

## NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP NANO OXIT COBAN HÌNH THÁI CẦU TỪ TEMPLATE CACBON CẦU

Nguyễn Thị Thu Phương, Lê Thị Hòa\*

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

\*Email: lethihoachem@gmail.com

Ngày nhận bài: 17/8/2017; ngày hoàn thành phản biện: 24/8/2017; ngày duyệt đăng: 27/10/2017

### TÓM TẮT

Coban oxit hình thái cầu được tổng hợp bằng phương pháp template cacbon cầu. Sự kết tủa của ion  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  trên template cacbon cầu, sau đó nung để loại template cacbon thu được coban oxit cầu. Kết quả phổ nhiễu xạ tia X cho thấy vật liệu tổng hợp có pha tinh thể của  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Kết quả hiển vi điện tử quét, phổ quang điện tử tia X và hồng ngoại cho biết vật liệu là các nano oxit hình thái cầu rỗng hay cấu trúc lõi vỏ  $\text{C}@\text{Co}_3\text{O}_4$  có đường kính 300 nm. Quá trình tạo thành của oxit cầu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  được đề nghị.

**Từ khóa:** cacbon cầu, coban oxit, cầu, template.

### 1. MỞ ĐẦU

Vật liệu nano hình cầu rỗng có hình thái xác định, kích thước đồng nhất, tỷ trọng bé, diện tích bề mặt lớn hứa hẹn nhiều tiềm năng ứng dụng như xúc tác, hấp phụ, cảm biến khí ... Đặc biệt là tỷ phần trống trong cấu trúc rỗng dùng để chứa và kiểm soát sự nhả của những vật liệu đặc biệt như thuốc, gen, các phân tử sinh học ...[[1]] Các nano hình cầu rỗng này được tổng hợp bằng phương pháp phổ biến đó là phương pháp template (chất định khung). Trong phương pháp này bao gồm 2 bước: trước tiên các các tiền chất (muối hay ancoxit) để vô cơ hóa trên bề mặt của lõi template tạo thành lớp vỏ bao phủ template, sau đó loại template được vỏ cầu rỗng. Thông thường người ta chia template cứng và template mềm. Các template cứng như  $\text{SiO}_2$  [[2]], C cầu [[3]], polymer [[4]] ... và template mềm như là vi khuẩn [[5]], giọt nhỏ [[6]], bọt khí [[7]],... Trong đó thì các template cứng được sử dụng rộng rãi hơn để tổng hợp các chất vô cơ hình cầu vì hình thái và kích thước của vật liệu tổng hợp phụ thuộc hoàn toàn vào template [[8]].

Nano oxit coban  $\text{Co}_3\text{O}_4$  được biết đến là một bán dẫn loại p được ứng dụng nhiều vào các lĩnh vực khác nhau như xúc tác rắn, điện cực anot, vật liệu cảm biến khí,

*Nghiên cứu tổng hợp nano oxit coban hình thái cầu từ template cacbon cầu*

chất màu ... [[9]]. Cacbon có nhiều hình thái như dạng thanh, dạng cầu, dạng ống rất hữu ích để làm template tổng hợp vật liệu. Trong nghiên cứu này, sử dụng template cacbon cầu tổng hợp nano oxit coban có hình thái cầu rỗng và khảo sát các đặc trưng của vật liệu tổng hợp.

## 2. THỰC NGHIỆM

Glucose ( $C_6H_{12}O_6.H_2O$  (Merck)) được sử dụng để tổng hợp template nano cacbon cầu,  $Co(NO_3)_2.6H_2O$  (Merck) dùng làm tiền chất tổng hợp nano oxit coban,  $C_2H_5OH$  (PA, Trung quốc) được dùng làm môi trường để kết tinh.

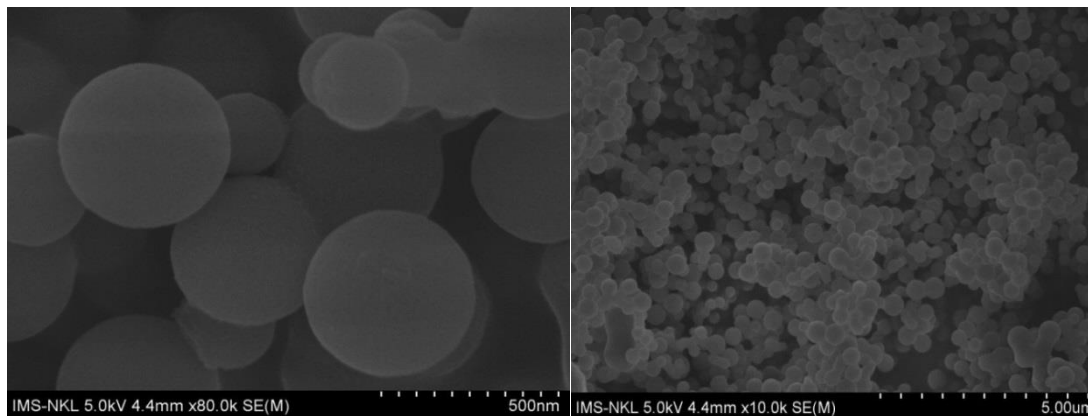
Trong bài báo này tổng hợp nano cacbon cầu theo tài liệu [[10]] và có thay đổi như sau: cho 4 g gluco vào 40 mL nước khuấy tan và đưa dung dịch này vào bình Teflon, đậy kín thủy nhiệt ở 185 °C trong 8 giờ. Hỗn hợp thu được ly tâm, rửa bằng etanol nhiều lần được sản phẩm cacbon cầu.

