

## TÍNH NHẠY KHÍ H<sub>2</sub>S CỦA CẢM BIẾN NANO OXIT COBAN HÌNH THÁI CẦU TỪ TEMPLATE CACBON CẦU

Lê Thị Hòa

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

Email: lethihoachem@gmail.com

Ngày nhận bài: 15/5/2019; ngày hoàn thành phản biện: 10/6/2019; ngày duyệt đăng: 02/7/2019

### TÓM TẮT

Cacbon cầu được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở 185°C trong 5 giờ có đường kính từ 200 – 300 nm. Từ cacbon cầu này làm template để tổng hợp vật liệu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> có hình thái cầu với đường kính từ 300 – 400 nm. Vật liệu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tổng hợp được đặc trưng bằng XRD, SEM, UV-Vis, IR, BET. Vật liệu có tính cảm biến với khí độc H<sub>2</sub>S trong khoảng nhiệt độ từ 150°C đến 350°C. Độ nhạy khí của vật liệu tổng hợp được khảo sát ở các nồng độ khí H<sub>2</sub>S, đặc biệt là vật liệu có độ nhạy khí ngay cả khi nồng độ H<sub>2</sub>S thấp chỉ là 1 ppm.

**Từ khóa:** cacbon cầu, coban oxit cầu, cảm biến khí H<sub>2</sub>S, template.

### 1. MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, các oxit bán dẫn đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học. Trong số đó, các oxit bán dẫn loại n như SnO<sub>2</sub> [[1], [2] ], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [[3]], TiO<sub>2</sub> [[4] ], ... đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong quản lý khí thải môi trường. Trái lại, các oxit bán dẫn loại p như Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> , CuO , NiO [[5]], ...chưa được nghiên cứu nhiều, cụ thể là số công trình công bố của bán dẫn loại p chỉ chiếm 9,41 % so với công bố của bán dẫn loại n (theo khảo sát bài báo của knowledge ngày 15/7/2013).

Trong số các nano oxit bán dẫn loại p, nano Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> là bán dẫn có triển vọng ứng dụng trong cảm biến khí, xúc tác dị thể, thiết bị điện, ... [[6]]. Nano Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được tổng hợp có nhiều hình thái khác nhau như hình thái cầu, hình lập phương, hình sợi, .... [[7], [8], [9]]. Tính chất của nano oxit Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phụ thuộc nhiều vào hình thái, cấu trúc, kích thước ... [[6], [10], [11]]. Hydro sunfua H<sub>2</sub>S là chất khí có mùi trứng thối và rất độc. Trong công nghiệp, khí H<sub>2</sub>S là khí thải của quá trình tinh chế dầu mỏ, tái sinh sợi, xử lý rác thải, .... Trong tự nhiên, khí này là sản phẩm của sự phân hủy những chất hữu cơ ở hệ thống vệ sinh và cống thoát nước thải. Nếu khí có ở nồng độ rất cao thì có hại cho

sức khỏe, thậm chí có thể gây chết người [[12]] . Vì thế trong bài báo này, đã nghiên cứu khảo sát tính nhạy khí H<sub>2</sub>S của vật liệu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tổng hợp có hình thái cầu khi sử dụng template carbon cầu.

## 2. THỰC NGHIỆM

Glucose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O (Merck)) được sử dụng để tổng hợp template nano carbon cầu, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Merck) dùng làm tiền chất tổng hợp nano oxit coban, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (PA, Trung quốc) được dùng làm môi trường để kết tinh.

Bài báo này tổng hợp nano carbon cầu theo tài liệu [[13], [14]] như sau: cho 4 g gluco vào 40 mL nước khuấy tan và đưa dung dịch này vào bình Teflon, đậy kín và thủy nhiệt ở 185 °C trong 8 giờ. Hỗn hợp thu được được ly tâm, rửa bằng etanol nhiều lần được sản phẩm carbon cầu.

Hòa tan 4 g carbon cầu tổng hợp trong 40 mL nước cất, thêm tiếp 1,2 g muối

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 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 được lọc, rửa bằng etanol vài lần, sấy ở 60°C trong 24 giờ và nung 550°C trong 5 giờ để loại template carbon thu được oxit coban cầu.

