

# 以不同還原劑添加對含銅氧化石墨烯光觸媒之特性探討

張博雅, 楊欣瑩, 余巧琳, 曾怡享\*

逢甲大學化學工程學系

\*Email: ihtseng@fcu.edu.tw

## 摘要

本研究以水熱法製備含銅石墨烯複合材料並藉由乙二醇(diethylene glycol, EG)、甲醇(methyl alcohol, MeOH)、抗敗血酸(ascorbic acid, AA)作為還原劑,將醋酸銅轉化成不同價態的銅氧化物,且同時還原氧化石墨烯。使用 X 光繞射分析儀、掃描式電子顯微鏡、拉曼光譜、化學分析電子能譜儀、電子自旋共振光譜等,檢測及探討觸媒晶相與表面型態和石墨烯還原程度與光活性之關聯。由 X 光繞射分析儀證實氧化銅、氧化亞銅、銅分別存在於不同水熱條件製得之觸媒,且以乙二醇和抗敗血酸還原之晶相較單一;掃描式電子顯微鏡觀察還原能力較強的還原劑,銅氧化物晶粒較大,甲醇還原之晶粒較均勻分布於石墨烯表面;利用電子自旋共振光譜儀(electron paramagnetic resonance, EPR),在室溫下藉由自由基捕捉劑(spin trap)證實觸媒照光之後可產生活性自由基<sup>[1]</sup>,圖譜可知未添加還原劑之樣品在照射紫外光後可得到較強的氫氧自由基訊號。並以降解亞甲基藍證實光催化活性,比較後乙二醇還原之含銅石墨烯可在較短時間內達到較佳光催化效果。

關鍵字: 水熱法(hydrothermal method)、氧化石墨烯(graphene oxide)、亞甲基藍(methylene blue)、自由基捕捉劑(spin trap)、電子自旋共振光譜儀(electron paramagnetic resonance, EPR)

NSC Project No.: NSC 102-2218-E-035-055-MY2

## 1 前言

隨著時代的進步,人類期望有更健康安全的生活,但工業製造的有機廢水和染整工業的有色廢水

造成環境污染,為解決此問題,藉由環境友善之半導體材料進行光催化反應,有助於降解水中的有機污染物和有色染劑。而金屬銅和不同價態的銅氧化物皆具有光催化的活性,且銅與其氧化物皆具有安定、環境友善、不具毒性、不易被光化學腐蝕、回收再利用性高、能在可見光照射下將有機污染物分解成二氧化碳和水等優點。

石墨烯是由碳原子以  $sp^2$  混成軌域組成之六角形蜂巢狀之平面結構,僅一個碳原子厚度之二維片狀材料。2004 年由英國曼特爾斯大學 K.S.Novoselov 等人用膠帶剝離法<sup>[2]</sup>,成功發現少層數的石墨烯。石墨烯具有多種優異性質,如高楊氏模數( $\approx 1 \text{ TPa}$ )<sup>[3]</sup>、良好的電子遷移率( $\approx 2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>、高比表面積( $\approx 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>[5]</sup>等。

近年來許多研究指出在光觸媒中添加石墨烯有助於增加光活性。因石墨烯的高電子遷移率有助於光催化反應時電子轉移,不易與電洞再結合。但本研究採用氧化石墨烯因表面含氧官能基多,會導致較低的電子遷移率,另一方面含氧官能基含量,亦會使得銅前驅物醋酸銅形成不同價態的銅,進而影響了光催化的效果,因此在本研究中將採用不同還原劑,控制氧化石墨烯的還原程度,並觀察其形成之不同價態的銅氧化物,進而探討其光催化能力差異。

## 2 實驗方法

### 2.1 製備氧化石墨烯

採用改良式 Hummers 法氧化天然石墨。秤取 5 g 天然石墨倒入 1000 ml 圓底燒瓶中,加入硫酸 200 ml 和硝酸 50 ml,磁石攪拌 3 hr,秤取加入 15 g 過錳酸

鉀緩慢加入燒瓶中，攪拌 24 hr，滴入 35 wt.% 100 ml 過氧化氫，攪拌 96 hr，後加入 5wt.% 鹽酸水溶液，用去離子水將溶液稀釋至中性，最後，離心並乾燥。