Từ cacbon cầu tổng hợp (4 g) hòa tan trong 40 mL nước cất, thêm tiếp muối  $Co(NO_3)_2.6H_2O$  (x g) tương ứng tỷ lệ mol cacbon cầu : muối  $Co(NO_3)_2.6H_2O$  có tỷ lệ 1, 5, 10 khuấy từ ở nhiệt độ phòng sau đó đưa hỗn hợp này vào bình Teflon đậy kín, thủy nhiệt ở 185 °C trong 8 giờ. Sản phẩm thu được lọc, rửa bằng etanol vài lần, sấy ở 60 °C trong 24 giờ và nung 550 °C trong 5 giờ để loại template cacbon thu được oxit coban cầu.

Thành phần pha tinh thể được nghiên cứu bằng nhiễu xạ tia X (Bruker, Advance D8) dùng tia bức xạ Cu K $\alpha$  với  $\lambda = 1,546 \text{ \AA}$  và tốc độ 0,01 độ/phút. Hình thái của vật liệu được nghiên cứu bằng hiển vi điện tử quét SEM (JSM-5300 LV). Phân tích cấu trúc bề mặt được xác định bằng phổ quang điện tử tia X (XPS) được đo trên máy Shimadzu Kratos AXISULTRA DLD spectrometer, sử dụng nguồn phát tia X với bia Al, ống phát làm việc ở 15 kV - 10 mA. Xác định diện tích bề mặt riêng bằng đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ nitơ thực hiện trên máy Micromeritics ASAP 2020. Phân tích định tính bằng phổ hồng ngoại (IR) trên máy TENSOR 37.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

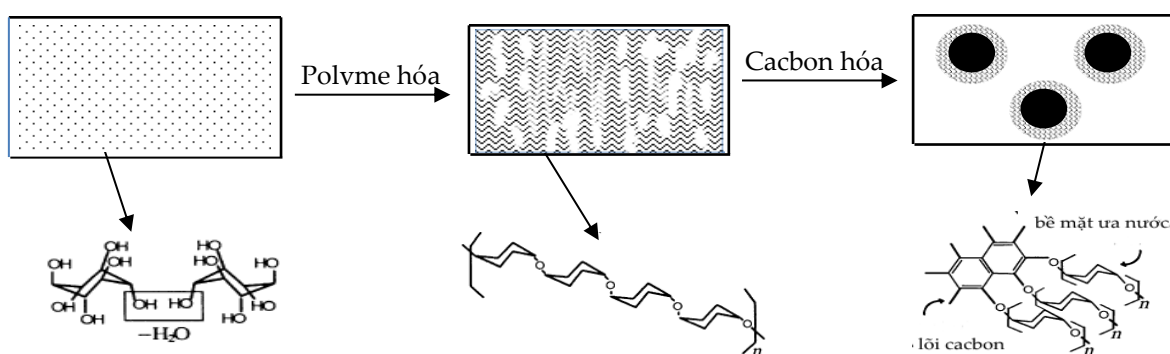
#### 3.1. Tổng hợp template cacbon cầu



Hình 1. Ảnh SEM của cacbon cầu tổng hợp.

Hình 1 trình bày ảnh SEM của cacbon cầu tổng hợp từ glucose bằng phương pháp thủy nhiệt ở 185 °C. Hình này cho thấy cacbon là những quả cầu tương đối đồng đều, bề mặt nhẵn với đường kính khoảng từ 200 - 300 nm.

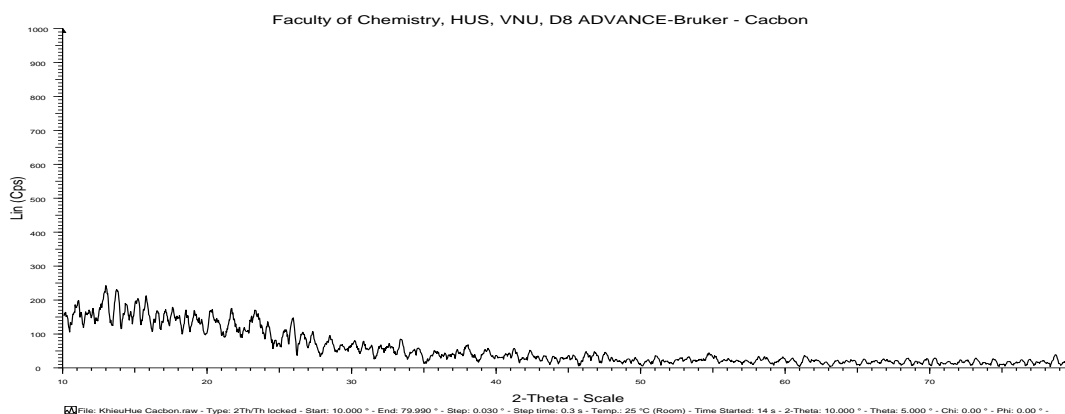
Sự tạo thành nano cacbon cầu như sau: khi thủy nhiệt thì các glucose loại nước và polyme hóa với nhau. Sau đó tạo hợp chất với lượng lớn alkyl kỵ nước hướng vào trong, nhóm -OH ưa nước hướng ra ngoài. Khi đạt tới nồng độ tới hạn thì các hợp chất này tạo thành các mixen cầu với các nhóm kỵ nước sẽ phát triển thành lõi và các nhóm hydroxyl -OH sẽ nằm ở bề mặt của hình cầu. Trong quá trình phát triển mầm, bề mặt hydroxyl kết hợp với phân tử glucose tự do ở gần nhất và loại nước, các hạt mixen cầu bắt đầu phát triển. Cho đến khi hết các phân tử glucose thì quá trình phát triển các hạt cầu này dừng lại [[10]].