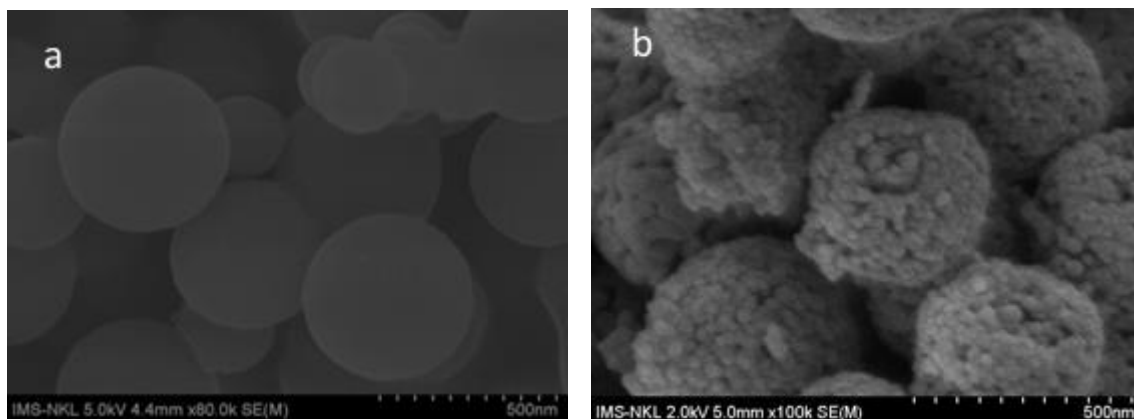
Thành phần pha tinh thể được nghiên cứu bằng nhiễu xạ tia X (Bruker, Advance D8) dùng tia bức xạ Cu K $\alpha$  với  $\lambda = 1,546 \text{ \AA}$  và tốc độ 0,01 độ/phút. Hình thái của vật liệu được nghiên cứu bằng hiển vi điện tử quét SEM (JSM-5300 LV). Phân tích cấu trúc bề mặt được xác định bằng 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.

Đo độ nhạy khí: hòa tan vật liệu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tổng hợp trong ethanol rồi dùng micropipet nhỏ phủ trên điện cực rỗng lọc. Sau đó ủ ở 600°C trong 5 giờ. Khí đo là H<sub>2</sub>S có nồng độ khảo sát từ 1 ppm – 20 ppm ở nhiệt độ 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C. Tốc độ dòng khí đo và không khí được giữ không đổi là 200 sccm (cm<sup>3</sup>/phút). Thời gian đo của mỗi nồng độ khí là khoảng 200 giây để tương tác khí với bề mặt điện cực đạt trạng thái bão hòa. Độ nhạy khí S của bán dẫn loại p được xác định  $S = R_g/R_a$ , với  $R_g$ ,  $R_a$  tương ứng là điện trở của khí cần đo và của không khí [[5]]. Điện trở được ghi tự động khi đưa khí vào bởi chương trình phần mềm Keithley của máy tính được kết nối với máy đo.

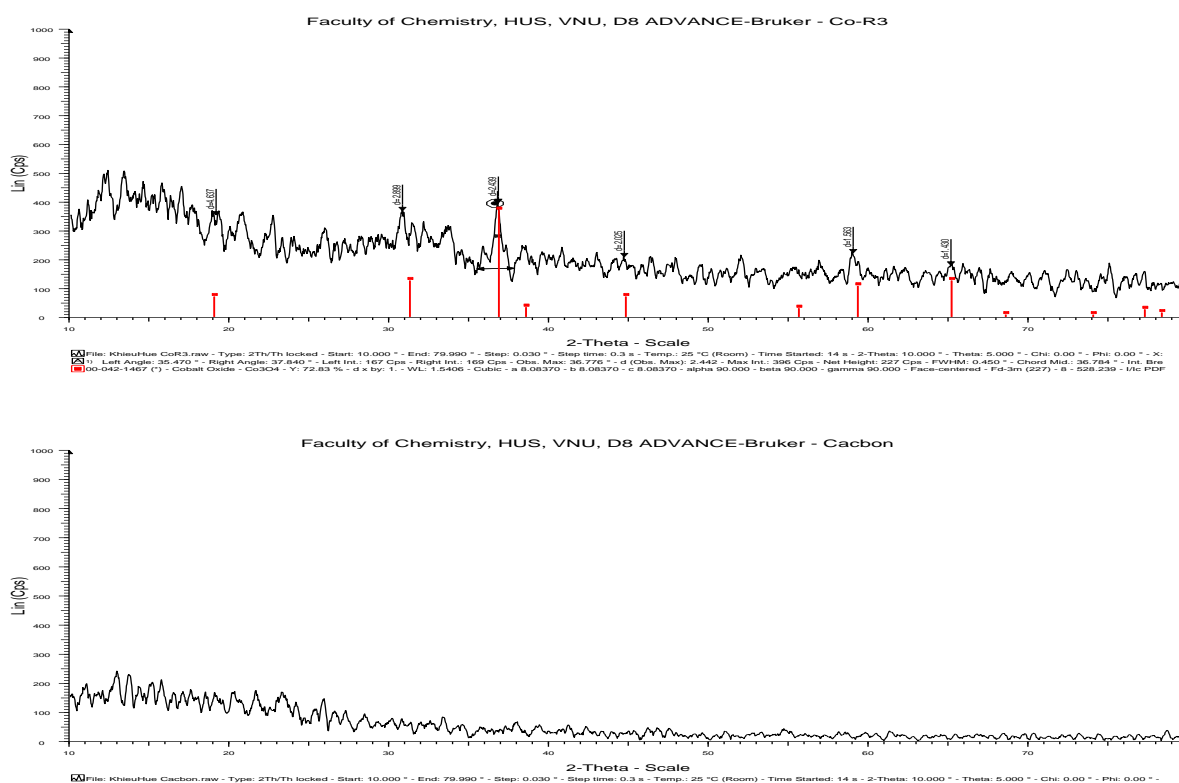
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Tổng hợp template cacbon cầu