## 2.2 製備含銅氧化石墨烯

秤取四份 0.1 g 含銅化合物的前驅物(醋酸銅)、0.01 g 氫氧化鈉與 0.04 g GO 放置樣本瓶中，再加入 40 ml 去離子水和分別加入 10 ml 去離子水(Water)、乙二醇(EG)、甲醇(MeOH)、0.1wt.% 抗敗血酸水溶液(AA)形成含銅氧化石墨烯懸浮液，再使用超音波震盪 30 mins。接著把溶液倒入到 100 ml 鐵氟龍高壓釜中，再以水熱法(溫度控制在 170°C，時間控制在 6 hr)，取出溶液離心後至真空烘箱乾燥，可得含銅氧化石墨烯光觸媒。

本研究以不同還原劑還原氧化石墨烯，依還原劑種類區分為未添加、乙二醇、甲醇、抗敗血酸水溶液，實驗代號分別為  $\text{Cu}(\text{Ac})_2/\text{GO}-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{Ac})_2/\text{GO}-\text{EG}$ 、 $\text{Cu}(\text{Ac})_2/\text{GO}-\text{MeOH}$ 、 $\text{Cu}(\text{Ac})_2/\text{GO}-\text{AA}$ 。

## 2.3 特性檢定

以 X 光繞射分析儀鑑定觸媒之樣品晶相變化(廠牌：BRUKER、型號：D8 SSS、靶材：旋轉陽極銅靶、掃描速率： $2^\circ \text{min}^{-1}$ 、掃描範圍： $5^\circ \sim 80^\circ$ )。以掃描式電子顯微鏡觀察觸媒之表面型態(廠牌：JEOL、型號：JSM-7401F)。藉拉曼光譜分析氧化石墨烯之修補程度(廠牌：Andor、型號：BWII RAMaker SR-750, NEWTON、光源波長：532 nm)。以化學分析電子能譜儀證明氧化石墨烯之還原程度(廠牌：ULVAC-PHI、型號：PHI 5000 VersaProbe)。藉由電子自旋共振光譜證實的自由基產生(廠牌：Bruker、型號：EMX-10)。

## 2.4 光降解亞甲基藍反應

利用含銅氧化石墨烯光觸媒吸收紫外光降解亞甲基藍。配製 15 ppm 亞甲基藍水溶液，再加入 0.2wt% 觸媒粉體，在暗室讓含銅氧化石墨烯樣品吸附亞甲基藍達平衡，再使用波長：254 nm、功率：8W 之光源來進行反應，每次取 3 ml 使用分光光度計(廠牌：Metertech、型號：SP-830 plus)以量測亞甲基藍降解隨時間吸收值的變化。

## 3 結果與討論

### 3.1 特性分析

由圖 1、X 光繞射分析圖可觀察到石墨繞射峰位在  $26.5^\circ$ ，經氧化後的氧化石墨烯繞射峰約為  $10.8^\circ$ ，繞射峰產生大幅下降這是來自於石墨層間插入了含氧官能基所致，證明我們成功製備氧化石墨烯。進一步觀察，含銅氧化石墨烯晶相(圖 2)顯示以甲醇與水作為還原劑所製備出含銅氧化石墨烯，呈現氧化銅與氧化亞銅之晶相，而還原劑為乙二醇和抗敗血酸水溶液之樣品僅有銅金屬之晶相產生。

