

SYNTHESIS OF COPPER (I) OXIDE FROM ELECTRONIC WASTE

Nguyen Thi Hong Hoa*, Bui Minh Quy, Nguyen Thi Ngoc Linh

TNU - University of Sciences

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 14/4/2022	In this paper, copper (I) oxide (Cu_2O) were successfully synthesized using copper (II) sulfate (CuSO_4), glucose and sodium hydroxide (NaOH). CuSO_4 solution is separated from electronic waste by pyrometallurgical process combined with hydrometallurgical process. The obtained materials were studied the methods of synthesis and the influence of pH showed that slowly adding CuSO_4 solution to the solution including NaOH and glucose and $\text{pH} = 12$ obtained Cu_2O with nanostructure. Through analyzing the structural characteristics by XRD and SEM methods, it was found that the synthesized Cu_2O material has a crystal size calculated by XRD method of 8.75 nm, lattice constant of 0.43 nm, the strain of 0.004; The number of dislocations presenting in the unit area of 0.013. The Cu_2O particles formed are relatively uniform, the particle size is about 50 nm. Synthesized Cu_2O nanomaterials both solve the problem of e-waste pollution and open up a source of raw materials for synthesizing nanomaterials.
Revised: 31/5/2022	
Published: 31/5/2022	
KEYWORDS	
Electronic waste	
Copper (I) oxide	
Nanomaterials	
Pyrometallurgical process	
Hydrometallurgical process	

TỔNG HỢP ĐỒNG (I) OXIT TỪ RÁC THẢI ĐIỆN TỬ

Nguyễn Thị Hồng Hoa*, Bùi Minh Quý, Nguyễn Thị Ngọc Linh

Trường Đại học Khoa học – ĐHTH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 14/4/2022	Trong bài báo này, đồng (I) oxit (Cu_2O) được tổng hợp thành công từ dung dịch đồng (II) sunfat (CuSO_4), glucozơ, natri hidroxit (NaOH). Dung dịch CuSO_4 được tách từ rác thải điện tử theo phương pháp hòa luyện kết hợp với thủy luyện. Vật liệu này được nghiên cứu tổng hợp bằng các phương pháp thực hiện và ảnh hưởng của pH cho thấy cho từ từ dung dịch CuSO_4 vào dung dịch gồm NaOH và glucozơ có $\text{pH} = 12$ thu được Cu_2O có cấu trúc nano. Qua việc phân tích cấu trúc bằng phương pháp XRD và SEM cho thấy tổng hợp vật liệu Cu_2O có kích thước tinh thể tính theo phương pháp XRD là 8,75 nm, hằng số mạng bằng 0,43 nm, độ biến dạng bằng 0,004; mật độ lệch vị trí bằng 0,013. Các hạt Cu_2O tạo thành tương đối đồng đều, kích thước hạt khoảng 50 nm. Vật liệu Cu_2O có cấu trúc nano tổng hợp được vừa giải quyết vấn đề ô nhiễm rác thải điện tử, vừa tổng hợp được vật liệu nano có ứng dụng cao.
Ngày hoàn thiện: 31/5/2022	
Ngày đăng: 31/5/2022	
TỪ KHÓA	
Rác thải điện tử	
Đồng (I) oxit	
Vật liệu nano	
Quá trình hòa luyện	
Quá trình thủy luyện	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.5853>

* Corresponding author. Email: hoanth@tnus.edu.vn

1. Giới thiệu

Chất thải điện tử là một trong những nguồn chất thải lớn nhất và phát triển nhanh nhất trên thế giới, trong đó có chất thải của điện thoại di động. Do số lượng người dùng điện thoại di động tăng nhanh, hơn nữa với sự phát triển của công nghệ làm dẫn đến tuổi thọ sử dụng của điện thoại di động ngắn. Do đó, lượng rác thải do điện thoại di động tạo ra là lớn [1].

Thành phần về khối lượng của các nguyên tố có trong điện thoại di động như sau [2]: Kim loại quý: vàng (Au) 350 ppm, bạc (Ag) 1340 ppm, paladi (Pd) 210 ppm; Kim loại cơ bản: đồng (Cu) 13%, nhôm (Al) 1%, sắt (Fe) 5%, niken (Ni) 0,1%, thiếc (Sn) 0,5%, chì (Pb) 0,3%...; Chất cháy: nhựa 57%...; Thủy tinh: 2%; Chất khác: 21%. Như vậy, điện thoại di động chứa các nguyên tố độc hại, chẳng hạn như chì, thủy ngân, crom, niken, berili, antimon và arsen cũng như các kim loại có giá trị như đồng, vàng, bạc, paladi và bạch kim [3]. Vì vậy, tái chế điện thoại di động phế thải là cần thiết để bảo vệ môi trường và thu hồi tài nguyên kim loại ngày càng cạn kiệt.

