

TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ  
KHOA SƯ PHẠM TRUNG HỌC

BÁO CÁO KẾT QUẢ THỰC HIỆN  
ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC SINH VIÊN

CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO  $\text{MoS}_2$  VÀ THỬ NGHIỆM  
ỨNG DỤNG PHÂN HỦY CHẤT MÀU HỮU CƠ

Chủ nhiệm đề tài : NGUYỄN THỊ ANH

Lớp: D14KHTN

Ngành : Sư phạm KHTN

NINH BÌNH – 2023

TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ  
KHOA SƯ PHẠM TRUNG HỌC

BÁO CÁO KẾT QUẢ THỰC HIỆN  
ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC SINH VIÊN

CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO  $\text{MoS}_2$  VÀ THỬ NGHIỆM  
ỨNG DỤNG PHÂN HỦY CHẤT MÀU HỮU CƠ

Chủ nhiệm đề tài : NGUYỄN THỊ NGÀ  
Các thành viên: NGUYỄN THÙY LINH  
PHẠM THỊ THÀNH HƯNG  
MAI SỸ THIÊN  
Lớp: D14KHTN  
Người hướng dẫn khoa học: ThS. VÕ THỊ LAN PHƯƠNG

Xác nhận của GV hướng dẫn

Chủ nhiệm đề tài

Võ Thị Lan Phương

Nguyễn Thị Nga

NINH BÌNH – 2023

# MỤC LỤC

<b>MỤC LỤC</b> .....	<b>i</b>
<b>DANH MỤC CÁC BẢNG</b> .....	<b>iii</b>
<b>DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ</b> .....	<b>iv</b>
<b>DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU CÁC CHỮ VIẾT TẮT</b> .....	<b>v</b>
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	<b>1</b>
1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VÀ TÍNH CẤP THIẾT CỦA ĐỀ TÀI .....	1
2. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU .....	3
3. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU .....	3
4. CÁCH TIẾP CẬN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....	3
<b>Chương 1. TỔNG QUAN</b> .....	<b>5</b>
1.1. CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU MoS <sub>2</sub> .....	5
1.2. TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU MoS <sub>2</sub> .....	8
1.3. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP VẬT LIỆU MoS <sub>2</sub> .....	9
1.3.1. Phương pháp vật lý bóc tách cơ học .....	10
1.3.2. Phương pháp lắng đọng hơi hóa học .....	13
1.3.3. Phương pháp thủy nhiệt .....	14
1.3.4. Phương pháp dung nhiệt.....	16
1.4. CÁC ỨNG DỤNG CỦA MoS <sub>2</sub> .....	18
1.4.1. Ứng dụng lưu trữ năng lượng.....	19
1.4.2. Sản xuất hydro quang xúc tác bằng MoS <sub>2</sub> .....	20
1.4.3. Chất bôi trơn .....	21
1.4.4. Xử lý chất gây ô nhiễm.....	22
<b>Chương 2. THỰC NGHIỆM</b> .....	<b>25</b>
2.1. CHẾ TẠO VẬT LIỆU MoS <sub>2</sub> .....	25
2.2. KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA VẬT LIỆU .....	26
2.2.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM).....	26
2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (HR-TEM) .....	27
2.2.3. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD) .....	27
2.3. KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU .....	29
2.3.1. Xây dựng đường chuẩn nồng độ của dung dịch chất màu .....	29
2.3.2. Các bước khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu.....	29

<b>Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN</b> .....	<b>31</b>
3.1. KẾT QUẢ CHẾ TẠO VẬT LIỆU MoS <sub>2</sub> .....	31
3.1.1. Kết quả chụp ảnh SEM .....	31
3.1.2. Kết quả chụp ảnh HRTEM.....	31
3.1.3. Kết quả phổ XRD .....	32
3.2. KẾT QUẢ ĐO QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY CHẤT MÀU HỮU CƠ.....	34
<b>KẾT LUẬN</b> .....	<b>40</b>
<b>DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO</b> .....	<b>41</b>

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU CÁC CHỮ VIẾT TẮT

TT	Ký hiệu	Viết tắt Tên tiếng Anh	Nghĩa tiếng Việt
1.	MoS <sub>2</sub>	Molybdenum disulfide	MoS <sub>2</sub>
2.	TMDCs	Transition metal dichalcogenides	Dichalcogenua kim loại chuyển tiếp
3.	2D	Two-dimensional structure	Cấu trúc hai chiều
4.	T	Trigonal <i>structure</i>	Cấu trúc bát diện
5.	H	Hexagonal <i>structure</i>	Cấu trúc lăng trụ tam giác
6.	R	Rhomboedric <i>structure</i>	Cấu trúc lục diện
7.	SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
8.	HR-TEM	High-resolution transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao
9.	UV	Ultraviolet	Tia tử ngoại
10.	PVP	polyvinyl pyrrolidone	Chất hoạt động bề mặt PVP
11.	XRD	X-ray diffraction	Nhiễu xạ tia X
12.	rpm	Revolutions per minute	Vòng quay/ phút
13.	abs	Absorption	Hấp thụ
14.	C	Concentration	Nồng độ
15.	CVD	Chemical vapor deposition	Lắng đọng hơi hoá học
16.	UV-Vis	Ultraviolet – Visible	Phổ tử ngoại – khả kiến
17.	MB	Methylen Blue	Xanh Methylen
18.	CV	Crystal violet	Tím tinh thể

## DANH MỤC CÁC BẢNG

<b>Bảng 1.1.</b> Các cấu trúc tinh thể của MoS <sub>2</sub> .....	06
<b>Bảng 1.2.</b> Tính chất của MoS <sub>2</sub> .....	08

## DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

<b>Hình 1.1.</b> Cấu trúc của vật liệu MoS <sub>2</sub>	5
<b>Hình 1.2.</b> Các pha 1T, 2H và 3R của MoS <sub>2</sub>	7
<b>Hình 1.3.</b> Các phương pháp tổng hợp vật liệu MoS <sub>2</sub>	10
<b>Hình 1.4.</b> Phương pháp vật lý bóc tách cơ học	11
<b>Hình 1.5.</b> Quy trình bóc tách cơ học của MoS <sub>2</sub> đơn lớp	12
<b>Hình 1.6.</b> Sơ đồ kỹ thuật CVD tổng hợp MoS <sub>2</sub> -MoSe <sub>2</sub> trên đế SiO <sub>2</sub> /Si	13
<b>Hình 1.7.</b> Sơ đồ tổng hợp MoS <sub>2</sub> bằng phương pháp thủy nhiệt	16
<b>Hình 1.8.</b> Sơ đồ tổng hợp nhiệt dung môi của tấm nano MoS <sub>2</sub>	17
<b>Hình 1.9.</b> Các ứng dụng của MoS <sub>2</sub>	18
<b>Hình 1.10.</b> Sơ đồ minh họa các trình tự phân tách quang xúc tác H <sub>2</sub> O trong chất xúc tác quang	21
<b>Hình 1.11.</b> Sơ đồ minh họa cơ chế quang xúc tác của MoS <sub>2</sub>	23
<b>Hình 2.1.</b> Quy trình chế tạo MoS <sub>2</sub> bằng phương pháp thủy nhiệt	25
<b>Hình 2.2.</b> Nhiễu xạ tia X theo định luật Bragg	28
<b>Hình 2.3.</b> Sơ đồ cấu tạo hệ đo quang xúc tác	30
<b>Hình 3.1.</b> Ảnh SEM của các mẫu vật liệu MoS <sub>2</sub>	31
<b>Hình 3.2.</b> Ảnh HRTEM của vật liệu MoS <sub>2</sub>	32
<b>Hình 3.3.</b> Phổ XRD của vật liệu MoS <sub>2</sub>	33
<b>Hình 3.4.</b> Công thức cấu tạo của MB.	34
<b>Hình 3.5.</b> Công thức cấu tạo của rhodamine B.	35
<b>Hình 3.6.</b> Công thức cấu tạo của CV.	35
<b>Hình 3.7.</b> Sự thay đổi phổ hấp thụ khi dùng vật liệu MoS <sub>2</sub> quang xúc tác các dung dịch chất màu hữu cơ	37
<b>Hình 3.8.</b> Quá trình quang xúc tác của vật liệu MoS <sub>2</sub> với các dung dịch chất màu hữu cơ:	38

## MỞ ĐẦU

### 1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VÀ TÍNH CẤP THIẾT CỦA ĐỀ TÀI

Các chất ô nhiễm hữu cơ bao gồm thuốc nhuộm, hóa chất công nghiệp và chất thải nông nghiệp đã trở thành một vấn đề môi trường nghiêm trọng trong những năm gần đây. Đối với sự phân hủy thuốc nhuộm trong nước thải, nhiều các kỹ thuật truyền thống đã được sử dụng, chẳng hạn như tách màng, chiết xuất, bức xạ, oxy hóa, đông tụ, sinh học, hấp phụ ... Tuy nhiên, những công nghệ này sẽ tạo ra ô nhiễm thứ cấp có hại hơn cho môi trường và hiệu suất thấp. So với các phương pháp truyền thống, công nghệ xúc tác quang được coi là chiến lược xanh nhất để làm suy giảm và khoáng hóa chất ô nhiễm hữu cơ do có hiệu quả cao, tiết kiệm và thân thiện với môi trường. Quang xúc tác là một công nghệ tiên tiến và tiết kiệm năng lượng để loại bỏ các chất ô nhiễm khỏi môi trường nước, sử dụng năng lượng của ánh sáng mặt trời và các tính chất độc đáo của chất xúc tác quang. Vật liệu bán dẫn như graphene,  $gC_3N_4$ ,  $MoS_2$ ,  $WO_3$ ,  $Bi_2O_3$  ... có diện tích bề mặt riêng lớn và cấu trúc đa dạng, được sử dụng rộng rãi như các chất xúc tác quang hiệu quả để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ.