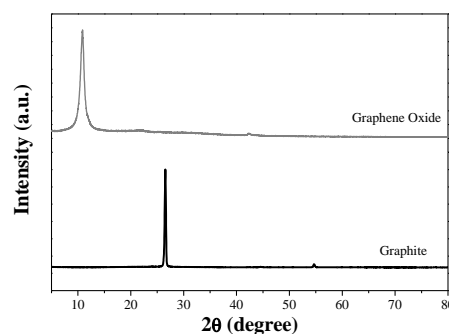


圖 1、氧化石墨烯與石墨烯之 X 光繞射分析圖

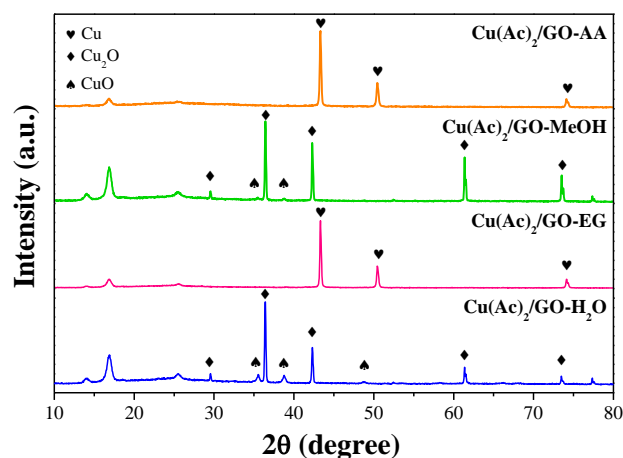


圖 2、不同還原劑製得之含銅氧化石墨烯 X 光繞射分析圖譜

比較圖 3 (a)(b) 化學電子能譜(C1s)可發現以甲醇作為還原劑有明顯的羧基(288.8 eV)訊號存在，以乙二醇作為還原劑其氧化石墨烯上含氧官能基較少，證實乙二醇對氧化石墨烯之還原能力較強。與 X 光繞射圖譜相比較還原程度高，亦較易得到金屬銅結晶，還原程度較低者，得到氧化銅與氧化亞銅之晶相。

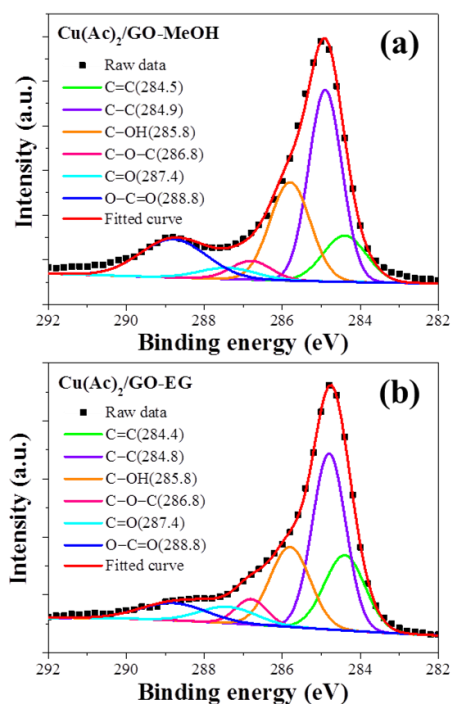


圖 3 以(a)甲醇(b)乙二醇作為還原劑之含銅氧化石墨烯之化學電子能譜(C1s)