Ảnh SEM ở Hình 1a cho thấy cacbon được tổng hợp có hình thái quả cầu tương đối đồng đều, bề mặt nhẵn với đường kính khoảng từ 200 - 300 nm. Cacbon cầu được sử dụng như là template để tẩm oxit cobalt, kết quả ảnh SEM Hình 1b thu được là các quả cầu có kích thước lớn hơn khoảng từ 300 – 400 nm bao gồm những hạt nano nhỏ sắp xếp trên quả cầu cacbon để tạo thành quả cầu lớn.

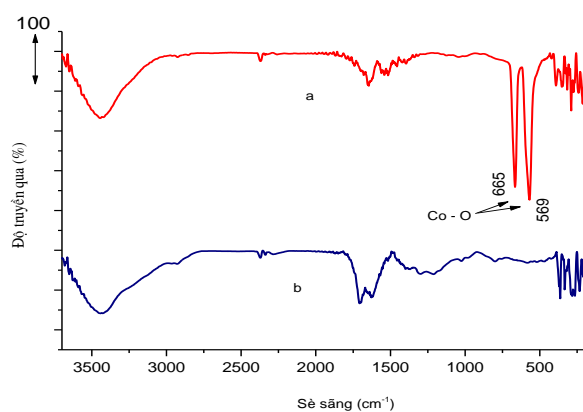


Hình 1. Ảnh SEM a. Cacbon cầu tổng hợp, b. Oxide cobalt

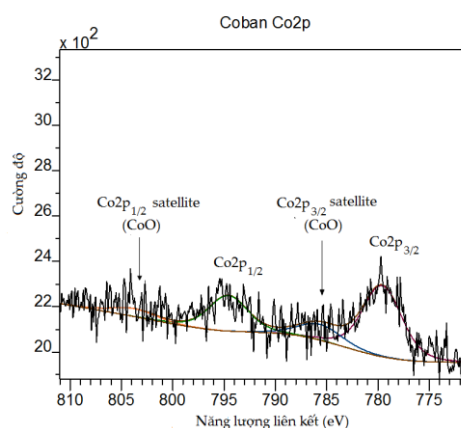


Hình 2. Giản đồ XRD của cacbon cầu và oxide cobalt tổng hợp.