Đồng (I) oxit (Cu_2O) là chất bán dẫn không độc hại và được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu bởi các tính chất quang điện tử của nó. Cu_2O là chất bán dẫn loại p với độ rộng vùng cấm trực tiếp theo lý thuyết là 2,2 eV, giá trị này cho phép sử dụng Cu_2O để chế tạo pin mặt trời hiệu suất cao (hiệu suất lý thuyết ~ 18%) [4]. Ngoài ra, Cu_2O còn được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, bao gồm công nghiệp hóa học [5], cảm biến sinh học [6], pin Lithium ion [7], xúc tác quang [8],...

Một số phương pháp đã được các nhà khoa học sử dụng để tổng hợp Cu_2O dạng hạt, màng mỏng như: kết tủa mạnh [9], phân hủy hợp chất với tốc độ cao [10], nhiệt phân phun [11], cắt đốt bằng laser [12], vi nhũ tương [13], sono-hóa [14], vi sóng [15], tổng hợp pha lỏng [16]-[20]. Trong số các phương pháp trên, phương pháp tổng hợp pha lỏng có chi phí thấp, thực hiện đơn giản, ít tốn thời gian.

Như vậy, rác thải điện tử là vấn đề được quan tâm của xã hội và của nhiều nhà khoa học. Xử lý rác thải điện tử đã được nghiên cứu nhiều. Tuy nhiên, tổng hợp Cu_2O từ rác thải điện tử chưa được nghiên cứu nhiều. Bài báo này tập trung nghiên cứu phương pháp tổng hợp và ảnh hưởng của pH đến việc tổng hợp Cu_2O từ dung dịch CuSO_4 tách ra từ rác thải điện thoại di động.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Xử lý mẫu

Các rác thải điện tử được thu thập từ điện thoại di động bị hỏng hoặc quá cũ. Khối lượng trung bình của rác thải điện thoại di động thải để làm thí nghiệm khoảng 20 g. Chúng bao gồm nhựa epoxy gia cố, sợi thủy tinh mỏng, kết nối với nhau bởi dây và tấm kim loại. Chúng được cắt thành miếng nhỏ (2 cm x 2 cm) nung ở 750°C trong môi trường rất ít không khí trong 2 giờ. Chất rắn được lấy ra, tách riêng những phần khung kim loại (nghiên cứu sau). Sau đó, chất rắn thu được được nghiền ở máy nghiền bi MM 200.

Lấy m gam phế thải điện tử sau khi nghiền cho vào dung dịch gồm 10 ml dung dịch H_2SO_4 4M và 10 ml dung dịch H_2O_2 15% khuấy đều (300 vòng/phút) ở nhiệt độ 40°C trong 120 phút.

2.2. Tổng hợp đồng (I) oxit

Cho 20 ml dung dịch tách đồng từ phế thải điện thoại di động từ từ vào dung dịch gồm glucozo 1M và NaOH 1M để được hỗn hợp có pH nghiên cứu. Khuấy hoặc siêu âm trong 30 phút ở nhiệt độ 70 °C. Sau đó, lọc, rửa đến pH = 7 để lấy chất rắn, sấy khô ở 70 °C, qua đêm (15 giờ). Vật liệu sau đó được phân tích cấu trúc theo phương pháp XRD.

Quá trình tổng hợp Cu_2O được nghiên cứu thông qua khảo sát ảnh hưởng của môi trường pH và cách thực hiện tổng hợp Cu_2O . Các mẫu thí nghiệm tổng hợp Cu_2O được tiến hành theo các điều kiện trong bảng 1.

Bảng 1. Kí hiệu mẫu thí nghiệm và điều kiện tổng hợp Cu₂O

Kí hiệu mẫu	pH	Phương pháp thực hiện
H2	12	Cho glucosơ vào hỗn hợp (CuSO ₄ và NaOH)
H6	10	Cho CuSO ₄ vào hỗn hợp (glucosơ và NaOH)
H7	13	Cho CuSO ₄ vào hỗn hợp (glucosơ và NaOH)
H8	12	Cho CuSO ₄ vào hỗn hợp (glucosơ và NaOH)
H9	12	Cho đồng thời CuSO ₄ vào hỗn hợp (glucosơ và NaOH)

2.3. Các phương pháp phân tích mẫu

Vật liệu được đo XRD trên thiết bị nhiễu xạ tia X D2 – Phase (Bruker – Đức) tại Phòng thí nghiệm Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên.