Hình 2. Sơ đồ tạo thành cacbon cầu [[10]].

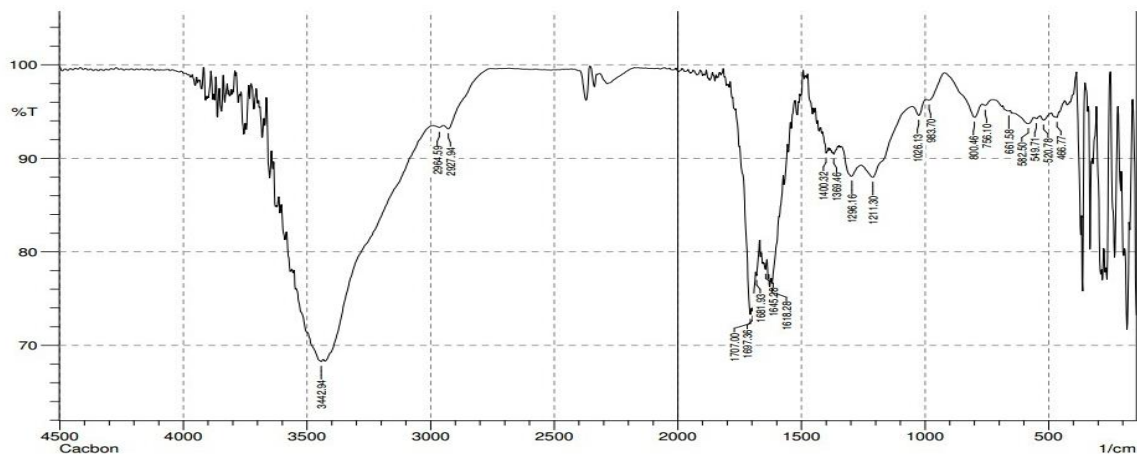
Giải đồ nhiễu xạ tia X hình 3 cho thấy nano cacbon tổng hợp ở dạng vô định hình.

### Nghiên cứu tổng hợp nano oxit coban hình thái cầu từ template cacbon cầu



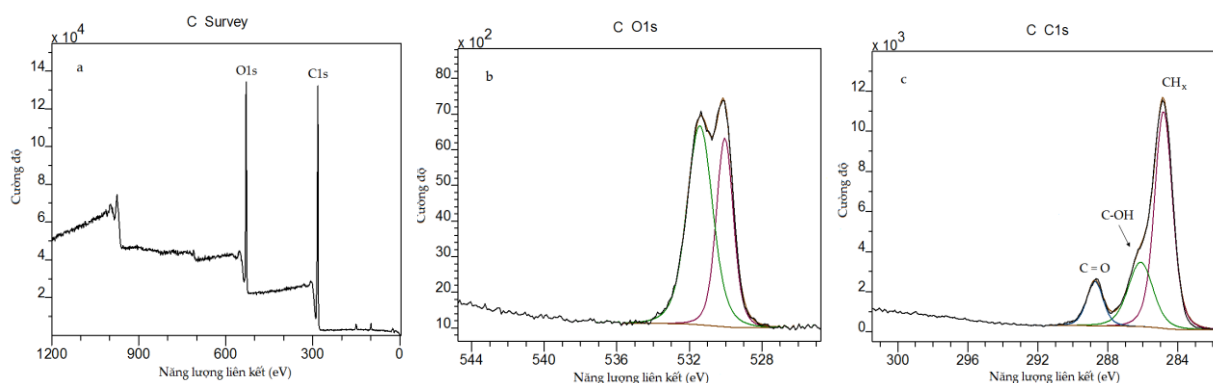
Hình 3. Giản đồ XRD của cacbon cầu tổng hợp.

Phổ hồng ngoại IR (Hình 4) dùng xác định sự có mặt các nhóm chức của cacbon cầu tổng hợp.



Hình 4. Phổ hồng ngoại của cacbon cầu tổng hợp.

Dải hấp thụ ở số sóng  $1707\text{ cm}^{-1}$  và  $1618.28\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động của nhóm C = O và C = C được cho ở vòng thơm của glucose. Dải hấp thụ ở số sóng  $1400 - 1026\text{ cm}^{-1}$  là do dao động giãn của nhóm C-OH và dao động uốn của nhóm OH điều đó có nghĩa là tồn tại một số lượng lớn nhóm hydroxyl trong sản phẩm cacbon cầu tổng hợp [[10], [11]].



