

以水熱法製備氧化亞銅/氧化石墨烯觸媒應用於染料降解

曾歡揚, 賴巧芳, 林思維, 曾怡享*

逢甲大學化學工程學系

*Email: ihtseng@fcu.edu.tw

摘要

本研究藉由水熱法將不同比例的氧化亞銅(copper(I) oxide, Cu_2O)，在固定溫度下與氧化石墨烯(graphene oxide, GO)合成出觸媒，並透過一系列分析檢測得應用於染料降解之觸媒最適製備條件。以XPS與XRD得知GO觸媒表面維持氧化亞銅之價態，而隨著氧化亞銅添加量或水熱時間之增加，會產生出部分氧化銅(copper(II) oxide, CuO) [1]。藉由TEM/EDS發現氧化亞銅附著於氧化石墨烯邊緣皺褶處。以Raman鑑定水熱法後D-band與G-band比例，可發現GO之還原性差異。於室溫下藉由自由基捕捉劑(spin trap)之添加，進行電子自旋共振光譜(electron paramagnetic resonance, EPR)分析可證實照射UV光前後觸媒活性自由基(free radicals)種類與濃度之變化，其中可發現添加0.01克氧化亞銅時可以產生最多氫氧自由基及超氧自由基。經上述檢測後將最有潛力之複合觸媒加入亞甲基藍(MB)水溶液並經UV光照射進行MB降解反應，利用分光光度計檢測其吸收度變化，分析觸媒對MB之分解效率與上述特性之關聯性。

Keywords: 氧化亞銅(copper(I) oxide)、氧化石墨烯(graphene oxide)、電子自旋共振光譜(electron paramagnetic resonance, EPR)、自由基捕捉劑(spin trap).

NSC Project no.: NSC 102-2218-E-035-005-MY2

1 前言

隨著工業的發展，工廠所排放的污染物對生態環境造成了非常大的威脅，因此各國正面臨污染物的處理的重要議題，如今有越來越多科學家在探討利用光催化(photocatalysis)在常溫下分解有害物質的技術[2]。由圖1的示意圖可看出光催化是指當光照射在觸媒上，使觸媒處於激發態，電子會從基態被激發至較高能階，將價

帶(valence band)的一個電子提升至傳導帶(conduction band)，產生一對自由電子-電洞。電洞可以產生氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，具有強氧化力；當氧存在時電子則可以生成超氧自由基(O_2^-)，其亦具有強氧化力。藉由強氧化力的自由基可以分解環境中的有機汙染物質。

然而大部分觸媒的吸收波長偏向紫外光的波段，為了擴大光觸媒的應用範圍，科學家們在尋找能隙較窄的半導體材料，以便於可見光的照射下進行光催化反應。由於氧化亞銅為P型半導體材料，其能隙值約為2.0-2.2 eV，不僅具有能隙較窄的特點，且具有化學性質穩定、無毒、價廉易得等優點，所以近來常被應用在光催化的研究上。石墨烯[3] (graphene) 具有高電子傳輸率與高表面積等特性，加上其低成本、環境友善、穩定性高，亦被視為相當有潛力的觸媒材料。藉由其高電子傳輸能力，可做為光觸媒之快速電子傳遞基材，有效的將電子傳遞至吸附於其表面的反應物；高表面積亦有助於提升反應物的吸附量。

本研究藉由石墨烯的前驅物氧化石墨烯的較佳親水性，來進行氧化亞銅/氧化石墨烯($\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}$) [4]觸媒的製備。透過不同製備條件的調控，並藉由一系列檢測分析所合成出之觸媒特性與電子自旋共振光譜[5]進行關聯，最後透過簡單的染料降解實驗來驗證氧化亞銅/氧化石墨烯觸媒對亞甲基藍之光降解活性。

2 實驗

本研究分為三個部分：(1)氧化石墨烯的製備、(2)氧化亞銅/氧化石墨烯觸媒的製備、(3)觸媒特性分析。

2.1 氧化石墨烯製備

首先以改良後的Hummers法[6]、[7]製備出氧化石墨烯，其製備流程為混合適量的天然石墨、硝酸鈉、濃硫酸於三頸燒瓶中，並在冰浴環境下攪拌均勻。待充分混合後，分別將15g 過錳酸鉀及35ml雙氧水緩緩倒入待其反應48小時，將完全氧化的懸浮物過濾。再以10%的

鹽酸水溶液洗滌前述固體，並用大量蒸餾水稀釋至pH值為中性。最後取出溶液並平均分裝於高速離心管中，以高速離心機將產物離心後，放入真空烘箱以60℃乾燥，即可得氧化石墨烯粉體。