Ảnh SEM của vật liệu được thực hiện trên máy FE – SEM (Hitachi S – 4800, Nhật Bản) tại viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả hòa tách đồng

Với điều kiện hòa tách đồng nồng độ H₂SO₄ 4M, nồng độ H₂O₂ 15%, tỷ lệ rắn - lỏng là 0,025 và nhiệt độ 40 °C, 1 giờ thì hiệu suất hòa tách đồng được tính theo công thức:

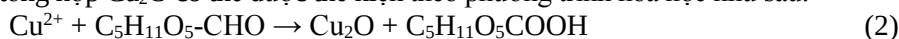
$$H = \frac{m_{Cu \text{ hòa tách}}}{m_{Cu \text{ ban đầu}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Trong đó, H là hiệu suất hòa tách đồng (%); m_{Cu bị tách} là khối lượng đồng bị tách ra khỏi rác thải điện tử (g); m_{Cu ban đầu} là khối lượng đồng ban đầu trong rác thải điện tử thực nghiệm (g).

Kết quả thu được hiệu suất tách đồng là 71,64% sau 1 giờ và đạt 100% sau 2 giờ.

3.2. Nghiên cứu thu hồi đồng dưới dạng đồng (I) oxit

Vật liệu Cu₂O được tổng hợp từ khử dung dịch CuSO₄ để thực hiện. Mặt khác, glucosơ được sử dụng như một chất khử thân thiện với môi trường và thường được sử dụng để chế tạo vật liệu nano. Phương trình hóa học tổng hợp Cu₂O có thể được thể hiện theo phương trình hóa học như sau:



3.2.1. Ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp Cu₂O

Để nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp thực hiện đến quá trình tổng hợp Cu₂O. Các thí nghiệm theo các phương pháp thực hiện được nghiên cứu ở đây gồm:

+ Phương pháp 1: Cho từ từ dung dịch gồm NaOH và glucosơ vào dung dịch CuSO₄ (kí hiệu mẫu H2);

+ Phương pháp 2: Cho từ từ dung dịch CuSO₄ vào dung dịch gồm NaOH và glucosơ (kí hiệu mẫu H8);

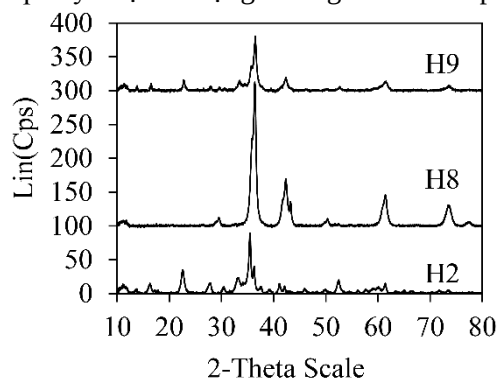
+ Phương pháp 3: Cho từ từ đồng thời dung dịch CuSO₄ vào dung dịch gồm NaOH và glucosơ vào bình phản ứng (kí hiệu mẫu H9).

Hình 1 cho thấy, các hạt nano Cu₂O được điều chế thành công theo các phương pháp. Song, độ tinh khiết và độ tinh thể của các phương pháp có khác nhau.

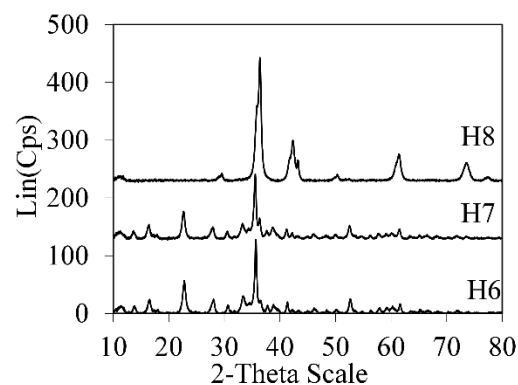
Quan sát hình 1 cho thấy các mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ 2θ ở 29,6; 36,4; 42,3; 61,3 và 73,6 tương ứng với các mặt phẳng (110), (111), (200), (220) và (311) của tinh thể Cu₂O (JCPDS No. 78-2076). Tuy nhiên, các hạt nano được tổng hợp theo phương pháp 1 (H2) và phương pháp 3 (H9) bị lẫn các pic của Cu₂O. Các hạt nano Cu₂O được tổng hợp theo phương pháp 2 (H8) có độ tinh khiết cao, chỉ có các pic đặc trưng của Cu₂O.