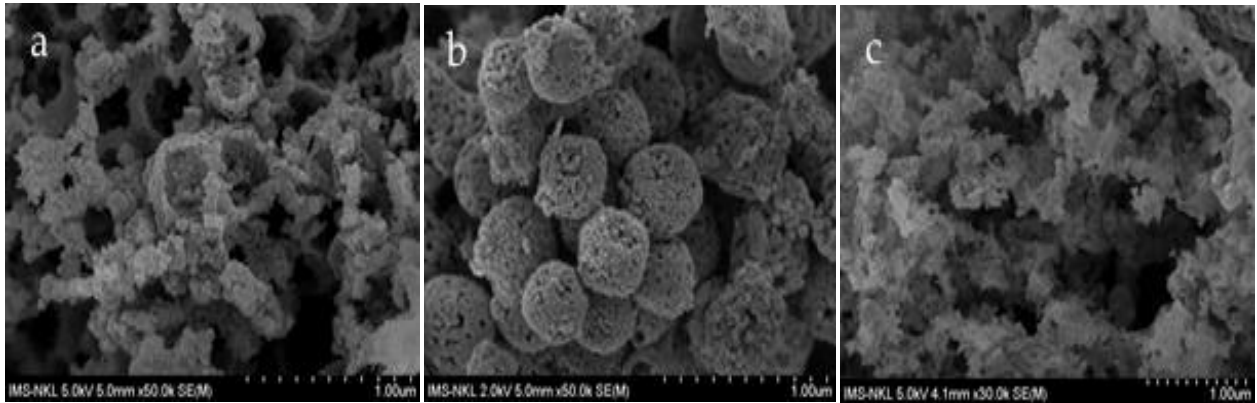
Hình 5. Phổ XPS của cacbon cầu tổng hợp.

Khi thủy nhiệt thì các glucose loại nước và polyme hóa với nhau, trong đó một phần bị khử nhóm  $-OH$  tạo thành liên kết cộng hóa trị với cacbon ở vòng thơm tạo thành các vi cầu bền và bề mặt ưa nước thuận lợi để làm template có cấu trúc lai hợp lõi/vỏ hay vật liệu rỗng/xốp. Quá trình cacbon hóa này được thể hiện rõ ở phổ quang điện tử tia X ở hình 5.

Phổ XPS cho biết cacbon cầu tổng hợp chứa oxy và cacbon (Hình 5a). Giải đồ XPS của O1s (Hình 5b) có pic rộng ở năng lượng liên kết 530,05 eV được cho là liên kết O-O và 531,43 eV tương ứng liên kết O-H. Hình 5c là XPS của C1s có năng lượng liên kết: 284,79 eV tương ứng liên kết trong nhân thơm của C-C, C=C, C-H, năng lượng liên kết 286,21 eV được cho là của liên kết C-OH và năng lượng liên kết 288,67 eV tương ứng với nhóm C=O [[12], [13]]

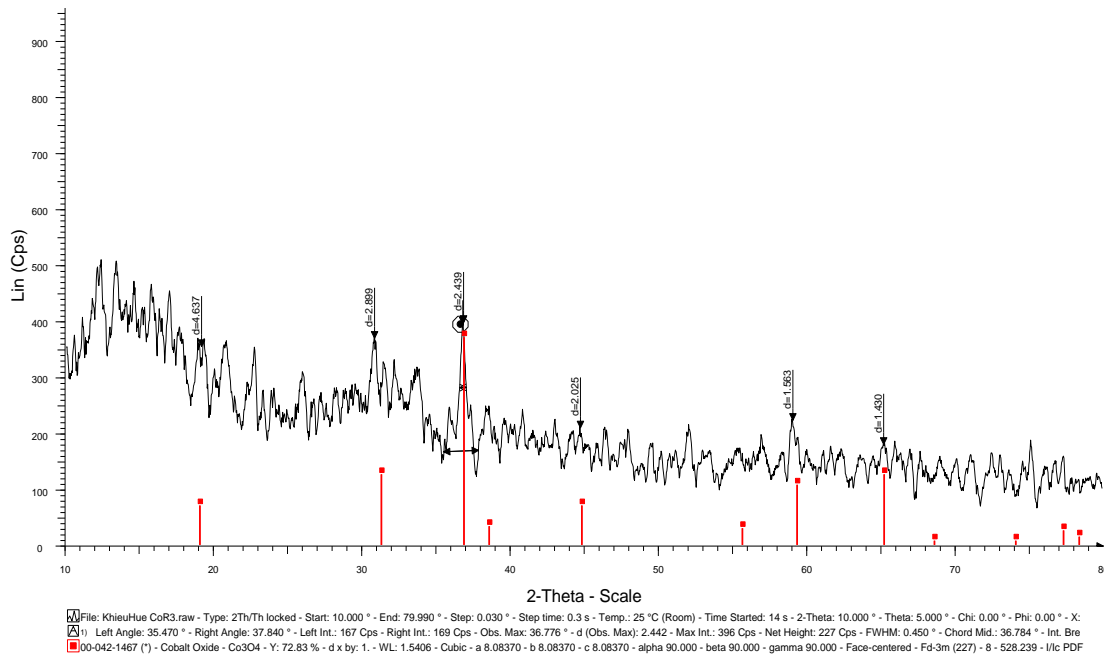
### 3.2. Tổng hợp oxit coban trên template cacbon cầu