Molybdenum disulfide ( $MoS_2$ ) là một vật liệu bán dẫn có nhiều ưu điểm như đặc tính hấp thụ quang học tốt và tính linh động cao, có tính ổn định hóa học và ổn định nhiệt rất tốt. Chúng có thể tạo thành màng bôi trơn khô hiệu quả cao. Các hạt nano molybdenum disulfide có hệ số ma sát thấp, hoạt tính xúc tác tốt và tính chất vật lý ưu việt. Chúng cũng có diện tích bề mặt hoạt động lớn, độ phản ứng cao và khả năng hấp phụ tăng so với vật liệu khối.  $MoS_2$  là một trong những chất xúc tác quang được sử dụng để sản xuất hydro và nó cũng được sử dụng để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ, thuốc nhuộm tổng hợp (rhodamine B, xanh metylen, metyl da cam, ...), thuốc trừ sâu và thuốc diệt cỏ.  $MoS_2$  còn được sử dụng cho quá trình phát triển quang xúc tác của oxy, cố định đạm, sản xuất amoniac và điện phân nước. Ngoài quang xúc tác, nó còn có rất nhiều ứng dụng bao gồm siêu tụ điện, bóng bán dẫn, cảm biến, lưu trữ năng lượng, bộ tách sóng quang, quang điện, pin lithium, ...



Với rất nhiều tiềm năng trong các ứng dụng công nghệ, cho đến nay các nghiên cứu về chế tạo MoS<sub>2</sub> đã được nhiều nhóm nghiên cứu phát triển. Zhang và cộng sự [1] đã cải tiến và chế tạo MoS<sub>2</sub> đơn lớp hình tam giác với kích thước hạt lên đến 150 μm. Alharbi và cộng sự [2] đã tổng hợp một màng MoS<sub>2</sub> có diện tích lớn với độ linh động của điện tử là ~64cm<sup>2</sup>N.s ở nhiệt độ phòng bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học. Lijun Luo và cộng sự [3] bằng phương pháp thủy nhiệt đã tổng hợp MoS<sub>2</sub> với các hình thái khác nhau và sử dụng làm chất hấp phụ để loại bỏ bisphenol A. Các hình thái thay đổi dần dần từ các hạt tổng hợp giống như san hô đến các quả cầu giống như bông hoa đến cấu trúc tấm nano khi nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt tăng dần. Kết quả cho thấy vật liệu MoS<sub>2</sub> chế tạo được với cấu trúc tấm nano có khả năng hấp phụ tốt (39,03 mg/g) và tốc độ hấp phụ nhanh (0,0053 g/(mg/phút)). Các dây nano MoS<sub>2</sub> có đường kính 4nm và chiều dài 50nm được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng 0,36g MoO<sub>3</sub> và 1,8g Na<sub>2</sub>S làm tiền chất trong dung dịch HCl 0,4mol/l ở 260°C đã được Li W-J và cộng sự tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt [4]. Kết quả cho thấy các dây nano MoS<sub>2</sub> được điều chế bao gồm 1–10 lớp sunfua với diện tích bề mặt là 107m<sup>2</sup>/g. Ảnh hưởng của các điều kiện ngoại cảnh như giá trị pH, nhiệt độ, nồng độ tiền chất và phụ gia đến kích thước hạt và hình thái của tinh thể MoS<sub>2</sub> đã được khảo sát từ đó tìm được các điều kiện tối ưu để điều chế dây nano MoS<sub>2</sub> là nhiệt độ ở 260°C, thời gian phản ứng dài hơn 12 giờ và nồng độ HCl ở mức 0,4 mol/l. An Z và cộng sự bằng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt đã tổng hợp được hạt vi cầu 2H-MoS<sub>2</sub> với kích thước hạt đồng đều và độ kết tinh tốt ở 200°C trong 24 giờ [5]. Sử dụng rhodamine B và xanh methylene làm chất gây ô nhiễm môi trường mô phỏng, hoạt tính quang xúc tác của MoS<sub>2</sub> được phân tích bằng cách phân hủy các thuốc nhuộm hữu cơ này dưới có thể nhìn thấy chiếu xạ, tỷ lệ phân hủy của rhodamine B đạt 95% và của methylen xanh đạt 98%. Trong phản ứng quang xúc tác, sự hình thành cặp electron-lỗ trống trong MoS<sub>2</sub> đã được thúc đẩy, và các gốc hydroxyl oxy hóa mạnh ( $\bullet$ OH) được hình thành bởi một loạt phản ứng phân hủy các chất hữu cơ.

Vật liệu nano MoS<sub>2</sub> đã được đầu tư nghiên cứu mạnh mẽ cho các ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau nhưng vẫn còn những thách thức về mặt công nghệ chế tạo vật liệu này cho từng ứng dụng cụ thể. Ngoài ra, nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu MoS<sub>2</sub> sẽ là tiền đề để có thể thực hiện các hướng nghiên cứu tiếp theo về tổ hợp của nó với các vật liệu có cấu trúc nano khác.

Trong đề xuất này, chúng tôi sử dụng phương pháp thủy nhiệt để chế tạo vật liệu MoS<sub>2</sub> và nghiên cứu tính chất xúc tác quang của vật liệu chế tạo được. Phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp vật liệu nano là phù hợp với các thiết bị, dụng cụ có sẵn tại các phòng thí nghiệm trường Đại học Hoa Lư. Mặt khác, khai thác và sử dụng các trang thiết bị này góp phần hình thành và phát triển kỹ năng nghiên cứu khoa học của các thành viên trong nhóm nghiên cứu, đặc biệt là về khoa học và công nghệ vật liệu nano.

## **2. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU**

- Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu nano MoS<sub>2</sub> bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản.
- Thử nghiệm phân hủy chất màu hữu cơ của vật liệu chế tạo được.

## **3. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU**

### **3.1. Đối tượng nghiên cứu**

- Vật liệu MoS<sub>2</sub>
- Phương pháp chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu nano MoS<sub>2</sub>

### **3.2. Phạm vi nghiên cứu**

- Vật liệu nano MoS<sub>2</sub>
- Các phép đo khảo sát tính chất và hình thái của vật liệu.
- Ứng dụng của vật liệu nano MoS<sub>2</sub> trong quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ.

## **4. CÁCH TIẾP CẬN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

### **4.1. Cách tiếp cận.**

- Nghiên cứu lý thuyết → thiết kế quy trình công nghệ → chế tạo và khảo sát tính chất.

### **4.2. Phương pháp nghiên cứu:**

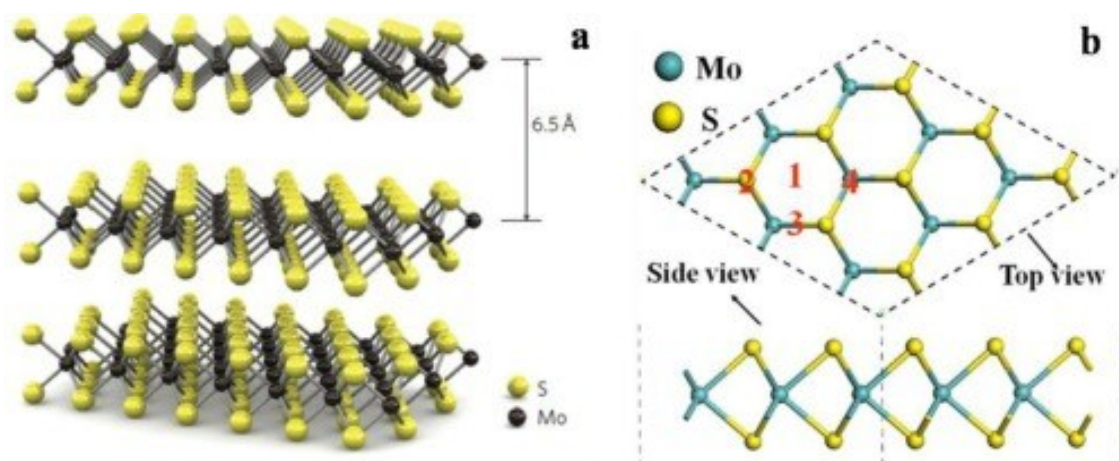
- Phương pháp nghiên cứu lý thuyết.
- Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm bao gồm:
  - Thực nghiệm chế tạo vật liệu nano MoS<sub>2</sub>.
  - Nghiên cứu tính chất của vật liệu nano MoS<sub>2</sub> bằng:
    - i) Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM),
    - ii) Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (HRTEM),
    - iii) Phép đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD),
    - iv) Phép đo quang xúc tác.

## CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

### 1.1. CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU MoS<sub>2</sub>

Molybden [7439-98-7], Mo, số nguyên tử 42, cấu hình điện tử [Kr] 4d<sup>5</sup>5s<sup>1</sup>, là thành viên thứ hai thuộc nhóm 6 của bảng hệ thống tuần hoàn. Ở trạng thái tự nhiên, molybden là chất rắn màu trắng bạc bóng với đặc tính kim loại điển hình. Là một nguyên tố chuyển tiếp, nó có thể có hóa trị là 2, 3, 4, 5 hoặc 6. Molybden tạo thành các hợp chất hóa học ở trạng thái oxy hóa -IV và từ -II đến +VI. Trạng thái oxy hóa cao nhất được thấy ở molybdenum (VI) oxit (MoO<sub>3</sub>), trong khi hợp chất lưu huỳnh thông thường là molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>).