2.2 氧化亞銅/氧化石墨烯觸媒製備

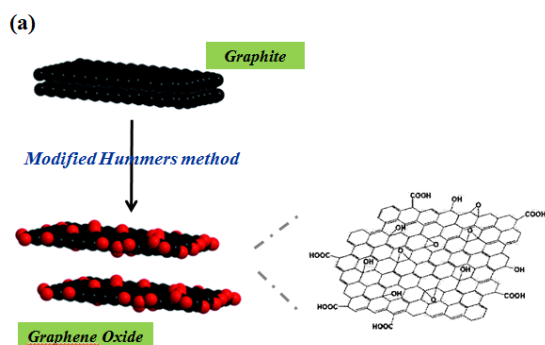
將含有0.01 ~ 0.5g 之氧化亞銅懸浮液中添加上述步驟所製備出之氧化石墨烯0.04g，再加入適量氫氧化鈉攪拌10分鐘，並以超音波震盪30分鐘。倒入鐵氟龍罐並放入之高壓釜中，在170℃條件下以水熱法反應3 ~ 24小時。待冷卻後以蒸餾水與酒精清洗，並在真空烘箱以60℃乾燥，即可得到氧化亞銅/氧化石墨烯觸媒。

本研究依氧化亞銅的添加量及其水熱時數將其依代號區分命名：Cu₂O/GO_X_Y。其中X為Cu₂O添加之重量，Y為水熱時間。

2.3 觸媒特性分析

以 TEM/EDS 進行觸媒型態、氧化亞銅在氧化石墨烯表面之分散度、顆粒大小與成分之分析；以 XPS (ULVAC-PHI PHI 5000 VersaProbe) 檢測觸媒表面之化學組成；以 Raman (Andor BWII RAMaker SR-750, NEWTON 532 nm) 鑑定石墨烯之晶型與完整性；以 XRD (BRUKER D8 SSS；靶材：旋轉陽極銅靶；掃描速率：2° min⁻¹；掃描範圍：5°~80°) 鑑定觸媒的結晶性；透過添加自由基捕捉劑 (5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-N-Oxide, DMPO) (圖 2)，以電子自旋共振光譜 (BRUKER EMX-10) 評估觸媒粉體之光催化活性，找出較佳之觸媒。

配製濃度 15ppm 之亞甲基藍水溶液，添加含量為 0.02g/L 之上述觸媒。於暗室內吸附亞甲基藍水溶液 1hr，再使用波長為 254 nm, 8W 之 UV 燈管進行照射，使其進行降解反應，探討亞甲基藍水溶液分解效率與前述特性之關聯性。



(b)

