the material are characterized by SEM and TEM. The results show that reducing agents are effective in the morphology and particle size of the material. The fabricated cubic cuprous oxide particles exhibit a high purity. In case of ascorbic acid as a reducing agent, the formed Cu₂O particles are in a uniform cubic shape with a particle size of about 75 nm. When glucose is used as a reducing agent, the obtained Cu₂O has an ununiform and smooth cubic shape with a particle size of about 1.37 micrometers. The obtained cubic Cu₂O exhibit a low adsorption capacity for RhB. The maximum RhB treatment efficiency is 25%. The photocatalytic activity of the ununiform cubic Cu₂O is better than that of the uniform cubic Cu₂O. The RhB treatment efficiency of ununiform cubic Cu₂O achieves 43% after 210 minutes.

Keywords: cubic cuprous oxide, metallic oxide, photocatalyst, Rhodamine B.