MoS<sub>2</sub> là một loại dichalcogenua kim loại chuyển tiếp 2D phân lớp (TMDCs), với công thức hóa học là MX<sub>2</sub>. M biểu thị nguyên tố kim loại chuyển vị, và X biểu thị nguyên tố S, Se hoặc Te. Các TMDC số lượng lớn được hình thành bằng cách xếp chồng các lớp MX<sub>2</sub> và có thể tồn tại trong các pha cấu trúc khác nhau tùy thuộc vào các nguyên tử kim loại chuyển tiếp [6]. Trong MoS<sub>2</sub> đơn lớp, Mo (+4) và S (-2) là được sắp xếp theo hướng S-Mo-S và trong mỗi lớp, 6 nguyên tử S bao quanh một nguyên tử Mo (hình 1.1).



Hình 1.1. Cấu trúc của vật liệu MoS<sub>2</sub>[6]

Các lớp MoS<sub>2</sub> chủ yếu được liên kết bởi lực Van der Waals yếu, và các liên kết Mo-S trong MoS<sub>2</sub> chủ yếu có bản chất cộng hóa trị, nghĩa là có các electron dùng chung giữa hai nguyên tử. Điều này dẫn đến liên kết bền vững giữa nguyên tử Mo và S trong mỗi lớp, góp phần vào các tính chất cơ học và

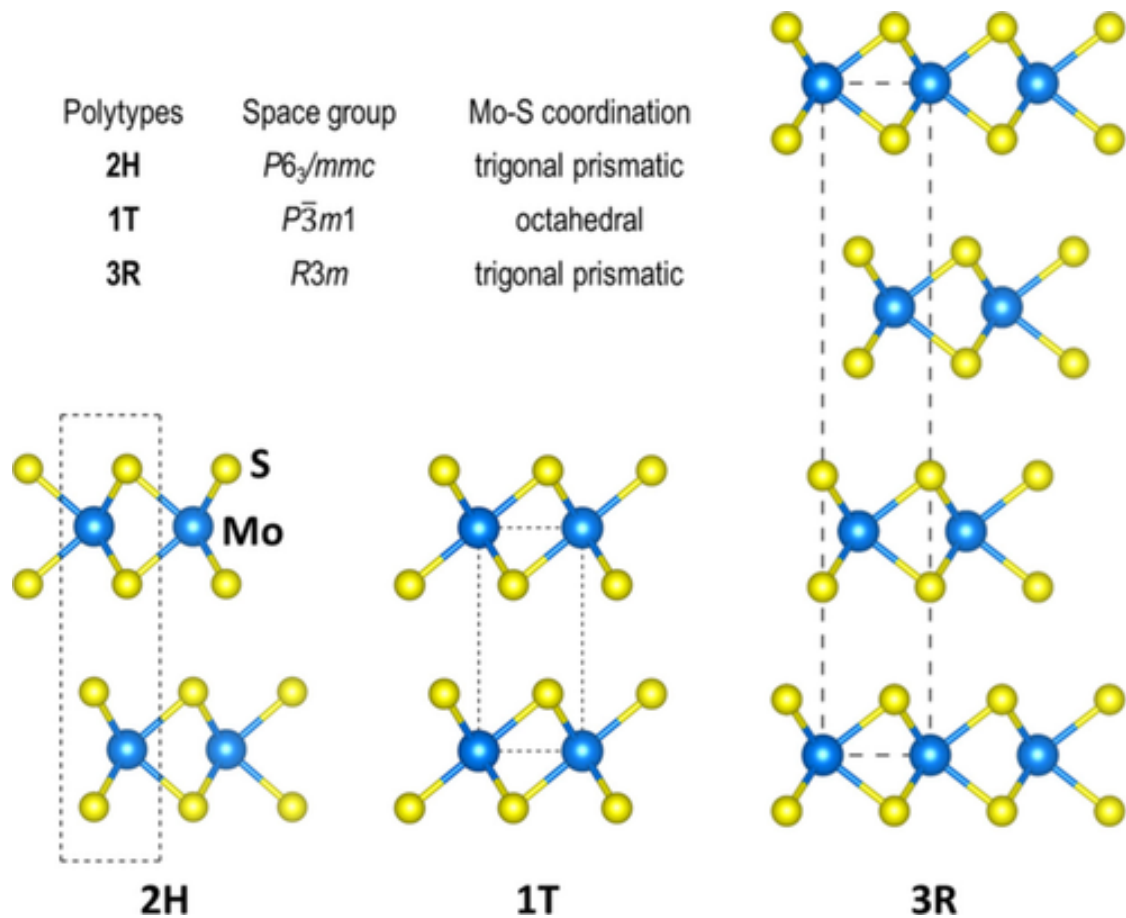
tính chất nhiệt ổn định của vật liệu. Khoảng cách giữa các lớp liền kề khoảng 0,65nm. Theo sự liên kết giữa nguyên tử Mo và nguyên tử S và thứ tự xếp chồng giữa các lớp, MoS<sub>2</sub> thông thường có ba loại cấu trúc tinh thể, cụ thể là cấu trúc 2H (lăng trụ tam giác), cấu trúc 3R (lục diện) và cấu trúc 1T (bát diện).

**Bảng 1.1. Các cấu trúc tinh thể của MoS<sub>2</sub> [4].**

Cấu trúc	Nhóm không gian	Nhóm điểm	Xếp chồng	Thông số mạng XRD	Tính chất
1T'	P33 <sup>-</sup> m1	D <sub>3d</sub>	AAAAAA	$a = 5,60 \text{ \AA}$ , $c = 5,99 \text{ \AA}$	kim loại, di động
2H	P6 <sub>3</sub> /mmc	D <sub>6h</sub>	ABABAB	$a = 3,16 \text{ \AA}$ , $c = 12,29 \text{ \AA}$	bán dẫn, xuất hiện tự nhiên
3R	R3m	C <sub>3v</sub>	ABCABC	$a = 3,17 \text{ \AA}$ , $c = 18,38 \text{ \AA}$	bán dẫn, xuất hiện tự nhiên

Cấu trúc tinh thể 1T MoS<sub>2</sub> có thứ tự phân lớp AAA và được hình thành do sự mất phương hướng của một trong các lớp lưu huỳnh trong MoS<sub>2</sub> [4]. 1T-MoS<sub>2</sub> là dạng đa hình bền nhiệt động nhất của MoS<sub>2</sub> ở nhiệt độ cao. Các nguyên tử Mo được sắp xếp theo hình lăng trụ tam giác phối hợp, với một bát diện méo được hình thành bởi sáu nguyên tử lưu huỳnh gần nhất. Nó có liên kết Mo-Mo đối xứng và có đối xứng lượng giác, còn được gọi là pha 1T kim loại. Độ dẫn điện của MoS<sub>2</sub> khác nhau tùy theo cấu trúc pha và tinh thể. Các pha 1T có nhiều vị trí hoạt động tiếp xúc hơn; do đó, sự hiện diện của 1T giúp tăng cường tính dẫn điện của MoS<sub>2</sub>. 2H-MoS<sub>2</sub> là dạng MoS<sub>2</sub> phổ biến nhất trong tự nhiên. Nó có một cấu trúc tinh thể lục giác và mỗi nguyên tử Mo được bao quanh bởi sáu nguyên tử lưu huỳnh tạo thành một lăng trụ tam giác. Ô đơn vị của nó bao gồm hai vị trí lưu huỳnh khác nhau. Cấu trúc này có một mặt phẳng hình lục giác, có hai lớp trên mỗi ô đơn vị. Vùng lân cận các lớp được xếp chồng lên nhau trong một lớp ABA, trong đó lớp giữa hơi dịch chuyển so với các lớp trên cùng. Sự sắp xếp này cho phép các tương tác giữa các nguyên tử lưu huỳnh giữa các lớp mạnh, dẫn đến cấu trúc tinh thể ổn định. 3R-MoS<sub>2</sub> có cấu trúc tinh thể hình thoi

và được tìm thấy ở nhiệt độ thấp. Cấu trúc dải của vật liệu thay đổi, đồng thời thay đổi hình thái của vật liệu từ vật liệu cấu trúc khối ba chiều (3D) sang các tấm 2D của MoS<sub>2</sub>. Số lớp trong MoS<sub>2</sub> xác định tính chất vật lý và hóa học của vật liệu .



Hình 1.2. Các pha 1T, 2H và 3R của MoS<sub>2</sub>. [7]

Đơn lớp MoS<sub>2</sub> có cấu trúc S-Mo-S, tương tự như bánh mì sandwich. Chiều dài Mo-S, mạng tinh thể không đối xứng và khoảng cách giữa các nguyên tử lưu huỳnh trên và dưới là 2,4; 3,2; 3,1 Å tương ứng. Cấu trúc phân lớp của MoS<sub>2</sub> biến nó thành một vật liệu hoàn hảo cho nhiều ứng dụng khác nhau và hình thái của nó có thể được kiểm soát bằng các phương pháp tổng hợp khác nhau. MoS<sub>2</sub> có thể được tổng hợp trong nhiều hình dạng và hình thái khác nhau, bao gồm mặt phẳng, bông hoa nano, dây nano, ống nano, tiểu cầu nano và các tấm nano được sắp xếp theo chiều dọc...

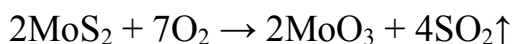
## 1.2. TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU MoS<sub>2</sub>

MoS<sub>2</sub> một chất rắn màu đen ánh bạc, tương tự như khoáng sản molybdenit, quặng chính của chất molybden. Về hóa tính, hợp chất MoS<sub>2</sub> tương đối trơ. Hợp chất này không phản ứng hay bị ảnh hưởng bởi axit loãng và oxy.