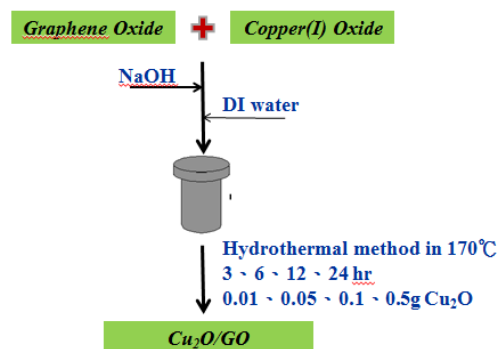


圖 1 (a)為氧化石墨烯製備流程圖；(b)為氧化亞銅/氧化石墨烯觸媒製備流程圖。

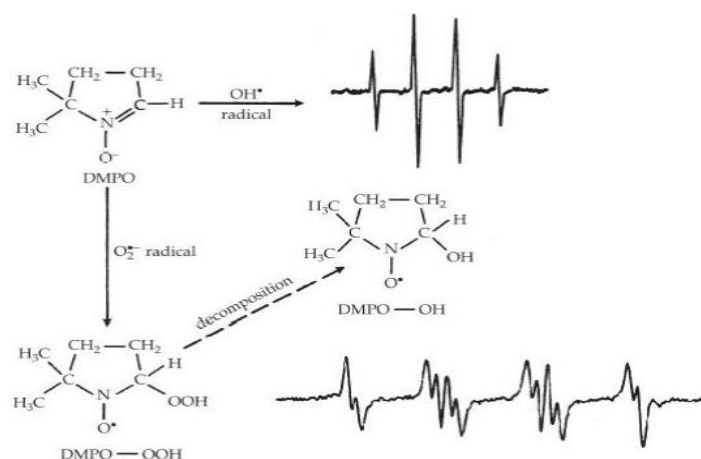


圖 2 自由基捕捉劑 DMPO 捕捉·OH 及 O₂·- 之 EPR 訊號示意圖。

3 結果與討論

首先對氧化亞銅/氧化石墨烯觸媒進行基本型態分析，並確認氧化亞銅是否沉積在氧化石墨烯表面上。圖 3 (a)、(b)為觸媒 Cu₂O/GO_0.1_6 在不同倍率下的 TEM 圖。可以觀察到改良後的 Hummers 法在製備氧化石墨烯時，由於透過添加強酸和強氧化劑使石墨氧化脫層，在石墨的表面及邊緣會生大量的含氧官能基，因這些官能基的作用力大於石墨層間的凡得瓦力，因此促使石墨脫層，並使氧化石墨烯表面發生皺褶的現象。透過觀察發現有顆粒均勻地散佈在氧化石墨烯表面之皺褶處，進一步放大可以發現顆粒粒徑約為 20nm。

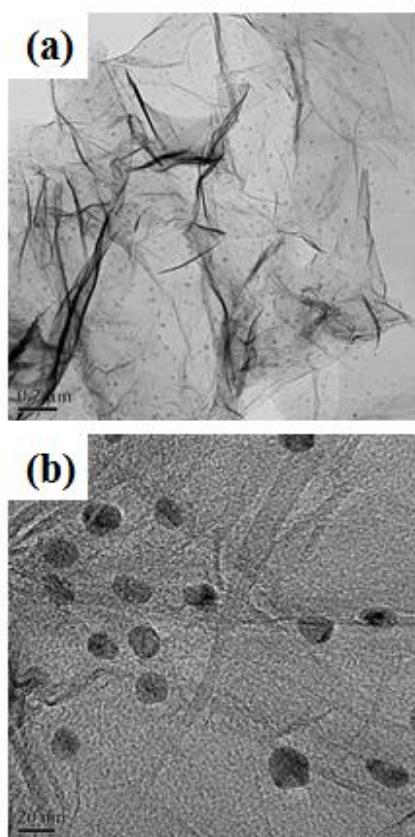


圖 3 觸媒 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}_{0.1_6}$ 在不同倍率下的 TEM 圖。

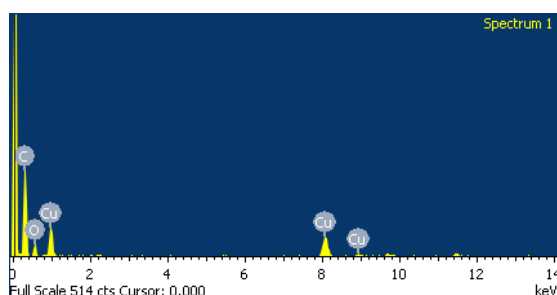


圖 4 觸媒 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}_{0.1_6}$ 之 EDS 特性分析。

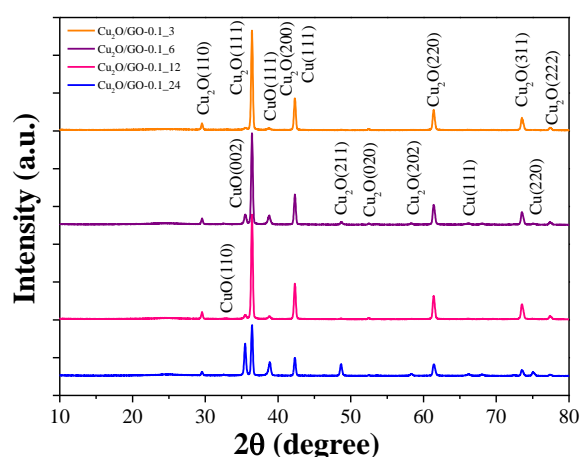


圖 5 在固定溫度(170℃)下，添加氧化亞銅 0.1g，於不同水熱時間對氧化亞銅/氧化石墨烯觸媒之 X-ray 繞射光譜圖。

針對圖 3 (a)之 TEM 影像進行 EDS 分析，結果如圖 4 所示。證實觸媒表面有銅的存在，再進一步以 X-ray 繞射光譜圖（圖 5）可以證實出氧化亞銅/氧化石墨烯觸媒表面上的銅主要以氧化亞銅之價態存在。但亦觀察到隨著水熱時間之增加，氧化銅會生成並隨之增加。透過 Raman 光譜圖（圖 6）比較 I_D/I_G 數值可發現觸媒 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}_{0.1_12}$ 的 I_D/I_G 值為 1.04，低於氧化石墨烯之 I_D/I_G 值(1.06)，代表水熱法後氧化石墨烯的缺陷被還原。由 XPS（圖 7）的訊號可確定水熱法後氧化石墨烯之含氧官能減少，亦可確定氧化銅的存在。