Hình 6 là ảnh SEM của oxit coban tổng hợp trên template cacbon cầu ở các tỷ lệ số mol khác nhau. Tỷ lệ mol cacbon :  $Co(NO_3)_2$  là 1, 5, 10 tương ứng với ảnh SEM là Hình 6a, 6b, 6c. Khi hòa tan muối  $Co(NO_3)_2$  thì các ion  $Co^{2+}$  hấp phụ trên bề mặt template cacbon cầu. Trong nghiên cứu này tương ứng tỷ lệ số mol cacbon và  $Co(NO_3)_2$  là 5 thì tạo thành các oxit coban hình cầu. Khi tỷ lệ số mol cacbon và  $Co(NO_3)_2$  là 1 hay 10 tương ứng lượng muối  $Co(NO_3)_2$  lớn hơn hay bé hơn thì không thuận lợi cho việc tạo thành các nano oxit coban cầu. Do đó chọn tỷ lệ mol cacbon :  $Co(NO_3)_2$  là 5 và khảo sát các đặc trưng của nó.



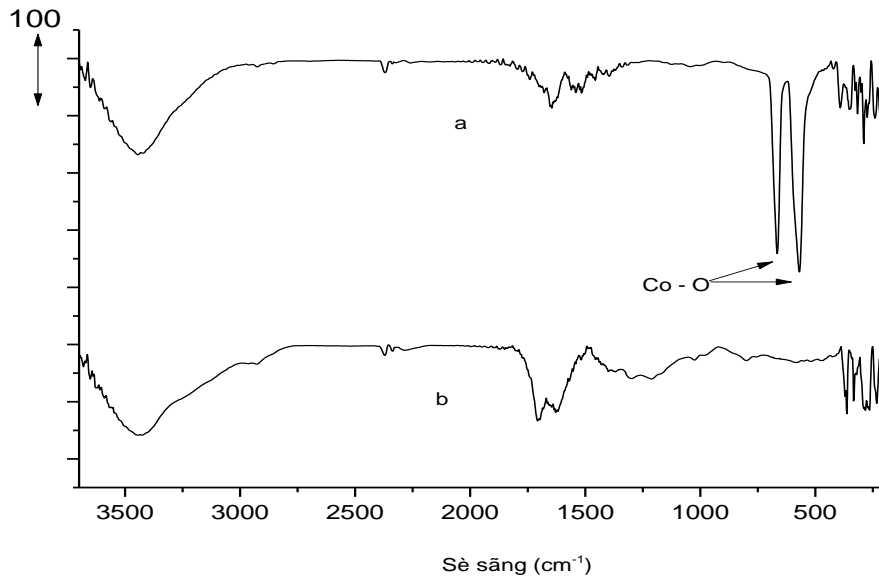
Hình 6. Ảnh SEM của oxit coban trên template cacbon cầu ở các tỷ lệ số mol cacbon :  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  là: a. 1, b. 5, c. 10.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 7) xuất hiện các pic nhiễu xạ phù hợp theo JCPDS số 00 – 042 – 1467 của pha tinh thể  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