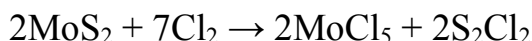
**Bảng 1.2. Tính chất của MoS<sub>2</sub> [8]**

<b>Công thức phân tử</b>	MoS <sub>2</sub>
<b>Khối lượng mol</b>	160,082 g/mol
<b>Bề ngoài</b>	chất rắn màu đen/chì xám
<b>Khối lượng riêng</b>	5,06 g/cm <sup>3</sup>
<b>Điểm nóng chảy</b>	1.185°C
<b>Độ hòa tan trong nước</b>	không tan
<b>Bandgap</b>	1,23 eV~1.8 eV

MoS<sub>2</sub> phản ứng với oxy khi đun nóng, tạo ra hợp chất mới là molybden (VI) oxit:



Khí clo cũng phản ứng với MoS<sub>2</sub> ở nhiệt độ cao để tạo thành molybden (V) chloride:



MoS<sub>2</sub> có lực liên kết Van der Waals yếu do có khoảng cách lớn giữa các lớp S-Mo-S. Bên cạnh đó trong cấu trúc tinh thể của MoS<sub>2</sub> có sáu electron không liên kết có thể lấp đầy. Điều này tạo ra một điện tích dương trên bề mặt của các lớp S-Mo-S giúp thúc đẩy quá trình phân tách lớp dễ dàng thông qua lực đẩy tĩnh điện. Đây là nguyên nhân chính khiến MoS<sub>2</sub> có hệ số ma sát thấp, cực kỳ phù hợp trong các ứng dụng bôi trơn.

MoS<sub>2</sub> là vật liệu bán dẫn thể hiện nhiều thuộc tính ưu việt như tính ổn định cơ học, hoạt động điện hóa cao, khuếch tán ion nhanh, tính dẫn điện vượt trội và khả năng chống lại các môi trường hóa học khắc nghiệt. MoS<sub>2</sub> kim loại (1T) ưa nước, trong khi bán dẫn (2H) có bản chất kỵ nước. MoS<sub>2</sub> có diện tích bề mặt riêng lớn cùng với nhiều vị trí hoạt động chính tiếp xúc với bề mặt. Do cấu

trúc siêu mỏng, sự di chuyển điện tích diễn ra nhanh chóng, cải thiện khả năng phản ứng quang và điện của vật liệu MoS<sub>2</sub>[9].

Trong mỗi lớp MoS<sub>2</sub> các nguyên tử molybden và lưu huỳnh được gắn với nhau thông qua liên kết cộng hóa trị mạnh tạo nên độ bền kéo rất cao (gấp 30 lần hơn thép có kết cấu tương tự), độ ổn định nhiệt lên tới 1090° C trong môi trường trơ [10]. MoS<sub>2</sub> đơn lớp có độ bền cao, kém hơn so với graphene và độ đàn hồi tốt tương tự như graphene oxit, với mô đun Young là  $0,33 \pm 0,07$  TPa. Một lớp duy nhất của MoS<sub>2</sub> linh hoạt hơn các cấu trúc khối, trong đó mô đun Young của nó là 0,24 TPa. Không giống như các chất bán dẫn khác, tính linh hoạt của MoS<sub>2</sub> ngăn cản sự biến dạng và khả năng dịch chuyển vùng cấm có thể xảy ra với cấu trúc tinh thể của nó khi chịu lực căng. Tuy nhiên, biến dạng cơ học được sử dụng để thay đổi các đặc tính điện tử của MoS<sub>2</sub> và biến đổi chúng từ chất bán dẫn thành kim loại. Nó biến đổi khoảng cách băng tần trực tiếp của MoS<sub>2</sub> đơn lớp thành lớp gián tiếp và có thể gây biến dạng cấu trúc và biến MoS<sub>2</sub> thành kim loại. Sự thay đổi này rất có ý nghĩa vì tính chất cơ học của MoS<sub>2</sub> có thể thay đổi được hay cấu trúc một lớp của vật liệu linh hoạt hơn vật liệu khối. Điều này chủ yếu là do các tương tác giữa các lớp tồn tại ở dạng MoS<sub>2</sub> đa lớp, dẫn đến cấu trúc cứng hơn, trong khi ở dạng đơn lớp, lực Van der Waals giữa các lớp yếu hơn cho phép tăng tính linh hoạt của vật liệu.

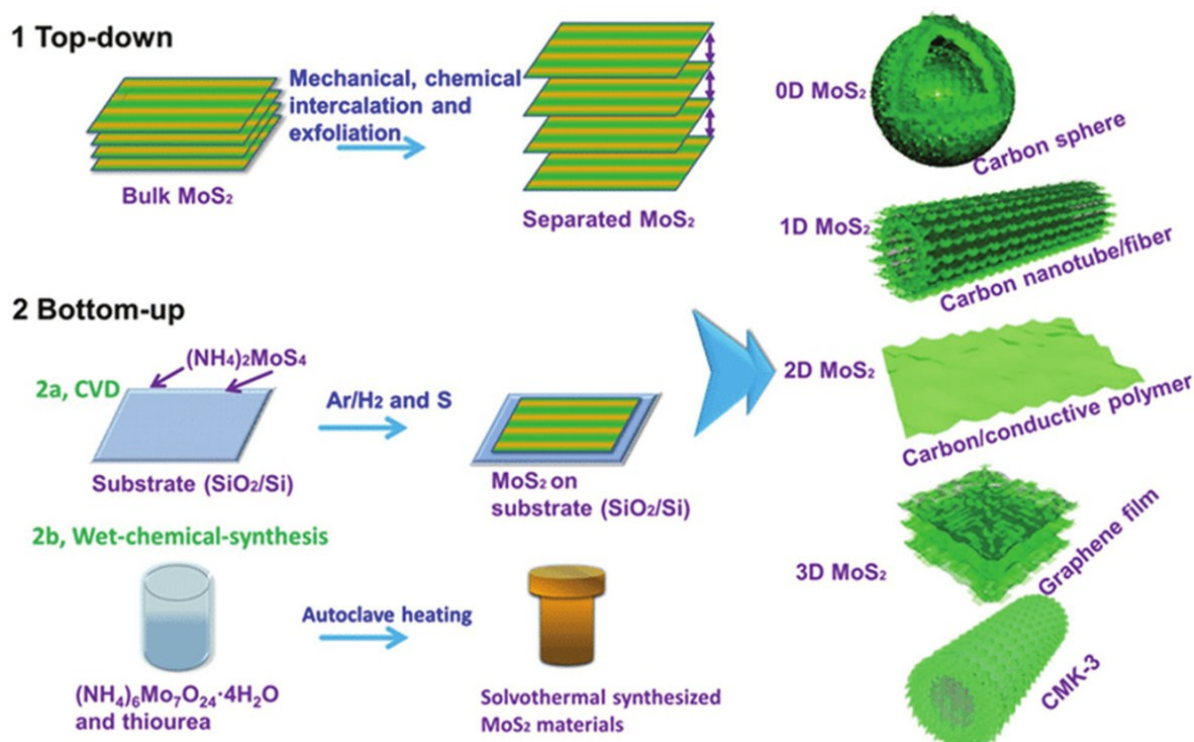
MoS<sub>2</sub> đa lớp được biết là có độ rộng vùng cấm gián tiếp là 1,2 eV, độ rộng vùng cấm có thể tăng lên khi có sự giảm số lớp cho đến giá trị độ rộng vùng cấm trực tiếp là 1,8 eV trong MoS<sub>2</sub> đơn lớp [11]. Biến dạng cơ học ảnh hưởng đến vùng cấm của MoS<sub>2</sub> và thay đổi nó từ vùng cấm trực tiếp sang vùng cấm gián tiếp và chuyển vật liệu từ vật liệu bán dẫn sang vật liệu kim loại.

### **1.3. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP VẬT LIỆU MoS<sub>2</sub>**

MoS<sub>2</sub> là một vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng tiên tiến như xúc tác quang, cảm biến, bóng bán dẫn và tế bào quang điện trong tương lai... Để đạt được các tính năng và mục đích sử dụng vật liệu mong muốn, một số kỹ thuật tổng hợp MoS<sub>2</sub> có khả năng kiểm soát được cấu trúc và hình thái của vật liệu đã và đang được nghiên cứu. Các phương pháp điều chế vật liệu nano MoS<sub>2</sub> nói