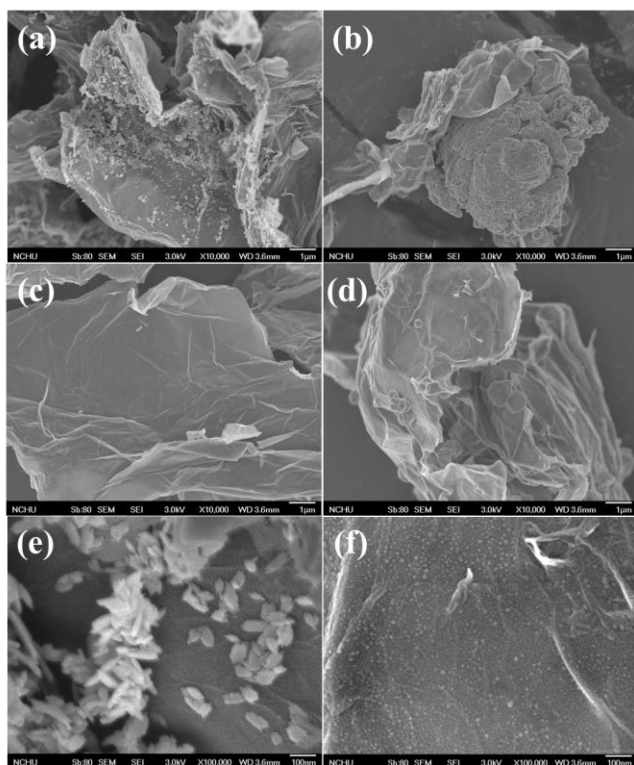


圖 4、添加還原劑之(a)(e)水、(b)(f)乙二醇、(c)甲醇(d)抗敗血酸水溶含銅氧化石墨烯之掃描式電子顯微鏡影像

圖 4 為含銅氧化石墨烯觸媒粉體之表面型態，由先前的 X 光繞射圖得知以水或甲醇作為還原劑之

觸媒粉體只含有氧化亞銅與氧化銅，圖 4(a)中發現片狀結構上有分散在表面上的結晶顆粒，推測是經過水熱過後還原的氧化石墨烯上沉積氧化銅與氧化亞銅結晶顆粒，由高倍率之圖 4(e)發現氧化銅與氧化亞銅晶粒呈現米粒狀，由圖 4(c)未能發現任何結晶顆粒沉積於氧化石墨烯上，由高倍率圖 4(f)可以發現晶粒均勻的披覆於氧化石墨烯上。由之前之 X 光繞射圖證實以乙二醇或抗敗血酸還原晶相呈現金屬銅，因此圖 4(d)推測氧化石墨烯上不均勻的顆粒為金屬銅結晶，粒徑約為 0.5  $\mu\text{m}$ ，如圖 4(b)所示金屬銅結晶亦在氧化石墨烯表面成長，粒徑大約為 4  $\mu\text{m}$ ，推斷乙二醇相較於抗敗血酸水溶液有較佳還原性，在乙二醇還原之氧化石墨烯表面含氧官能基減少，以至於溶液中銅離子未能均勻覆蓋在氧化石墨烯表面。