Độ kết tinh của các hạt nano tăng lên khi cường độ đỉnh tăng lên. Từ Hình 1 cho thấy độ kết tinh của mẫu H8 cao hơn so với mẫu H2, H9.

Như vậy, phương pháp tổng hợp Cu_2O là cho từ từ dung dịch CuSO_4 vào dung dịch gồm NaOH và glucozơ thì vật liệu Cu_2O thu được có độ tinh khiết và độ kết tinh cao. Do đó, phương pháp này được sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.



Hình 1. XRD của Cu_2O tổng hợp theo cách thực hiện khác nhau

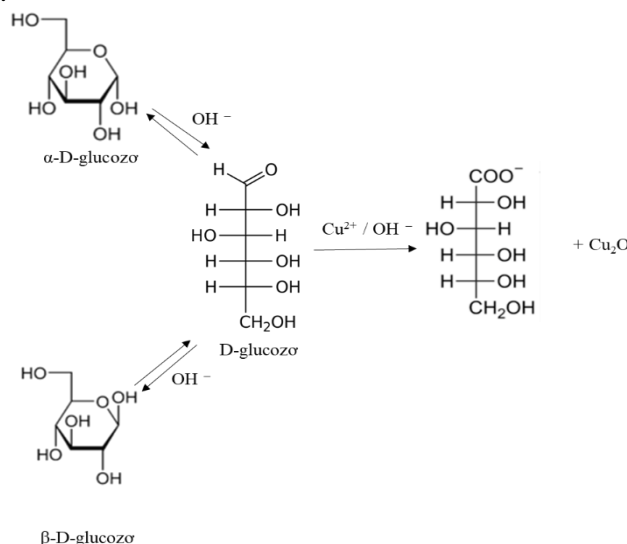


Hình 2. XRD của H6, H7, H8 (Cu_2O tổng hợp theo cách cho từ từ dung dịch CuSO_4 vào dung dịch gồm NaOH và glucozơ nhưng pH khác nhau: pH = 10 (H6), pH = 13 (H7), pH = 12 (H8))

3.2.2. Ảnh hưởng của pH

Để nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình tổng hợp Cu_2O , các thí nghiệm được thực hiện ở các pH khác nhau: 10, 12 và 13, trong khi các điều kiện khác giống nhau (Hình 2).

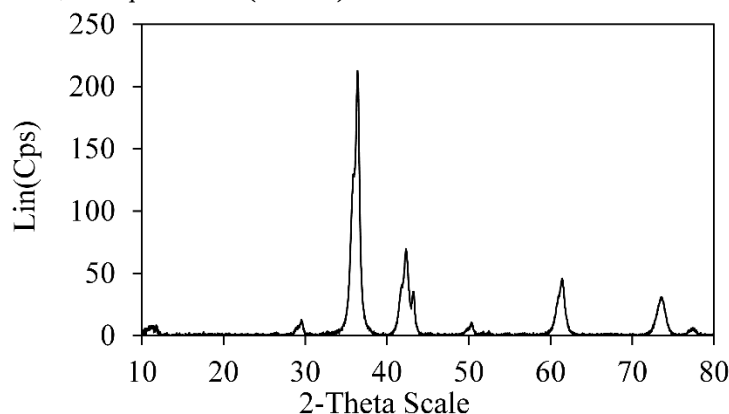
Từ Hình 2 cho thấy, Cu_2O được tổng hợp thành công nhất trong điều kiện môi trường kiềm có pH = 12 khi sử dụng tiền chất đồng (II) sunfat với sự có mặt của D-glucozơ. Trong môi trường kiềm, CuSO_4 dễ dàng chuyển thành đồng (II) hydroxit ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) và dễ dàng bị khử thành Cu_2O . Ở giá trị pH thấp hơn, D-glucozơ là trung tính, do đó khả năng tạo phức với ion đồng thấp. Ở giá trị pH cao hơn α -D-glucozơ chuyển thành β -D-glucozơ thông qua dạng mạch hở. Sơ đồ cơ chế phản ứng được thể hiện ở Hình 3.