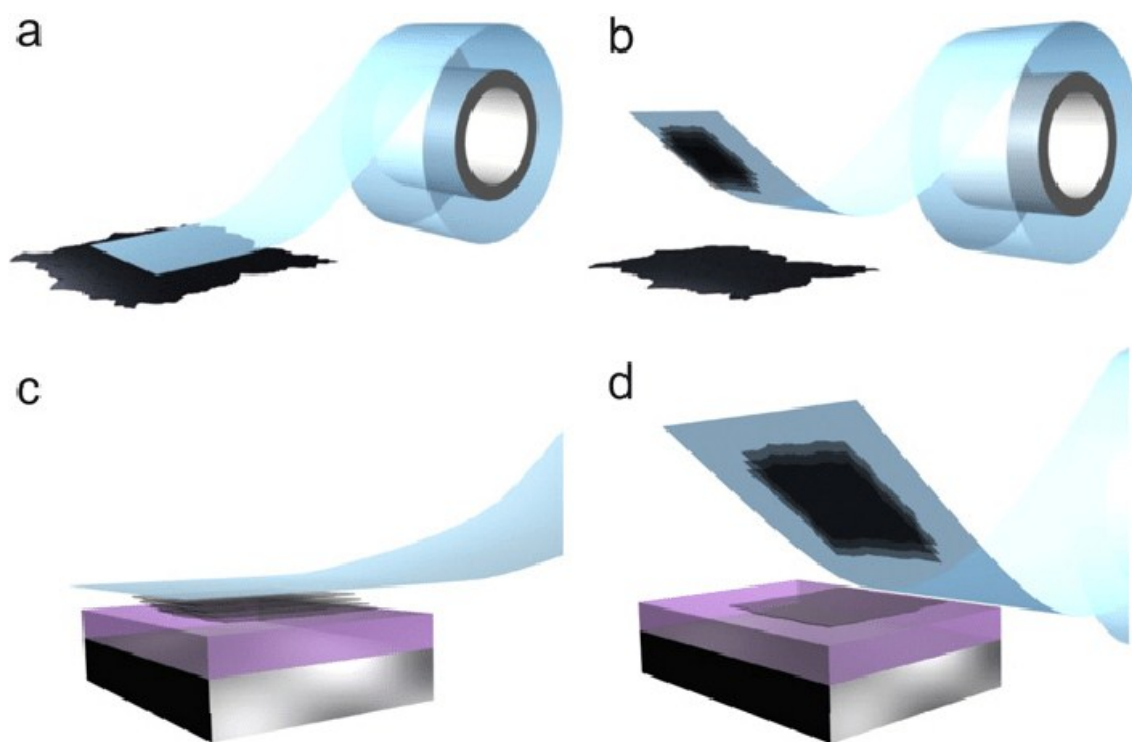
chung là chia thành hai loại: phương pháp vật lý và phương pháp hóa học (hình 1.3). Các phương pháp vật lý chủ yếu bao gồm bóc tách cơ học, phun xạ, epitaxy, plasma, ... Mặc dù cấu trúc mạng ban đầu của vật liệu nano MoS<sub>2</sub> không bị phá hủy bằng các phương pháp vật lý nhưng nó đòi hỏi nguyên liệu có độ tinh khiết cao và cá thiết bị hiện đại. Các phương pháp hóa học tổng hợp vật liệu có nhiều ưu thế như vận hành đơn giản, hiệu quả kinh tế cao có thể kể đến như phương pháp lắng đọng hơi hóa học, phương pháp thủy nhiệt, phương pháp dung nhiệt,...



Hình 1.3. Các phương pháp tổng hợp vật liệu MoS<sub>2</sub>[12]

### 1.3.1. Phương pháp vật lý bóc tách cơ học

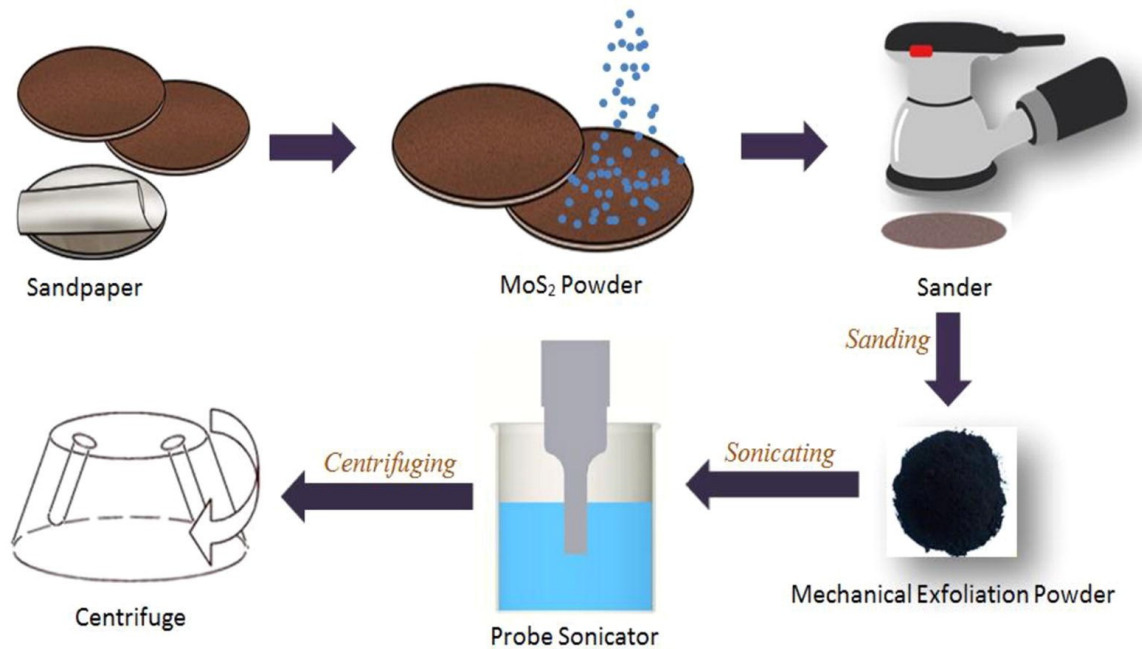
Bóc tách cơ học là phương pháp được sử dụng trong quá trình chuẩn bị vật liệu 2D, tương tự như phương pháp được sử dụng trong graphene đơn lớp (hình 1.4). Các tấm nano MoS<sub>2</sub> có thể dễ dàng được sản xuất thông qua kỹ thuật bóc tách do cấu trúc lớp của vật liệu và lực Van der Waals giữa các lớp.



**Hình 1.4. Phương pháp vật lý bóc tách cơ học [13]**

Giống như quá trình bóc tách vi cơ học của graphene, các vảy  $\text{MoS}_2$  có thể được tạo ra trên đế  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  bằng cách sử dụng băng dính (hình 1.5). Vật liệu ban đầu là  $\text{MoS}_2$  được bóc ra bằng băng dính và ép vào đế. Các mảnh  $\text{MoS}_2$  được phân tách một cách cơ học trên lớp silicon phủ chất nền  $\text{SiO}_2$  dày 300 nm. Các khối  $\text{MoS}_2$  một lớp và nhiều lớp được định vị bằng kính hiển vi quang học trường sáng (Eclipse LV100D, Nikon). Cuối cùng, vật liệu nano  $\text{MoS}_2$  được xác định bằng kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) đo độ dày màng. Sau khi nhả băng dính, một số vật liệu ở lại với chất nền chứ không phải băng dính do lực Van der Waals tác dụng lên chất nền. Việc lặp lại quy trình có thể tạo ra các mảnh  $\text{MoS}_2$  có hình dạng, kích thước và số lớp ngẫu nhiên. Vì không có phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình phân tách cơ học của  $\text{MoS}_2$  khỏi tinh thể khối nên sẽ không có sự thay đổi nào trong kết cấu cấu trúc của vật liệu. Phương pháp này được sử dụng rộng rãi trong công nghệ nano vì khả năng sản xuất vật liệu nano đồng nhất và chất lượng tốt. Phương pháp này cung cấp các vật liệu

2D có chất lượng cao nhất, cho phép nghiên cứu các đặc tính nguyên sơ và hiệu suất tối ưu của vật liệu.



**Hình 1.5.** Quy trình bóc tách cơ học của MoS<sub>2</sub> đơn lớp [16]

Sahoo và các cộng sự [14] đã sử dụng phương pháp bóc tách cơ học nghiên cứu chế tạo các tấm nano MoS<sub>2</sub> chất lượng cao dùng axeton làm dung môi và bằng cách thay đổi nồng độ mẫu ban đầu với số lượng lớn để tăng quy mô sản xuất nhằm đáp ứng nhu cầu cho các ứng dụng tiềm năng. Hiệu suất quang xúc tác hiệu quả của các tấm nano MoS<sub>2</sub> này đã được thử nghiệm bằng cách phân hủy thuốc nhuộm Methylene Blue trong dung dịch nước dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến. Kis và cộng sự đã sử dụng bóc tách vi mô để sản xuất đơn lớp MoS<sub>2</sub> phù hợp với bộ tách sóng quang siêu nhạy, mạch tương tự và kỹ thuật số [15]. Hua\_Yu và các cộng sự [16] đã nghiên cứu thành công phương pháp bóc tách cơ học đơn giản, thân thiện với môi trường để sản xuất tấm nano MoS<sub>2</sub> phân tán trong nước không có sự tham gia của chất hoạt động bề mặt. Nước tinh khiết được sử dụng làm dung môi và quá trình bóc tách cơ học này đạt được bằng cách làm mỏng khối MoS<sub>2</sub> bằng lực cơ học giữa các giấy

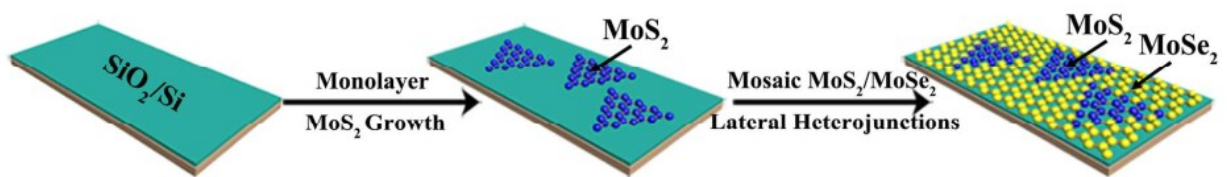
nhám và phân tán nó thông qua sóng siêu âm thăm dò trong nước. Các tấm nano MoS<sub>2</sub> một lớp hoặc vài lớp có kích thước khoảng 500 nm đến 5 μm.

Tuy nhiên phương pháp bóc tách vi cơ có sự hỗ trợ của băng dính mang lại năng suất rất thấp, không thể mở rộng quy mô để sản xuất khối lượng lớn, và rất khó để điều chỉnh kích thước hạt của tấm nano MoS<sub>2</sub> thu được do đó MoS<sub>2</sub> được tổng hợp bằng phương pháp này chỉ giới hạn trong nghiên cứu cơ bản ở quy mô phòng thí nghiệm.