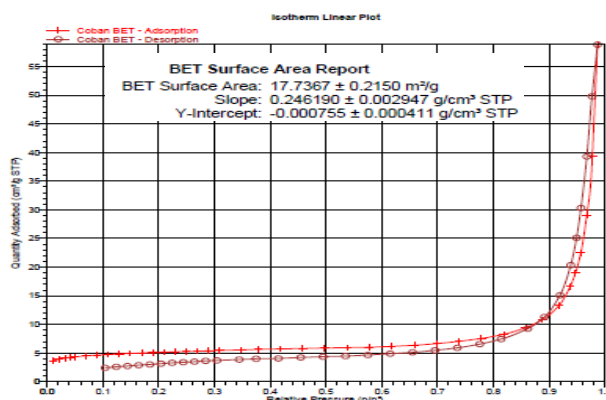
Giải đồ nhiễu xạ tia X hình 2 cho thấy nano carbon tổng hợp ở dạng vô định hình. Trong khi đó giải đồ XRD của oxide cobalt tổng hợp xuất hiện các pic nhiễu xạ phù hợp theo JCPDS số 00 – 042 – 1467 của pha tinh thể Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Điều này được khẳng định ở giải đồ phổ hồng ngoại của oxit coban (Hình 3) xuất hiện thêm 2 pic sắc nhọn so với của carbon ở số sóng 569 cm<sup>-1</sup> và 665 cm<sup>-1</sup> là dao động hóa trị của liên kết Co – O, khẳng định cho sự tạo thành oxit spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ) [[15]]. Số sóng 569 cm<sup>-1</sup> được cho là ở vị trí bát diện của Co<sup>3+</sup> và số sóng 665 cm<sup>-1</sup> được cho là Co<sup>2+</sup> ở vị trí tứ diện trong mạng spinel [[16], [17]]. Dao động của nhóm C = O và C = C (số sóng 1707 cm<sup>-1</sup> và 1618,28 cm<sup>-1</sup>) của vòng thơm giảm mạnh nghĩa là lõi carbon bị cháy khi nung. Phổ XPS (Hình 5) này có 2 pic 2p<sub>1/2</sub> ở năng lượng 779,59 eV 2p<sub>1/2</sub> 794,59 eV được cho là của Co<sup>2+</sup> và Co<sup>3+</sup> trong khi 2 pic vệ tinh 2p<sub>3/2</sub> ở năng lượng liên kết 785,7 eV và 2p<sub>1/2</sub> 803,7 eV được cho là của Co<sup>2+</sup> [[18]].



Hình 3. Phổ hồng ngoại của a. Cacbon cầu tổng hợp; b. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tổng hợp.



Hình 4. Phổ XPS của Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tổng hợp.



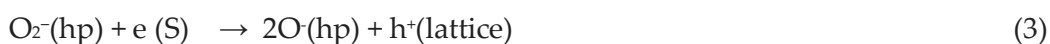
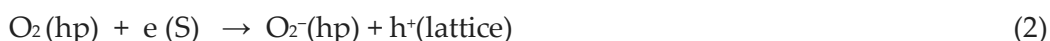
Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ của vật liệu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tổng hợp.

Hình 5 là đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> của vật liệu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tổng hợp là loại III của vật liệu không xốp nên diện tích bề mặt riêng BET đo được là 17,7 m<sup>2</sup>/g.

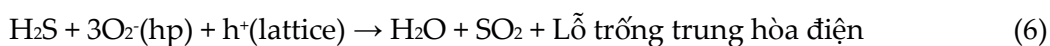
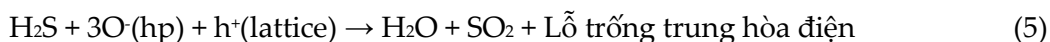
Đường trễ là kiểu H1 có nhánh hấp phụ và khử hấp phụ đối xứng tương ứng sự hình thành mao quản giữa các hạt nano  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Vật liệu nano oxit coban cầu tổng hợp có tính nhạy khí  $\text{H}_2\text{S}$  trong một khoảng nhiệt độ rộng 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C và 350 °C. Nồng độ khí  $\text{H}_2\text{S}$  khảo sát ở năm nồng độ 1 ppm, 2,5 ppm, 5 ppm, 10 ppm và 20 ppm.

Khi đưa không khí vào thì oxy của không khí hấp phụ và lấy điện tử trên bề mặt vật liệu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (S) như phản ứng (2), (3), (4); sẽ tạo thành lớp vỏ tích lũy lỗ trống trên bề mặt vật liệu và các dạng hấp phụ ( $\text{O}_2^-$ , O,  $\text{O}^{2-}$ ) [[5]]. Sự hấp phụ này càng nhiều thì lớp vỏ tích lũy lỗ trống của vật liệu càng tăng nên điện trở của vật liệu  $R_a$  giảm.