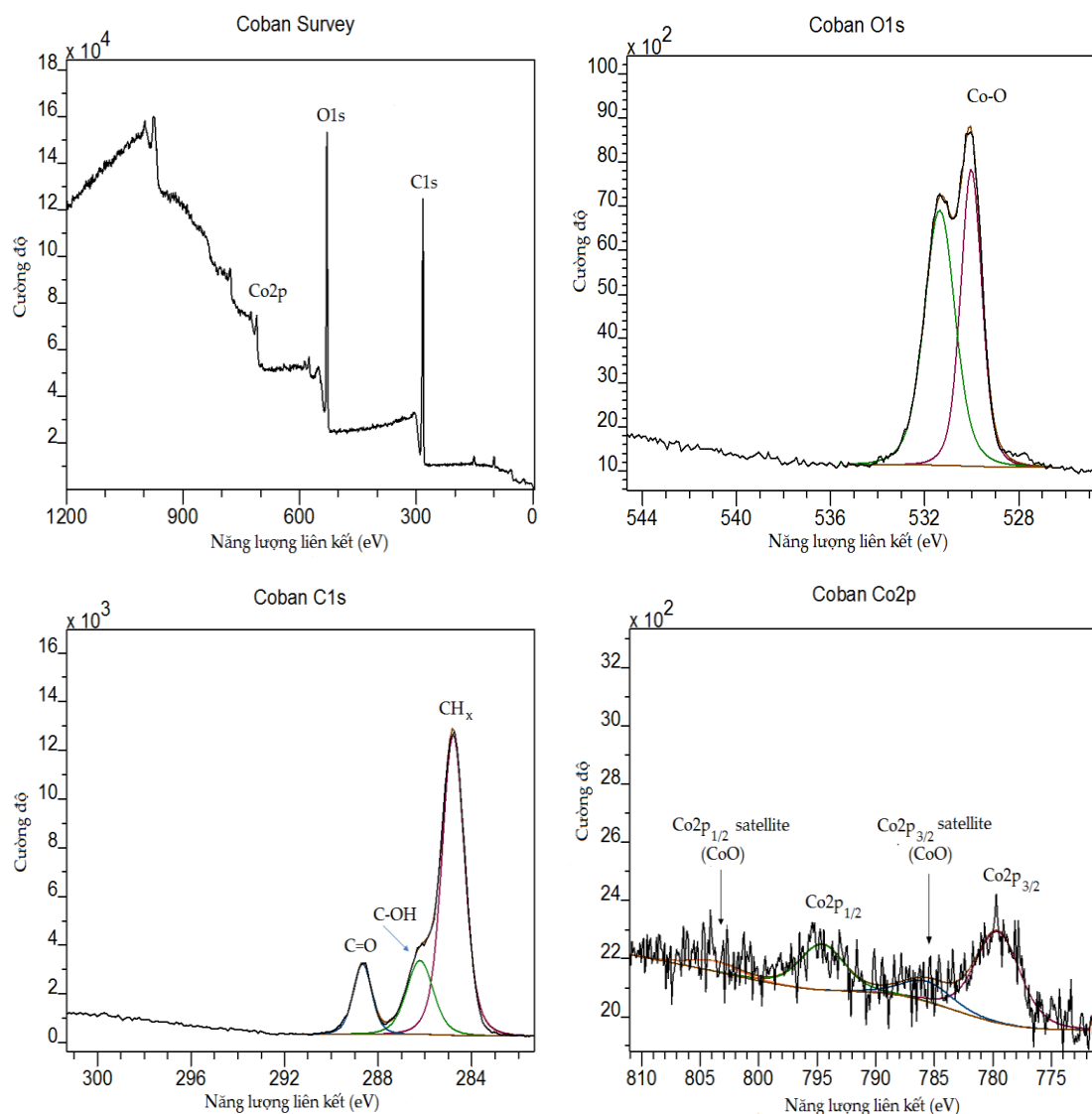
Hình 7. Giản đồ XRD của  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tổng hợp.

Giản đồ hồng ngoại của oxit coban (Hình 8) xuất hiện thêm 2 pic sắc nhọn so với của cacbon ở số sóng  $569\text{ cm}^{-1}$  và  $665\text{ cm}^{-1}$  là dao động giãn của liên kết  $\text{Co} - \text{O}$ , khẳng định cho sự tạo thành oxit spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ) [[14]] phù hợp với giản đồ XRD (Hình 7).



**Hình 8.** Phổ hồng ngoại của a. cacbon cầu tổng hợp; b.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tổng hợp.

Điều này chứng tỏ sản phẩm tổng hợp chứa cả  $\text{Co}^{3+}$  và  $\text{Co}^{2+}$ , trong đó  $\text{Co}^{3+}$  (số sóng  $569 \text{ cm}^{-1}$ ) được cho là ở vị trí bát diện và  $\text{Co}^{2+}$  (số sóng  $665 \text{ cm}^{-1}$ ) ở vị trí tứ diện trong mạng spinel [[15]]. Dao động của nhóm  $\text{C} = \text{O}$  và  $\text{C} = \text{C}$  (số sóng  $1707 \text{ cm}^{-1}$  và  $1618.28 \text{ cm}^{-1}$ ) của vòng thơm giảm mạnh nghĩa là lõi vòng cacbon bị cháy khi nung nhưng vẫn còn tồn tại trong sản phẩm tạo thành. Điều đó được thể hiện rõ của XPS của sản phẩm tổng hợp chứa Co, oxy và cacbon (Hình 9a).



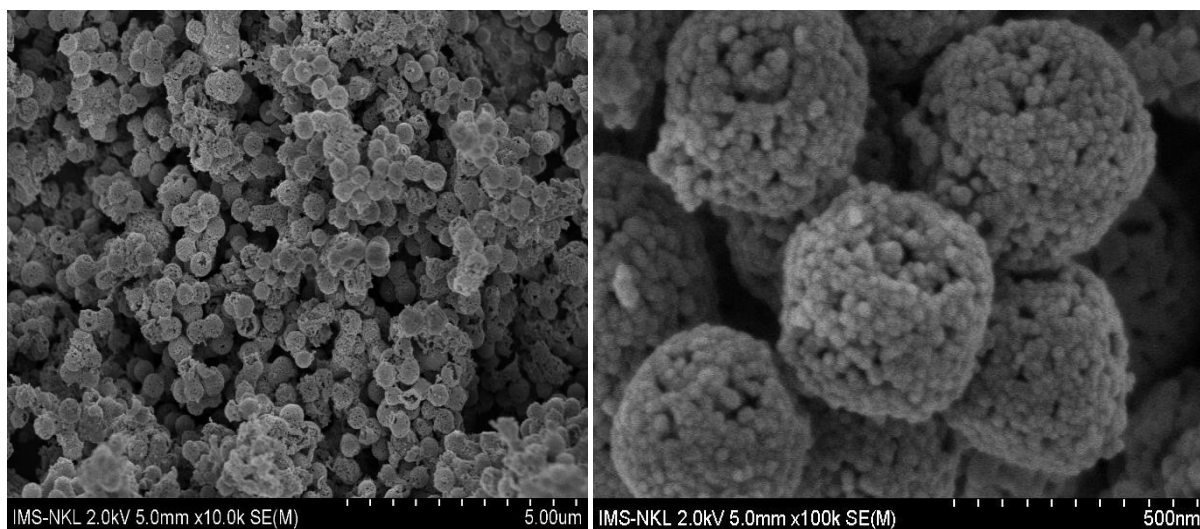
Hình 9. XPS của nano oxit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tổng hợp.