### **1.3.2. Phương pháp lắng đọng hơi hóa học**

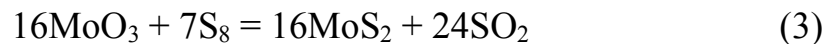
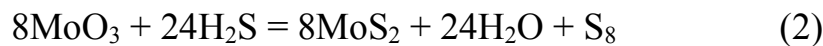
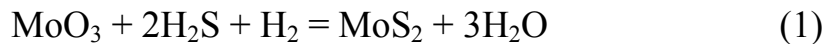
Phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD) có thể được sử dụng để điều chế MoS<sub>2</sub> và các dichalcogenua kim loại chuyển tiếp có chất lượng cao trên quy mô lớn chủ yếu để tạo màng MoS<sub>2</sub> [17]. Đó là một cách tiếp cận từ dưới lên để bảo tồn cấu trúc, độ kết tinh và hình thái của vật liệu. CVD là một phản ứng hóa học quy mô lớn liên quan đến phản ứng với chất nền để tạo ra màng mỏng. CVD liên quan đến sự lắng đọng của MoS<sub>2</sub> từ các phân tử tiền chất trong pha khí lên một chất nền (*hình 1.6*). Nó sử dụng nhiều phương pháp khác nhau, bao gồm lưu huỳnh hóa màng dựa trên Mo, nhiệt phân tiền chất S và Mo, hóa hơi và phân hủy tiền chất có chứa các nguyên tử Mo và S để tạo ra màng chất lượng cao. Độ dày của màng có thể được điều chỉnh dễ dàng bằng cách thay đổi thời gian của quá trình lắng đọng. Sự bay hơi trực tiếp được sử dụng trong quy trình CVD, thường được gọi là kỹ thuật phát triển chất rắn hơi. Nó tạo ra một lớp đơn chất lượng cao với ít vảy nhỏ hơn trên bề mặt. Quá trình lưu huỳnh hóa các màng dựa trên Mo liên quan đến sự lắng đọng của các màng Mo sau đó là việc đưa khí lưu huỳnh vào. Các nguyên tử lưu huỳnh phản ứng với các nguyên tử Mo để hình thành MoS<sub>2</sub>. Quá trình lắng đọng hơi của quá trình lưu huỳnh hóa MoO<sub>3</sub> tiền chất bao gồm ba bước chính: hấp phụ lưu huỳnh trên MoO<sub>3</sub> bề mặt, sự hình thành hợp chất lưu huỳnh trung gian và chuyển đổi cuối cùng thành MoS<sub>2</sub> đơn lớp. Sự sẵn có của các nguyên tử lưu huỳnh đóng một vai trò quan trọng trong việc xác định tốc độ tăng trưởng của lớp MoS<sub>2</sub>, trong khi lượng tiền chất lưu huỳnh được sử dụng trong phản ứng có thể điều chỉnh độ dày của lớp MoS<sub>2</sub> thu được. Hàm lượng oxy trong vật liệu thu được cụ thể là MoO<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, dẫn đến việc

giảm đáng kể độ dẫn điện của tấm nano. Điều quan trọng là kiểm soát các điều kiện tổng hợp để giảm thiểu sự hiện diện của oxy và các tạp chất khác trong vật liệu nhằm đảm bảo khả năng dẫn điện và hiệu suất tối ưu của vật liệu. Trong một kỹ thuật CVD điển hình, tiền chất rắn được nung nóng dưới nhiệt độ cao, điều này tiếp tục tạo thành một màng trên đế, chủ yếu là các tấm Si/SiO<sub>2</sub> lắng đọng hơi hóa học cơ kim được lựa chọn bởi vì có thể tổng hợp cấu trúc 2D-MoS<sub>2</sub> và điều khiển được số đơn lớp với một lượng lớn trên cấu trúc để phức tạp, dễ dàng kết hợp được với các vật liệu khác và nhiệt độ tổng hợp không cao



**Hình 1.6. Sơ đồ kỹ thuật CVD tổng hợp MoS<sub>2</sub>-MoSe<sub>2</sub> trên đế SiO<sub>2</sub>/Si [18]**

Các phản ứng điển hình diễn ra trong quá trình CVD là một trong những phản ứng sau:



Các tiền chất được tích điện và thăng hoa thành trạng thái khí và trải qua các phản ứng hóa học ở nhiệt độ cao. Bột MoO<sub>3</sub> được sử dụng làm nguồn molybden và bột S làm nguồn lưu huỳnh trong quá trình chuẩn bị màng MoS<sub>2</sub> đơn lớp diện tích lớn. Màng đơn lớp phát triển ổn định với tính chất đồng nhất, nhưng các khuyết tật được tạo ra trong quá trình phát triển có thể làm giảm tính nhất quán của vật liệu [19].

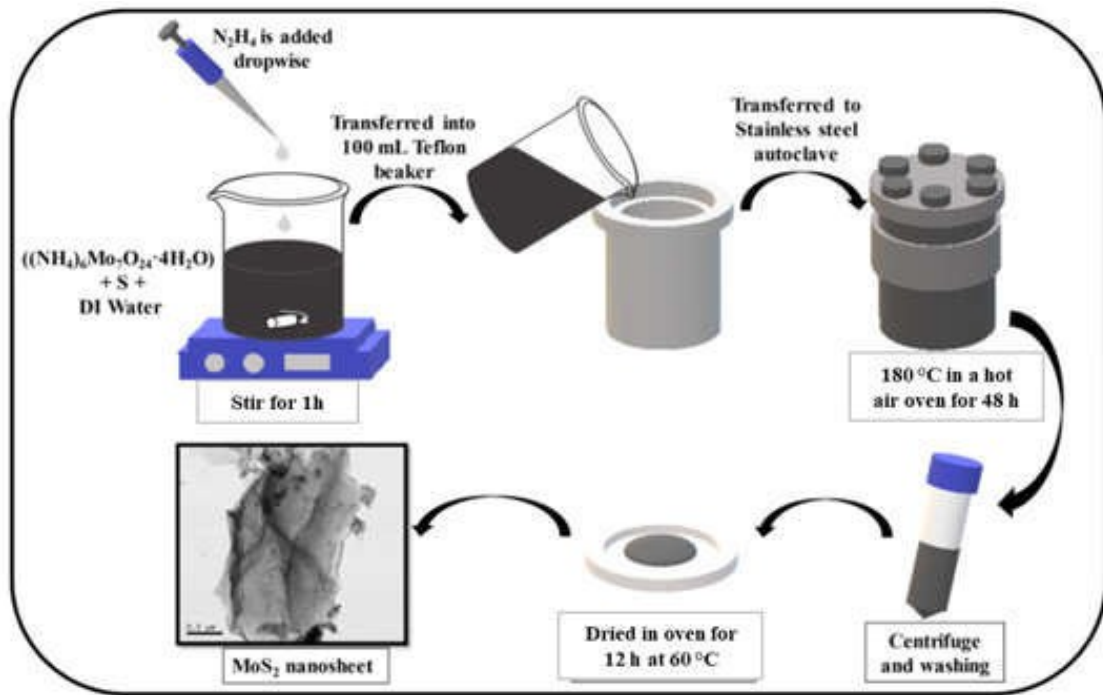
### 1.3.3. Phương pháp thủy nhiệt

Tổng hợp thủy nhiệt là một trong những phương pháp đơn giản nhất có thể kiểm soát dễ dàng sự phát triển vật liệu nano 2D. Đây là một phương pháp hóa học ướt được thực hiện bằng cách sử dụng bom thủy nhiệt. Nhiệt độ được

sử dụng cho phương pháp này thường từ 120°C đến 220°C. Trong phương pháp này, mẫu được kết tủa trực tiếp từ dung dịch dưới nhiệt độ và áp suất cao, cho phép hình thành các pha của MoS<sub>2</sub>. Ưu điểm chính của phương pháp thủy nhiệt là đơn giản, hiệu quả với tính nhân rộng cao ngoài ra phương pháp này có thể kiểm soát hình thái, kích thước của các hạt, và tính đồng nhất của vật liệu nano chế tạo được. Các yếu tố như tiền chất, dung môi và chất ổn định, nồng độ của chất phản ứng, nhiệt độ và thời gian có ảnh hưởng đáng kể đến chất lượng và khối lượng vật liệu thu được. Thông thường, tiền chất được sử dụng là natri molybdat (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) và amoni molybdat tetrahydrat ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) cho molybden và thiourea (CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), bột lưu huỳnh, thioacetamide cho lưu huỳnh. Các phương pháp thủy nhiệt được sử dụng rộng rãi để tổng hợp nhiều loại bột MoS<sub>2</sub> có cấu trúc và tính chất khác nhau như tấm nano, quả cầu nano, bông hoa nano và ống nano (*hình 1.7*).

Nahid Chaudhary và các cộng sự [20] đã nghiên cứu các tấm nano siêu mỏng MoS<sub>2</sub> được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt cho ứng dụng cảm biến quang học. Cảm biến quang học của tấm nano MoS<sub>2</sub> đã được chế tạo và nghiên cứu bằng các bước sóng kích thích laser khác nhau ( $\lambda_{ex}$ ): 440 nm (màu chàm); 460nm (màu xanh); 550nm (màu xanh lá cây); 570 nm (màu vàng); 635 nm (màu đỏ) và 785 nm (hồng ngoại). Độ phản ứng quang học tối ưu được quan sát thấy trong phạm vi khả kiến và mức tối đa được tìm thấy là 23,8  $\mu$ A/W đối với  $\lambda_{ex}$ : 635 nm (chiếu sáng màu đỏ).