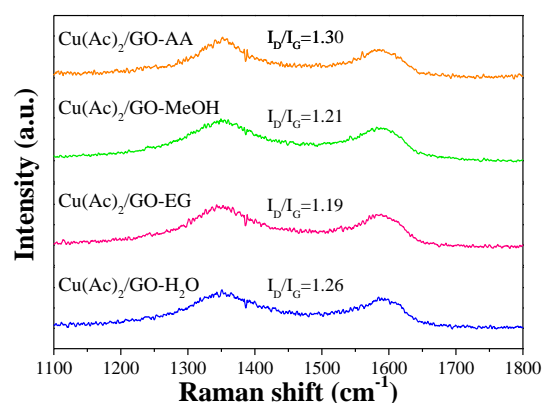


圖 5、添加不同還原劑含銅氧化石墨烯之拉曼光譜圖

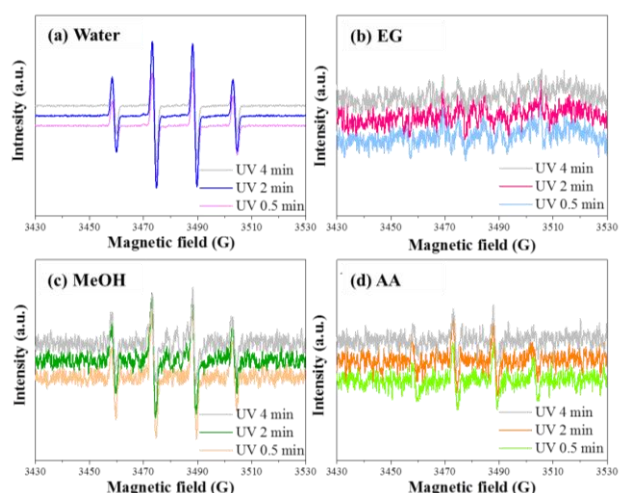


圖 6、添加還原劑(a)水、(b)乙二醇、(c)甲醇(d)抗敗血酸水溶之含銅氧化石墨烯電子自旋共振光譜圖還原劑分別

由圖 5 拉曼光譜分析其  $I_D/I_G$ ，並無太大差異，

已知氧化石墨烯之為，而以乙二醇作為還原劑時， $I_D/I_G$  可降至 1.19，表示乙二醇對氧化石墨烯的修補與還原能力較高。

使用電子自旋共振光譜儀量測光觸媒反應時，不同自由基的產生與時間強度的關聯，以 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide(DMPO)為自由基捕捉劑，且由圖 6(a)觀察到以水作為還原之光觸媒在照紫外光 0.5 min 產生氫氧自由基訊號，2 min 訊號強度最高，4 min 信號下降。圖 6(c)以甲醇作為還原劑之光觸媒再 0.5 min 產生氫氧自由基訊號，相對於水為還原劑之訊號較弱，產生之氫氧自由基較少。圖 6(b)以乙二醇作為還原劑之光觸媒照光 0.5 min，相較於水和甲醇作為還原劑產生不同訊號，推測是超氧自由基之訊號。圖 6(d)所示照光 0.5 min 抗敗血酸水溶液還原之光觸媒產生了氫氧自由基與超氧自由基的訊號。

### 3.2 降解亞甲基藍分析光催化活性

藉由染劑的降解分析光觸媒的催化活性與性質的關聯。圖 7 顯示以未添加還原劑之光觸媒 ( $\text{Cu}(\text{Ac})_2/\text{GO}-\text{H}_2\text{O}$ ) 在照光之後 520 min 亞甲基藍水溶液的濃度沒有明顯的下降，以乙二醇作為還原劑之光觸媒在開始照光後就有明顯的下降，在 330 min 時亞甲基藍完全被降解；以甲醇和抗敗血酸水溶液還原氧化石墨烯之光觸媒，開始照光就有微幅降解，到 480 min 約有 20% 的亞甲基藍被降解。以乙二醇作為還原劑之光觸媒降解結果為最佳，推測紫外光激發金屬銅產生電子，使其破壞亞甲基藍之共軛結構，使得吸收度下降。

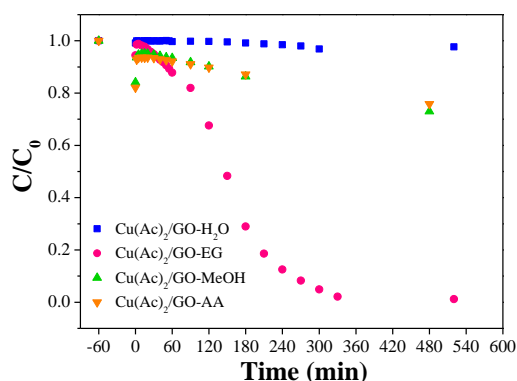


圖 7、含銅氧化石墨烯不同還原劑之亞甲基藍光降解

## 4 結論

本研究成功製備含銅氧化石墨烯光觸媒，並由

X 光繞射光譜圖觀察出加入不同還原劑可得到不同價態氧化銅，添加乙二醇對氧化石墨烯具有較佳還原能力，且金屬銅結晶顆粒較大，由電子自旋共振光譜分析證實此觸媒懸浮液在 UV 光激發下，可產生超氧自由基，因此對降解亞甲基藍具有較佳的光活性。

### 致謝

本研究承蒙科技部研究計畫 NSC 102-2218-E-035-055-MY2 之經費補助，僅此致謝。

### 參考文獻

- [1] S.Watson, I.H.Tseng, T.Murray, B.Pellegrin, J.Comte, "Pigment and nanofiller photoreactivity database", *J. Coat. Technol. Res.*, **9**(4), pp. 443-451, 2012.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, **306**, pp. 666– 669, 2004.
- [3] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene", *Science*, **321**, pp. 385– 388, 2008.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", *Nature*, **438**, pp. 197 –200, 2005.
- [5] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S., "Ruoff, Graphene-Based Ultracapacitors", *Nano Lett.*, **8**, pp. 3498 –3502, 2008.
- [6] W.S.Hummers, R.E.Offeman. "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (6), 1339, 1958
- [7] M.Koo, J.S.Bae, S.E.Shim, D.Kim, D.G.Nam, J.W.Lee, G.W.Lee, J.H.Yeum, W.Oh, "Thermo-dependent characteristics of polyimide-graphene composites", *Colloid Polym. Sci.*, **289**, pp. 1503-1509, 2011.