Như vậy, sản phẩm oxit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tổng hợp còn chứa lõi cacbon. Hình 9b là XPS của O 1s có 2 pic hẹp ở năng lượng liên kết ở 530,02 eV, 531,36 eV đặc trưng cho hai loại liên kết của oxy: đó là liên kết kim loại – oxy và liên kết oxy trong nhóm – OH. Hình 9c cho thấy XPS của C1s có đầy đủ các pic ở năng lượng liên kết 284,79 eV, 286,21 eV, 288,67 eV hoàn toàn như hình 5c của cacbon cầu chứng tỏ oxit coban tổng hợp vẫn còn chứa lõi cacbon. Phổ XPS của Co2p có 2 pic  $2p_{3/2}$  ở năng lượng 779,59 eV,  $2p_{1/2}$  794,59 eV được cho là của  $\text{Co}^{2+}$  và  $\text{Co}^{3+}$ , 2 pic vệ tinh  $2p_{3/2}$  ở năng lượng liên kết 785,68 eV và  $2p_{1/2}$  803,73 eV được cho là của  $\text{Co}^{2+}$  [[16]].

Như vậy oxit coban tổng hợp trên template cacbon cầu là những nano hình cầu có kích thước khoảng 300 nm bao gồm lớp vỏ chắc đặc là các hạt nano oxit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bao

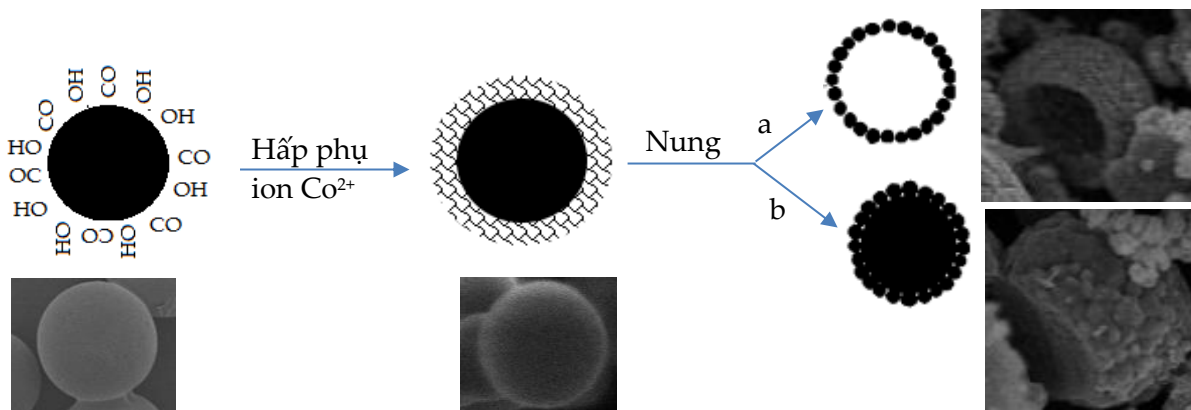


phủ trên template cacbon cầu, sau đó đem nung 550 °C thì lõi cacbon cháy để lại oxit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hình cầu và một phần lõi cacbon không cháy còn lại trong sản phẩm tổng hợp.



Hình 10. Ảnh SEM của nano oxit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tổng hợp.

Từ các kết quả cho thấy quá trình tạo oxit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gồm 2 bước: trước tiên là hấp phụ ion  $\text{Co}^{2+}$  lên template cacbon cầu và tiếp theo là phát triển các nano oxit  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Khi nung thì loại bỏ template cacbon cầu tạo thành nano oxit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cầu rỗng như hình 11a và một phần lõi cacbon tạo cấu trúc lõi/vỏ  $\text{C@Co}_3\text{O}_4$  cầu đặc như hình 11b.



Hình 11. Sơ đồ đề nghị sự tạo thành nano oxit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tổng hợp.