Gautam và các cộng sự [21] đã tổng hợp thủy nhiệt nanocompozit MoS<sub>2</sub> với graphene oxit ở dạng khử (RGO) và chứng minh giá trị nhiệt điện của MoS<sub>2</sub> tăng ~5920% sau khi hình thành nanocompozit MoS<sub>2</sub>-RGO. Giá trị nhiệt điện được tăng cường cực cao này là do tính dẫn điện được tăng cường đáng kể, tăng hiệu ứng Seebeck và đồng thời giảm độ dẫn nhiệt của MoS<sub>2</sub> trong vật liệu nanocompozit MoS<sub>2</sub>-RGO. Sự hiện diện của RGO trong tổ hợp vật liệu làm các hạt tải điện chuyển động dễ dàng, giảm chiều cao hàng rào thế và cũng giúp tăng cường sự tán xạ của phonon.



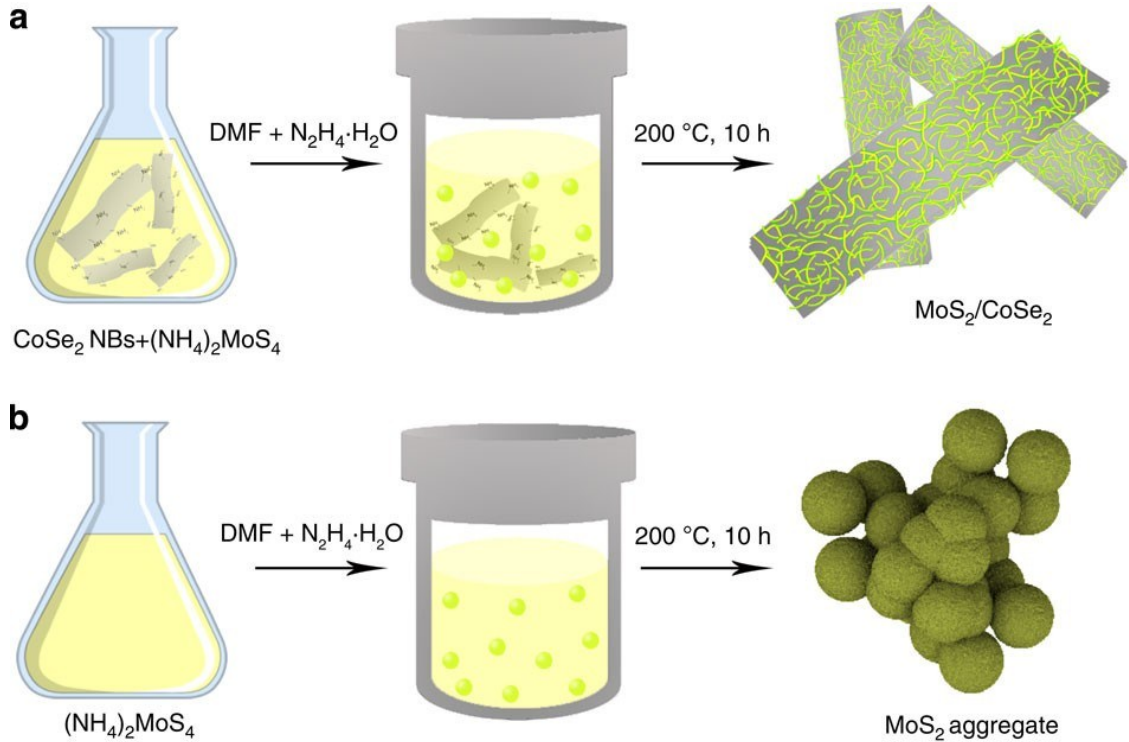
**Hình 1.7. Sơ đồ tổng hợp MoS<sub>2</sub> bằng phương pháp thủy nhiệt. [21]**

Xia và cộng sự [22], đã tổng hợp nanocompozit CdS/MoS<sub>2</sub> bằng phương pháp thủy nhiệt và đánh giá sự phân hủy quang xúc tác của Rhodamine 6G (Rh 6G) và nhận thấy rằng sự hấp phụ trong nanocompozit tăng lên khi lượng MoS<sub>2</sub> tăng lên cho thấy hiệu quả xử lý Rhodamine 6G rất cao. Các vật liệu nanocompozit CdS/MoS<sub>2</sub> (NC) đã được điều chế thành công thông qua phản ứng thủy nhiệt đơn giản. Hình thái và cấu trúc của hoa nano MoS<sub>2</sub> trên thanh nano CdS có thể được điều chỉnh bằng sự thay đổi phần trăm khối lượng của MoS<sub>2</sub>. Khi tăng tỷ lệ MoS<sub>2</sub> trong tổ hợp vật liệu, hiệu ứng hấp phụ của CdS/MoS<sub>2</sub> tăng lên đáng kể. Tổ hợp vật liệu CdS/MoS<sub>2</sub> này cho thấy khả năng xử lý Rhodamine 6G mạnh mẽ và có thể xử lý tới 95% Rhodamine 6G trong vòng 1 giờ.

#### **1.3.4. Phương pháp dung nhiệt**

Các phương pháp tổng hợp dung môi và thủy nhiệt là các kỹ thuật tương tự nhau. Một dung môi hữu cơ được sử dụng trong kỹ thuật dung môi thay vì nước. Vì vậy, khi phương pháp thủy nhiệt không thể áp dụng cho các hợp chất rất dễ bị thủy phân thì có thể sử dụng phương pháp nhiệt dung. Trong quy trình nhiệt dung, các dung môi không chứa nước được sử dụng làm chất mang áp

suất, chất trung gian và chất khoáng hóa. Đồng thời, một số dung môi không chứa nước với nhiều đặc tính khác nhau có thể được sử dụng, dẫn đến vật liệu nano có tập hợp các đặc tính đa dạng (hình 1.8).



**Hình 1.8. Sơ đồ tổng hợp nhiệt dung môi của các tấm nano MoS<sub>2</sub> [23]**

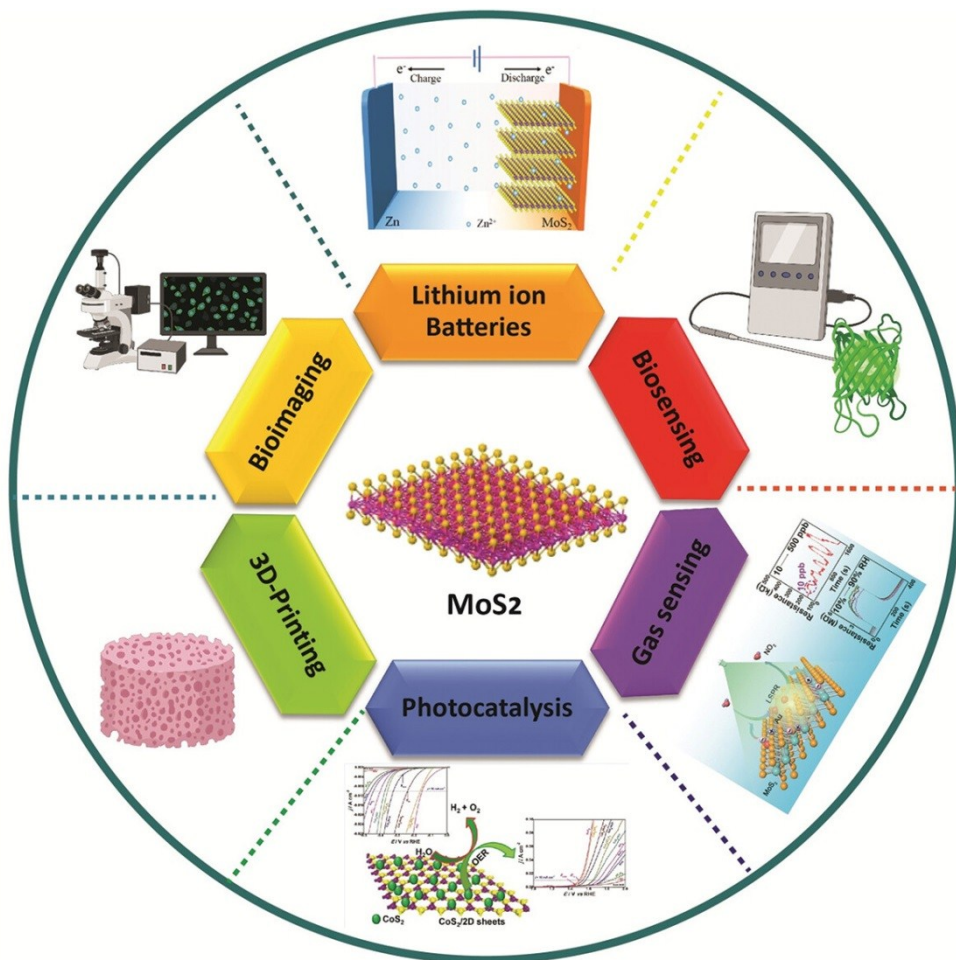
Các quy trình nhiệt dung có thể được sử dụng để tạo ra vật liệu tổng hợp lõi-vỏ. Bai và các cộng tác viên đã tạo ra Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>.MoS<sub>2</sub> có thể được sử dụng để tạo vật liệu tổng hợp lõi-vỏ [23]. Vật liệu dị thể vỏ-lõi Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>.MoS<sub>2</sub> được tổng hợp thông qua phương pháp nhiệt điện dung. Cấu trúc lõi-vỏ của Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MoS<sub>2</sub> có thể tạo ra giao diện nano không đồng nhất giữa Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> và MoS<sub>2</sub>, có thể ảnh hưởng sâu sắc đến trạng thái điện tích của vật liệu tăng cường hiệu suất xúc tác điện. Ngoài ra, do cấu trúc lõi-vỏ có thể phát huy tác dụng hiệp đồng của Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> và MoS<sub>2</sub> và cung cấp nhiều tâm hoạt động xúc tác, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MoS<sub>2</sub> thể hiện hoạt tính vượt trội đối với phản ứng phân tách nước tạo hydro (HER) với hiệu điện thế nhỏ 143 mV ở 10 mA cm<sup>-2</sup> và độ dốc Tafel nhỏ 117 mV.dec<sup>-1</sup> trong dung dịch kiềm. Gao và các cộng sự [24] đã sử dụng phương pháp dung môi bằng cách trộn MoS<sub>2</sub> từ ammonium tetrathiomolybdate molybdate với



dimethylformamide (DMF) và hydrazine. Trong môi trường axit, chất xúc tác molybdenum disulfide/coban diselenide thể hiện khả năng tạo ra khí hydro nhanh với tốc độ khởi phát  $-11$  mV và độ dốc Tafel là  $36$  mV. Điều này chứng tỏ molybdenum disulfide/coban diselenide là chất xúc tác tốt nhất trong số các chất xúc tác phân tách nước và thậm chí còn tiếp cận với chất xúc tác platin/carbon thương mại. Khả năng tạo hydro với hiệu suất cao của vật liệu lai molybdenum disulfide/coban diselenide có thể là do tác dụng hiệp đồng xúc tác điện giữa các vật liệu molybdenum disulfide và coban diselenide và các vị trí xúc tác tăng lên của tổ hợp vật liệu.