Hình 3. Cơ chế tạo thành Cu_2O

3.3. Phân tích cấu trúc vật liệu Cu_2O

Vật liệu Cu_2O được tổng hợp theo phương pháp cho từ từ dung dịch CuSO_4 vào dung dịch gồm NaOH và glucozơ ở điều kiện $\text{pH} = 12$ được phân tích cấu trúc vật liệu bằng nhiễu xạ tia X (Hình 4) và hiển vi điện tử quét SEM (Hình 5).



Hình 4. XRD của Cu_2O tổng hợp theo cách cho từ từ dung dịch CuSO_4 vào dung dịch gồm NaOH và glucozơ và $\text{pH} = 12$

Kích thước tinh thể cấu trúc nano của vật liệu được tính theo công thức Debye Scherrer:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

Trong đó, D là kích thước tinh thể, k là hằng số Scherrer ($k = 0,9$), λ là độ dài bước sóng của tia X chiếu vào mẫu ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), θ là góc nhiễu xạ (radian), β là độ rộng nửa chiều cao của pic nhiễu xạ (FWHM) (radian).

Kích thước tinh thể của Cu_2O được tính theo pic (111) vì pic này cao và quan sát rõ nét. Tính toán theo công thức (3), kích thước tinh thể bằng 8,75 nm.

Hằng số mạng a của cấu trúc lập phương được tính thông qua mặt (111) và được tính theo công thức:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4)$$

Trong đó, h, k, l là các chỉ số Miller; d_{hkl} là khoảng cách giữa các mặt mạng được tính theo công thức Bragg:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (5)$$

Từ (4) và (5), suy ra hằng số mạng được tính theo công thức:

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta} (h^2 + k^2 + l^2)} \quad (6)$$

Tính toán theo công thức (6), hằng số mạng tính được bằng 0,43 nm.

Sự mở rộng của các đỉnh XRD chủ yếu là do hai yếu tố kích thước chế độ lượng tử và biến dạng gây ra trong cấu trúc nano [21]. Độ biến dạng được tính theo phương trình Stokes –Wilson:

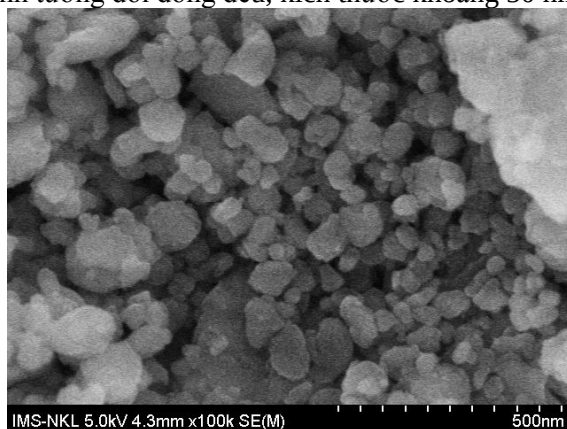
$$\epsilon = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4} \quad (7)$$

Và mật độ lệch vị trí (δ) được tính theo công thức:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (8)$$

Kết quả tính toán theo các công thức (7) và (8) cho biết độ biến dạng bằng 0,004; mật độ lệch vị trí bằng 0,013.

Ảnh SEM để xác định hình thái bề mặt vật liệu được thể hiện ở hình 5. Hình 5 cho thấy hạt nano Cu_2O được tạo thành tương đối đồng đều, kích thước khoảng 50 nm.



Hình 5. Ảnh SEM của Cu_2O tổng hợp theo cách cho từ từ dung dịch CuSO_4 vào dung dịch gồm NaOH và glucozơ và $\text{pH} = 12$

4. Kết luận

Tách đồng dưới dạng dung dịch CuSO_4 bằng phương pháp hòa luyện kết hợp thủy luyện.

Tổng hợp thành công Cu_2O từ dung dịch đồng tách ra từ phế thải điện tử với điều kiện tổng hợp theo cách cho từ từ dung dịch CuSO_4 vào dung dịch gồm NaOH và glucozơ và $\text{pH} = 12$.