#### 4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã tổng hợp được các nano oxit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hình thái cầu rỗng và hình thái cầu đặc lõi/vỏ  $\text{C@Co}_3\text{O}_4$  có kích thước khoảng 300 nm bằng cách sử dụng template cacbon cầu. Quá trình tạo thành các nano oxit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cầu được xem xét đề nghị. Vật liệu tổng hợp có hình thái cầu này hứa hẹn là vật liệu cảm biến khí tốt.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Y. Zhu, J. Shi, W. Shen, X. Dong, J. Feng, M. Ruan and Y. Li (2005), Stimuli-responsive controlled drug release from a hollow mesoporous silica sphere/polyelectrolyte multilayer core-shell structure, *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol. 44 (32), pp. 5083-5087.
- [2]. J. Wang, K. P. Loh, Y. Zhong, M. Lin, J. Ding and Y. Foo (2007), Bifunctional FePt Core-Shell and Hollow Spheres: Sonochemical Preparation and Self-Assembly, *Chem. Mater.*, Vol. 19 (10), pp. 2566-2572.
- [3]. R. Yang, H. Li, X. Qiu and L. Chen (2006), A Spontaneous Combustion Reaction for Synthesizing Pt Hollow Capsules Using Colloidal Carbon Spheres as Templates, *Chem.-Eur. J.*, Vol. 12 (15), pp. 4083 - 4090.
- [4]. H. Zhou, T. Fan, D. Zhang, Q. Guo and H. Ogawa (2007), Novel Bacteria-Templated Sonochemical Route for the in Situ One-Step Synthesis of ZnS Hollow Nanostructures, *Chem. Mater.*, Vol. 19 (9), pp. 2144 - 2146.
- [5]. J. Huang, Y. Xie, B. Li, Y. Liu, Y. Qian and S. Zhang (2000), In-Situ Source-Template-Interface Reaction Route to Semiconductor CdS Submicrometer Hollow Spheres, *Adv. Mater.*, Vol. 12 (10), pp. 808 - 811.
- [6]. S. Wang, F. Gu and M. K. Lu (2006), Sonochemical Synthesis of Hollow PbS Nanospheres, *Langmuir*, Vol. 22 (1), pp. 398 - 401.
- [7]. J. Hu, M. Chen, X. Fang, L. Wu\* (2011), Fabrication and application of inorganic hollow spheres, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 40, pp. 5472-5491.
- [8]. X. Sun, Y. Li (2004), Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticle, *Angew Chem. Int. Ed.*, Vol. 43 (5), pp. 597-601.
- [9]. D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, C. Piccirillo, L. Armelao (2001), Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition, *Chem. Mater.*, Vol. 13 (2), pp. 588-593.
- [10]. T. Sakaki, M. Shibata, T. Miki, H. Hirose, N. Hayashi (1996), Reaction model of cellulose decomposition in near-critical water and fermentation of products, *Bioresource Technology*, Vol. 58 (2), pp. 197-202.
- [11]. R. Molina, J. P. Espino, F. Yubero, P. Erra, A. R. González Elipé (2005), XPS analysis of down stream plasma treated wool: influence of the nature of the gas on the surface modification of wool, *Appl Surf Sci*, Vol. 252 (5), pp. 1417-1429.
- [12]. W. Xia, Y. Wang, R. Bergström, Kundu S, M. Muhler (2007), Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption, *Appl Surf Sci*, Vol. 254(1), pp. 247-250.
- [13]. B. M. Abu-Zied and S. A. Soliman (2009), Nitrous oxide decomposition over  $\text{MCO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$  (M = Ca, Sr, Ba) catalysts, *Catalysis Letters*, Vol. 132 (3-4), pp. 299-310.
- [14]. T. Umegaki\*, T. Inoue, Y. Kojima (2016), Fabrication of hollow spheres of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for catalytic oxidation of carbon monoxide, *J. Alloys Compounds*, Vol. 663, pp. 68 - 76.

- [15]. N. Wang, P. Zhao, Q. Zhang, M. Yao, W. Hu\* (2017), Monodisperse nickel/cobalt oxide composite hollow spheres with mesoporous shell for hybrid supercapacitor: A facile fabrication and excellent electrochemical performance, *Composites Part B*, Vol. 113, pp. 144 – 151.
- [16]. J-G Kim, DL Pugmire, D Battaglia, MA Langell (2000), Analysis of the NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel surface with Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl Surf Sci*, Vol. 165(1), pp.70 - 84.

## SYNTHESIS OF COBALT OXIDE SPHERES WITH A TEMPLATE OF CARBON SPHERES

Nguyen Thi Thu Phuong, Le Thi Hoa\*

Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University

\*Email: lethihoachem@gmail.com

### ABSTRACT

In the study, cobalt oxide spheres were fabricated by carbon spheretemplates. The shells were formed by the precipitation of ion Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup> on carbon templates and then removed carbon templates by calcination process. The X-ray diffraction pattern indicates that the as-prepared spheres are cubic phase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The results of scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and infrared indicate that Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> shows a hollow spheres and core/shell C@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> structure with an average 300 nm in diameter. The formation process of the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spheres are suggested.

**Keywords:** carbon spheres, cobalt oxide spheres, template.

*Nghiên cứu tổng hợp nano oxit coban hình thái cầu từ template cacbon cầu*



**Nguyễn Thị Thu Phương** sinh ngày 01/09/1988 tại thành phố Huế. Năm 2010, bà tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Từ năm 2015 - 2017 là học viên cao học chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.



**Lê Thị Hòa** sinh ngày 04/8/1975 tại thành phố Huế. Bà tốt nghiệp cử nhân ngành Hóa học năm 1997 và thạc sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý năm 2002 tại Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, nhận học vị tiến sĩ năm 2014 tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Từ năm 1999 đến nay bà là giảng viên Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Hóa lý thuyết, vật liệu nano.