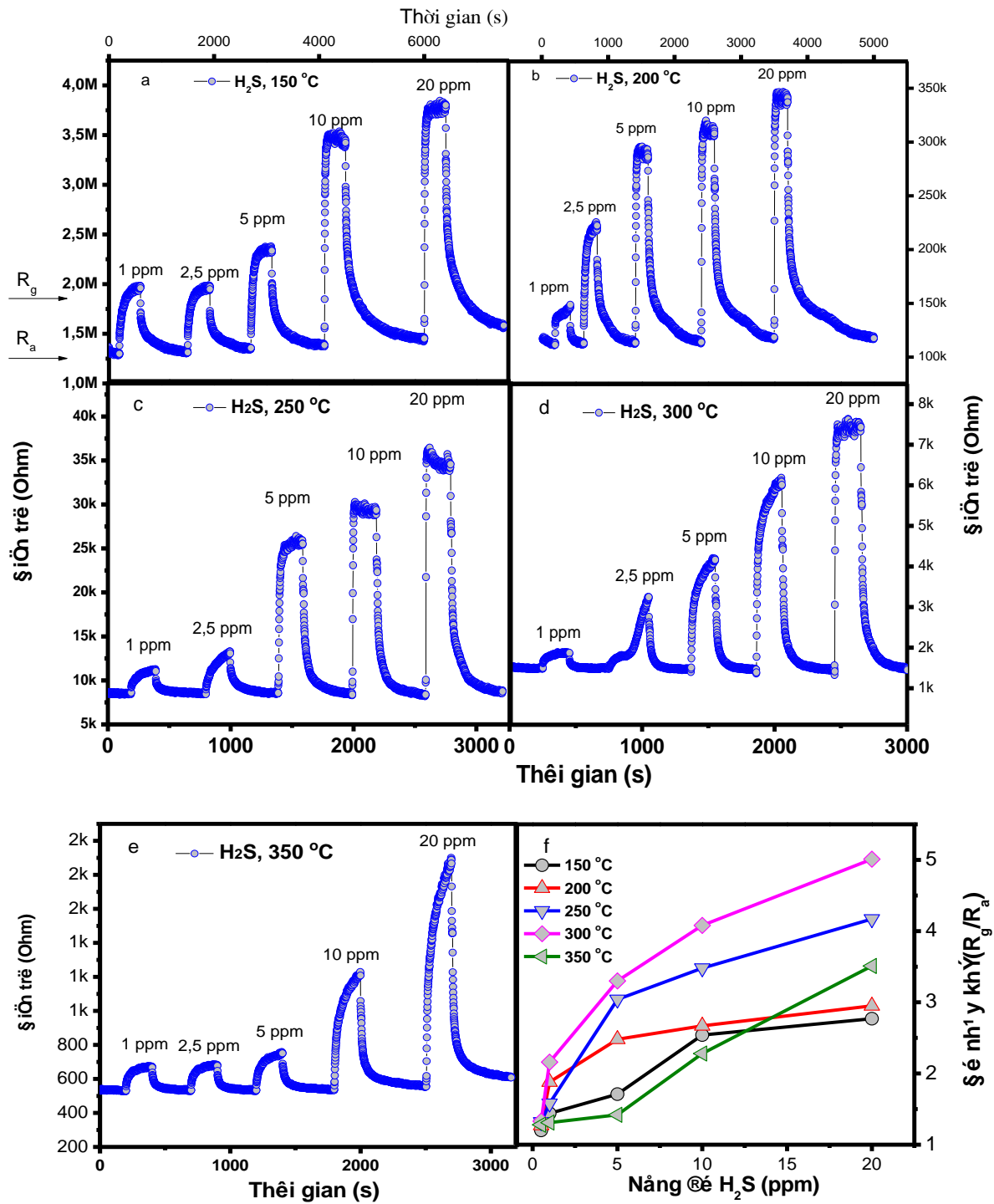


Khi đưa khí khử  $\text{H}_2\text{S}$  vào thì tác dụng với các dạng hấp phụ của oxy như phản ứng (5), (6) trả lại điện tử cho vật liệu, trung hòa điện lỗ trống nên số lỗ trống ở lớp vỏ giảm, dẫn đến điện trở cảm biến  $R_g$  tăng. Nồng độ  $\text{H}_2\text{S}$  càng tăng thì điện trở cảm biến càng tăng:



Khi nhiệt độ tăng từ 150 °C lên 300 °C thì quá trình hấp phụ là chính và xảy ra nhanh nên điện trở của khí đo  $\text{H}_2\text{S}$  ( $R_g$ ) tăng, dẫn đến độ nhạy khí tăng. Khi nhiệt độ tăng đến 350 °C thì quá trình giải hấp phụ chiếm ưu thế, làm điện trở của khí đo giảm và do đó độ nhạy khí giảm. Từ đồ thị Hình 6 thì nhiệt độ tối ưu để cảm biến hoạt động là 300 °C, điều này cũng trùng với công bố của tác giả Quang [[19]] nhưng vật liệu của công bố này cảm biến ở nhiệt độ cao hơn là 250°C, 300°C, 350°C. Ở nhiệt độ này thì độ nhạy khí của vật liệu tổng hợp có giá trị lớn nhất là 5,01 khi nồng độ  $\text{H}_2\text{S}$  là 20 ppm. Đối chiếu với công bố của Quang là tổng hợp vật liệu mao quản  $\text{Co}_3\text{O}_4$  có hình thái chuỗi mắt xích bằng phương pháp thủy nhiệt không có chất hoạt động bề mặt thì có độ nhạy khí xấp xỉ là 5 nhưng ở nồng độ khí  $\text{H}_2\text{S}$  là 100 ppm. Như vậy, vật liệu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tổng hợp được có cảm biến khí ở nhiệt độ thấp hơn và nồng độ khí thấp hơn so với công bố [[19]]. Đây là chính là mong muốn của các nhà nghiên cứu để chế tạo vật liệu cảm biến nhằm ứng dụng phát hiện khí.

Tính nhạy khí H<sub>2</sub>S của cảm biến nano oxit coban hình thái cầu từ template carbon cầu



Hình 6. Điện trở của vật liệu cảm biến khí H<sub>2</sub>S ở các nhiệt độ a. 150°C, b. 200°C, c. 250°C, d. 300°C, e. 350°C, f. Độ nhạy khí của vật liệu ở các nồng độ H<sub>2</sub>S.

#### 4. KẾT LUẬN

Vật liệu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tổng hợp có hình thái cầu có đường kính từ 300 – 400 nm khi sử dụng template cacbon cầu. Vật liệu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tổng hợp có cảm biến khí  $\text{H}_2\text{S}$  trong khoảng nhiệt độ rộng từ 150 °C đến 350 °C và nhiệt độ cảm biến thấp ở 150 °C. Đặc biệt là nồng độ cảm biến của vật liệu tổng hợp rất nhỏ chỉ là 1 ppm, độ nhạy khí có giá trị lớn nhất là 5,1 khi đo ở nhiệt độ là 300 °C và nồng độ khí là 20 ppm. Do đó, vật liệu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tổng hợp có khả năng ứng dụng để làm cảm biến phát hiện khí độc  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, M. Moskovits (2003), Detection of CO and O<sub>2</sub> using tin oxide nanowire sensors, *Adv. Mater.*, Vol. 15, pp. 997–1000.
- [2]. J.P. Cheng, J. Wang, Q.Q. Li, H.G. Liu, Y. Li (2016), A review of recent developments in tin dioxide composites for gas sensing application, *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 44, pp. 1–22.
- [3]. Y. Huang, W. Chen, S. Zhang, Z. Kuang, D. Ao, N.R. Alkurd, W. Zhou, W. Liu, W. Shen, Z. Li (2015), A high performance hydrogen sulfide gas sensor based on porous  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  operates at room-temperature, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 351, pp. 1025–1033.
- [4]. G.S. Devi, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira (2002), Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>-based powders and their gas-sensing properties, *Sens. Actuators B*, Vol. 87, pp 122–129.
- [5]. H-J Kim., J-H Lee (2014), Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview, *Sens. Actuators B*, Vol. 192, pp. 607–627.
- [6]. C. Nethravathi, S. Sen, N. Ravishankar, M. Rajamathi, C. Pietzonka, B. Harbrecht (2005), Ferrimagnetic nanogranular  $\text{Co}_3\text{O}_4$  through solvothermal decomposition of colloiddally dispersed monolayers of  $\alpha$  - Cobalt hydroxide, *Phys. Chem. B*, Vol. 109, pp. 11468 -11472.
- [7]. T. He, D. R. Chen, X. L. Jiao, Y. Y. Xu, Y. X. Gu (2004), Surfactants – assisted solvothermal synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow spheres with oriented aggregation nanostructures and Tunable particle size, *Langmuir*, Vol. 20 (19), pp. 8404 – 8408.
- [8]. Y. Q. Wang, C. M. Yang, W. Schmidt, B. Spliethoff, E. Bill, F. Schuth (2005), Weakly Ferromagnetic Ordered Mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Synthesized by Nanocasting from Vinyl-Functionalized Cubic Ia3d Mesoporous Silica, *Adv. Mater.*, Vol. 17 (1), pp. 53 -56.
- [9]. B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C. R. Martin (1997), Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures, *Chem. Mater.*, Vol. 9 (11), pp. 2544 – 2550.
- [10]. W. Y. Li, L. N. Xu, J. Chen (2005),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanomaterials in Lithium-Ion Batteries and Gas Sensors, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 15 (5), pp. 851 - 857.
- [11]. J. Wollenstein, M. Burgmair, G. Plescher, T. Sulima, J. Hildenbrand, H. Bottner, I. Eisele (2003), Cobalt oxide based gas sensors on silicon substrate for operation at low temperatures, *Sens. Actuators B*, Vol. 93, pp. 442 – 448.