Vật liệu đồng (I) oxit có cấu trúc nano với kích thước tinh thể tính theo phương pháp XRD là 8,75 nm, hằng số mạng bằng 0,43 nm, độ biến dạng bằng 0,004; mật độ lệch vị trí bằng 0,013. Các hạt Cu_2O tạo thành tương đối đồng đều, kích thước hạt khoảng 50 nm.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài Khoa học và công nghệ cấp Đại học với mã số: ĐH2020-TN06-05.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] P. Sarath, S. Bonda, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Mobile phone waste management and recycling: Views and trends," *Waste Management*, vol. 46, pp. 536-545, 2015.
- [2] C. Hagelucken, "Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling-a holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining," in *Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, 2006, pp. 218-223.
- [3] T. H. Huynh, V. H. Ha, and D. Q. Nguyen, "An overview of electronic waste recycling in Vietnam," *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 19, no. 1, pp. 536-544, Jan. 2017.
- [4] Y. Liu, H. K. Turley, J. R. Tumbleston, E. T. Samulski, and R. Lopez, "Minority carrier transport length of electrodeposited Cu_2O in $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunction solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 16, p. 162105, 2011.
- [5] X. Li, H. Gao, C. J. Murphy, and L. Gou, "Nanoindentation of Cu_2O nanocubes," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 1903-1907, 2004.
- [6] Y. Qian, F. Ye, J. Xu, and Z.-G. Le, "Synthesis of cuprous oxide (Cu_2O) nanoparticles/graphene composite with an excellent electrocatalytic activity towards glucose," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 10, pp. 10063-10073, 2012.
- [7] X. Zhang, Y. Xie, F. Xu, X. Liu, and D. Xu, "Shape-controlled synthesis of submicro-sized cuprous oxide octahedra," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 6, no. 11, pp. 1390-1392, 2003.
- [8] B. Lefez and M. Lenglet, "Photoluminescence of thin oxide layers on metallic substrates ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ and ZnO/Zn)," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 179, no. 3, pp. 223-226, 1991.
- [9] A.-L. Daltin, A. Addad, and J.-P. Chopart, "Potentiostatic deposition and characterization of cuprous oxide films and nanowires," *J. Cryst. Growth*, vol. 282, no. 3-4, pp. 414-420, 2005.

- [10] B. Balamurugan and B. R. Mehta, "Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 396, no. 1-2, pp. 90-96, 2001.
- [11] D. A. Firmansyah, T. Kim, S. Kim, K. Sullivan, M. R. Zachariah, and D. Lee, "Crystalline phase reduction of cuprous oxide (Cu_2O) nanoparticles accompanied by a morphology change during ethanol-assisted spray pyrolysis," *Langmuir*, vol. 25, no. 12, pp. 7063-7071, 2009.
- [12] P. Liu, Z. Li, W. Cai, M. Fang, and X. Luo, "Fabrication of cuprous oxide nanoparticles by laser ablation in PVP aqueous solution," *Rsc Adv.*, vol. 1, no. 5, pp. 847-851, 2011.
- [13] K. Suzuki, N. Tanaka, A. Ando, and H. Takagi, "Optical properties and fabrication of cuprous oxide nanoparticles by microemulsion method," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 8, pp. 2379-2385, 2011.
- [14] R. V. Kumar, Y. Mastai, Y. Diamant, and A. Gedanken, "Sonochemical synthesis of amorphous Cu and nanocrystalline Cu_2O embedded in a polyaniline matrix," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 4, pp. 1209-1213, 2001.
- [15] M. A. Bhosale, K. D. Bhatte, and B. M. Bhanage, "A rapid, one pot microwave assisted synthesis of nanosize cuprous oxide," *Powder Technol.*, vol. 235, pp. 516-519, 2013.
- [16] B. C. Yadav and A. K. Yadav, "Synthesis of nanostructured cuprous oxide and its performance as humidity and temperature sensor," *Int. J. Green Nanotechnol. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. M16-M31, 2009.
- [17] Y. Sui, Y. Zeng, W. Zheng, B. Liu, B. Zou, and H. Yang, "Synthesis of polyhedron hollow structure Cu_2O and their gas-sensing properties," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 171, pp. 135-140, 2012.
- [18] L. Gou and C. J. Murphy, "Controlling the size of Cu_2O nanocubes from 200 to 25 nm," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 4, pp. 735-738, 2004.
- [19] Y. Bai, T. Yang, Q. Gu, G. Cheng, and R. Zheng, "Shape control mechanism of cuprous oxide nanoparticles in aqueous colloidal solutions," *Powder Technol.*, vol. 227, pp. 35-42, 2012.
- [20] M. H. Huang and C.-Y. Chiu, "Achieving polyhedral nanocrystal growth with systematic shape control," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 28, pp. 8081-8092, 2013.
- [21] D. V. Nguyen, M. T. Pham, V. D. Pham, S. Bharti, X. H. Vu, T. H. Nguyen, T. L. Nguyen, X. C. Nguyen, "Effect of dopant concentration and the role of ZnS shell on optical properties of Sm^{3+} doped CdS quantum dots," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 14, pp. 7961-7971, 2021.