透過電子自旋共振光譜來更進一步的評估觸媒之光催化活性，由圖 8 (a) 可以發現 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}_{0.01_24}$ 與 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}_{0.05_24}$ 兩個觸媒擁有較高的 DMPO-OH EPR 訊號，代表著其捕捉到較多的氫氧自由基；而由圖 8 (b)則可以發現 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}_{0.01_6}$ 觸媒擁有最高的 DMPO-OH EPR 訊號，因此判斷其具有最高的光催化活性。由電子自旋共振光譜的結果可以發現，氧化亞銅添加的含量與水熱的時間確實影響著觸媒的光催化活性。

透過前述的檢測，選出 3 個氧化亞銅/氧化石墨烯觸媒，分析其對亞甲基藍水溶液的 UV 降解反應性（圖 9），可以發現 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}_{0.01_12}$ 與 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}_{0.01_24}$ 兩個觸媒在紫外光下的降解能力確實高於單獨氧化亞銅或氧化石墨烯粉體。

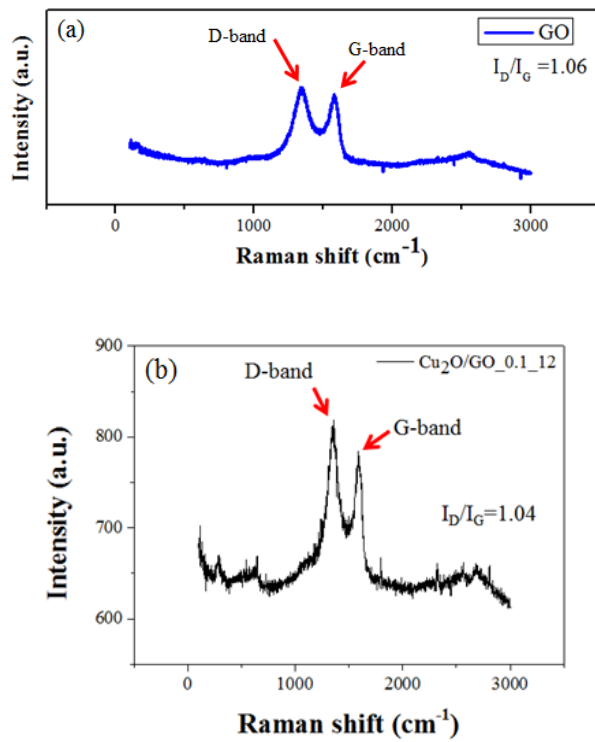


圖 6 (a)氧化石墨烯與(b)觸媒 Cu₂O/GO_0.1_12 之 Raman 光譜圖。

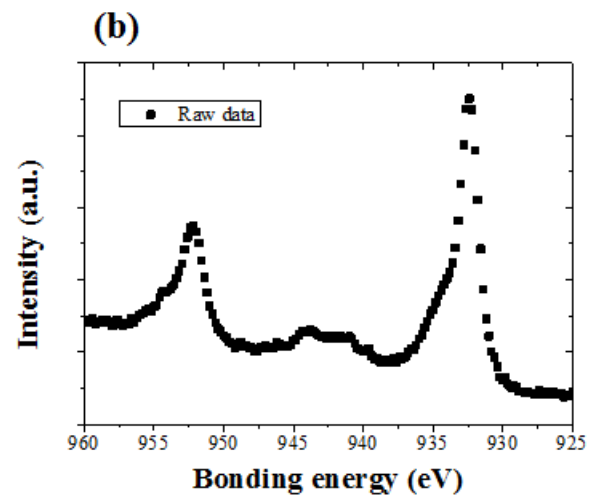
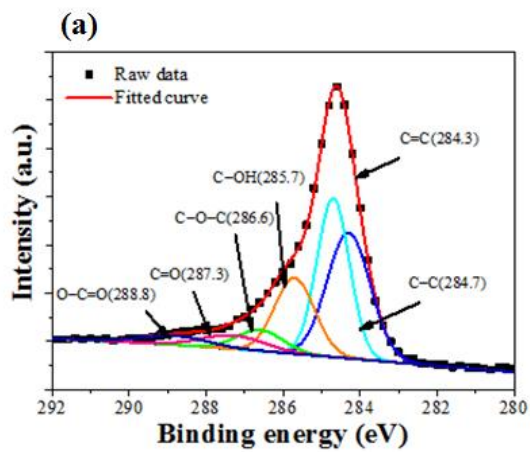
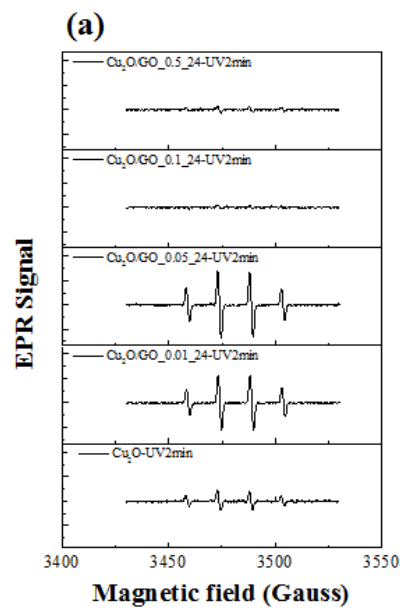