- [12]. J. Lindenmann, V. Matzi, N. Neuboek, B. Ratzenhofer-Komenda, A. Maier, F. Smolle-Juettner (2010), Severe hydrogen sulphide poisoning treated with 4-dimethylaminophenol and hyperbaric oxygen, *Div. Hyper. Med.*, 40, pp. 213.
- [13]. X. Sun, Y. Li (2004), Colloidal carbon spherers and their core/shell structures with noble-metal nanoparticle, *Angew Chem. Int. Ed*, Vol. 43 (5), pp. 597-601.
- [14]. Nguyễn Thị Thu Phương, Lê Thị Hòa (2017), Nghiên cứu tổng hợp nano oxit coban hình thái cầu từ template cacbon cầu , Tạp chí Khoa học và Công nghệ ĐHKH, 10 (1), tr. 97 – 108.
- [15]. B. M. Abu-Zied and S. A. Soliman (2009), Nitrous oxide decomposition over MCO<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (M = Ca, Sr, Ba) catalysts, *Catalysis Letters*, Vol. 132 (3-4), pp. 299–310.
- [16]. T. Zhou, P. Lu, Z. Zhang, Q. Wang, A. Umar (2016), Perforated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoneedles assembled in chrysanthemum-like Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> structures for ultra-high sensitive hydrazine chemical sensor, *Sens. Actuators B*, Vol. 235, pp. 457–465.
- [17]. Y. Liu, G. Zhu, B. Ge, H. Zhou, A. Yuan, X. Shen (2012), Concave Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> octahedral mesocrystal: polymer-mediated synthesis and sensing properties, *Cryst Eng Comm.*, Vol. 14, pp. 6264 – 6270.
- [18]. 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.
- [19]. Pham Long Quang, Nguyen Duc Cuong, Tran Thai Hoa, Hoang Thai Long, Chu Manh Hung, Dang Thi Thanh Le, Nguyen Van Hieu (2018), Simple post-synthesis of mesoporous p-type Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanochains for enhanced H<sub>2</sub>S gas sensing performance, *Sens. Actuators B*, Vol. 270, pp.158-166.



## ENHANCED H<sub>2</sub>S GAS SENSING BY COBALT OXIDE SPHERES WITH A TEMPLATE OF CARBON SPHERES

**Le Thi Hoa**

Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University

Email: lethihoachem@gmail.com

### ABSTRACT

In the paper, carbon spheres were synthesized by hydrothermal method at 185°C for 5 hours with a diameter of 200-300 nm. These carbon spheres were the template for synthesizing nanostructures Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with a spherical diameter of 300 – 400 nm. The as-prepared nanostructures Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were characterized by means of the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), ultraviolet (UV-Vis) and isotherms of nitrogen adsorption/desorption. The obtained Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> exhibits sensing property toward toxic gas H<sub>2</sub>S in the working temperature range of 150°C to 350°C. Gas sensing properties of fabricated nanostructures Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were investigated with different concentration of H<sub>2</sub>S gas, especially concentration of H<sub>2</sub>S gas is only 1 ppm.

**Keywords:** carbon spheres, cobalt oxide spheres, sensor of H<sub>2</sub>S gas, template.



**Lê Thị Hòa** sinh ngày 04/08/1975 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 tại Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế vào năm 2002. Năm 2014, bà nhận học vị tiến sĩ tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Từ năm 1999 đến nay, bà là cán bộ giảng dạy tại Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

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