圖 7 觸媒 Cu₂O/GO_0.1_12 (a) C1s (b)Cu 2p 之 XPS 圖譜與波峰分離結果。



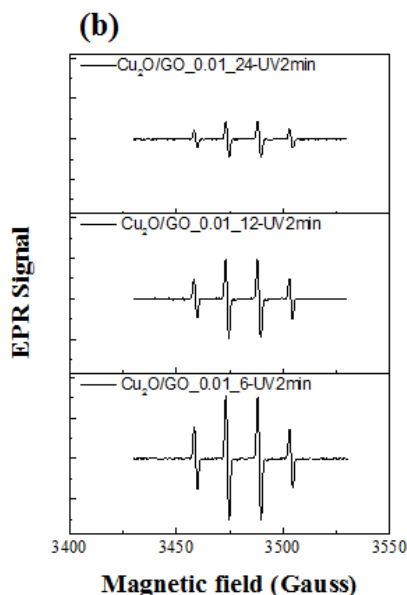


圖 8 照射 UV 光 2min 後，(a)不同氧化亞銅含量 (b)不同水熱時間所製得之氧化亞銅/氧化石墨烯觸媒之 DMPO-OH EPR 訊號。

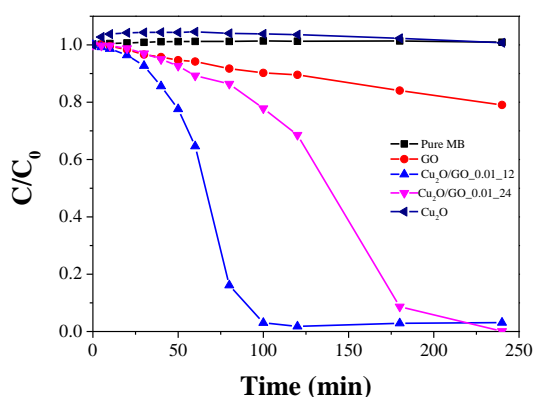


圖 9 亞甲基藍水溶液分解效率測試。

4 結論

由實驗結果證實在固定溫度 (170°C) 下，經由水熱法合成的方式，能使氧化亞銅粒子均勻分散在氧化石墨烯表面上之皺褶處。並且發現隨者水熱時間的增加，會生成部分的氧化銅。再透過電子自旋共振光譜的分析，可以發現代號為 Cu₂O/GO_0.01_6 的觸媒產生最多氫氧自由基，因此判斷其具有較佳之光催化活性。最後再由亞甲基藍水溶液經 UV 光照射進行降解反應，驗證與分析結果之關聯性。

致謝

本研究承蒙科技部研究計畫 (NSC102-2218-E-035-005-MY2) 之經費補助，使本計畫研究得以順利進行，僅此致謝。

References

- [1] I-Hsiang Tseng, Jeffrey C.S. Wu, Hsin-Ying Chou. "Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction", *Journal of catalysis*, **221**, 432-440, 2004
- [2] W.Fan, Q.Zhang, Y.Wang. "Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H₂ production and CO₂ conversion", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 2632-2649, 2013
- [3] 郭信良，劉偉仁，"石墨烯的發展與應用"，*工業材料雜誌*，**274**期，119-122，2009
- [4] C.Xu, X.Wang, L.Yang, Y.Wu, "Fabrication of a graphene-cuprous oxide composite", *Journal of Solid state Chemistry*, **182**, 2486-2490, 2009
- [5] S.Watson, I.H.Tseng, T.Murray, B.Pellegrin, J.Comte, "Pigment and nanofiller photoreactivity database", *Journal of Coatings Technology and Research*, **9**, 443-451, 2012
- [6] W.S.Hummers, R.E.Offeman. "Preparation of Graphitic Oxide", *Journal of the American chemical society*, **80**, 1339-1339, 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**, 1503-1509, 2011