#### 1.4. CÁC ỨNG DỤNG CỦA $\text{MoS}_2$

Vật liệu  $\text{MoS}_2$  được quan tâm nghiên cứu trong những năm gần đây do các thuộc tính độc đáo làm cho chúng hữu ích trong nhiều ứng dụng năng lượng (hình 1.9)



Hình 1.9. Các ứng dụng của  $\text{MoS}_2$  [24]

Dưới đây là một số lý do giải thích tại sao MoS<sub>2</sub> là vật liệu tổng hợp rất quan trọng trong các ứng dụng này:

**i) Cải thiện độ dẫn điện:** Khả năng dẫn điện của vật liệu nano MoS<sub>2</sub> làm cho chúng trở nên lý tưởng để sử dụng trong pin, pin nhiên liệu và các thiết bị chuyển đổi và lưu trữ năng lượng khác;

**ii) Tăng cường hoạt tính xúc tác:** vật liệu MoS<sub>2</sub> thể hiện hoạt động xúc tác cao, rất hữu ích trong các quá trình xử lý ô nhiễm môi trường nước và chuyển đổi năng lượng như phản ứng phân tách nước tạo ra nhiên liệu tái tạo hydro.

**iii) Tăng tính ổn định:** MoS<sub>2</sub> ổn định hơn so với các dichalcogenua kim loại chuyển tiếp khác trong các điều kiện khắc nghiệt, chẳng hạn như nhiệt độ cao và môi trường ăn mòn. Điều này làm cho chúng phù hợp để sử dụng trong các ứng dụng liên quan đến năng lượng và công nghiệp;

**iv) Giảm chi phí:** MoS<sub>2</sub> là một vật liệu chi phí thấp và phương pháp tổng hợp đơn giản và đa dạng, có thể mở rộng quy trình. Vật liệu MoS<sub>2</sub> đóng một vai trò quan trọng trong sản xuất, lưu trữ và chuyển đổi năng lượng,

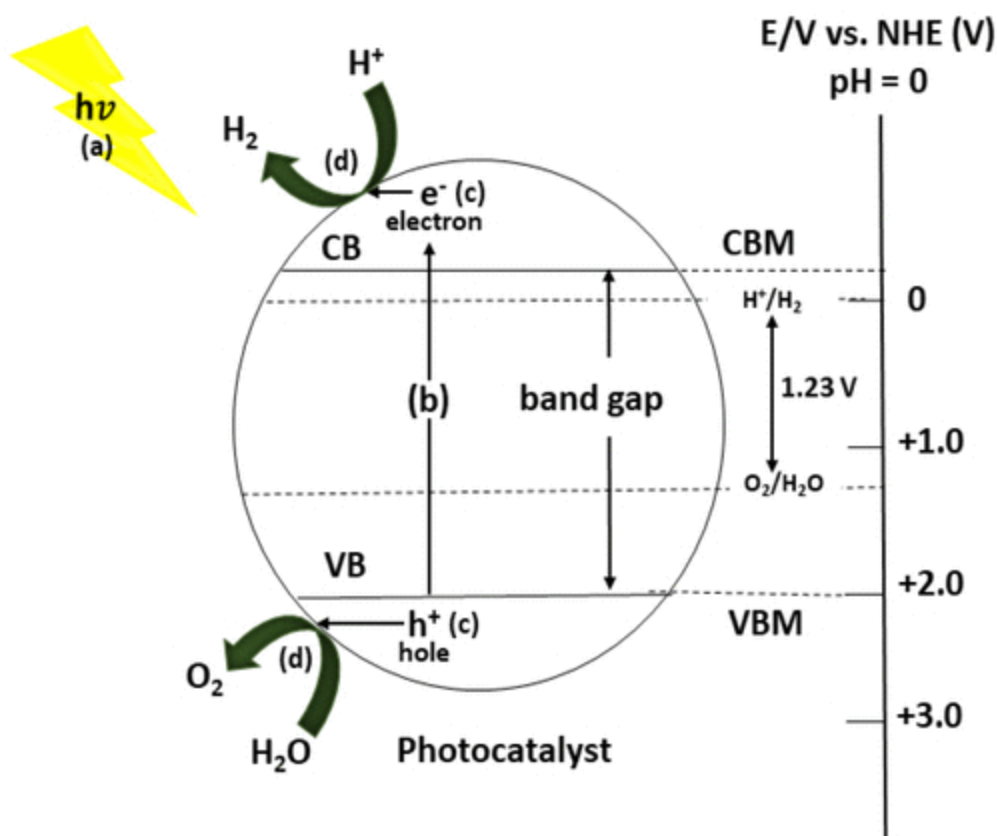
#### 1.4.1. Ứng dụng lưu trữ năng lượng

MoS<sub>2</sub> là một vật liệu nano tiềm năng cho các ứng dụng lưu trữ năng lượng do khả năng lưu trữ lượng năng lượng cao và tuổi thọ kéo dài của nó. Tiềm năng của nó đã được khám phá để sử dụng trong các ứng dụng lưu trữ năng lượng, cụ thể là siêu tụ điện, pin natri-ion (SIB) và pin lithium-ion (LIB). Các tấm nano MoS<sub>2</sub> cũng có thể cải thiện hiệu suất tổng thể của LIB bằng cách cải thiện công suất cụ thể và vòng đời của chúng. MoS<sub>2</sub> hoạt động như một cực dương hoặc cực âm trong pin Li-ion. Nó có khả năng lưu trữ các ion lithium vốn có cao, khả năng ngăn chặn việc chèn/khai thác lithium-ion trong các chu kỳ sạc và độ ổn định trong quá trình nạp xả trong thời gian dài. Nó đã được chỉ ra rằng bằng cách kết hợp MoS<sub>2</sub> như một điện cực trong pin Li-ion, tuổi thọ của pin có thể tăng lên do tính chất nạp/xả vượt trội và tính ổn định của vật liệu MoS<sub>2</sub>. Vật liệu MoS<sub>2</sub> đã cho thấy kết quả tích cực như một vật liệu cực âm trong pin Natri-ion SIB liên quan đến vòng đời dài và mật độ năng lượng cao. Việc sử dụng

rộng rãi MoS<sub>2</sub> trong các điện cực của pin LIB dẫn đến sự phát triển của các loại pin hiệu quả hơn và thời gian hoạt động lâu dài hơn, có ý nghĩa quan trọng đối với các ngành công nghiệp và ứng dụng khác nhau. Tương tự, người ta đã quan sát thấy rằng MoS<sub>2</sub> mang diện tích bề mặt cao, độ dẫn điện tuyệt vời và độ ổn định điện hóa đặc biệt, làm cho nó trở thành vật liệu điện cực lý tưởng cho siêu tụ điện. Các nghiên cứu cho thấy các siêu tụ điện dựa trên MoS<sub>2</sub> thể hiện khả năng lưu trữ năng lượng lớn, mật độ năng lượng cao và vòng đời dài hơn các loại khác [25].

#### 1.4.2. Sản xuất hydro quang xúc tác bằng MoS<sub>2</sub>

Sản xuất hydro từ quá trình tách nước bằng cách sử dụng ánh sáng mặt trời là một cách bền vững để giải quyết nhu cầu ngày càng tăng của nền kinh tế hydro. Là nguồn năng lượng thay thế sạch, hydro đang thu hút được sự quan tâm nhờ hàm lượng năng lượng cao và thân thiện với môi trường. Nhiều nỗ lực đã được thực hiện nhằm phát triển các chất xúc tác quang bán dẫn hiệu quả để sản xuất hydro. Quá trình quang xúc tác tổng thể phân tách H<sub>2</sub>O để tạo ra H<sub>2</sub> tuân theo ba bước cơ bản (*hình 1.10*). Bước đầu tiên là tạo ra cặp electron-lỗ trống thông qua sự hấp thụ photon, xảy ra bên trong chất xúc tác quang. Bước thứ hai liên quan đến việc tách các hạt mang điện và vận chuyển chúng đến bề mặt của chất xúc tác quang, và bước thứ ba là quá trình khử bề mặt tiếp theo của các electron bị quang kích thích để tạo ra hydro. Tách nước để tạo ra H<sub>2</sub> là một phản ứng khó xảy ra về mặt nhiệt động và năng lượng tự do liên quan đến quá trình này là 237,2 kJ mol<sup>-1</sup>, tương ứng với 1,23 eV. Do đó, chất xúc tác quang có năng lượng vùng cấm tối thiểu là 1,23 eV để tách nước và khoảng cách vùng cấm phải thấp hơn 3 eV để sử dụng tối đa năng lượng mặt trời. Một tiêu chí khác liên quan đến vị trí của dải hóa trị (VB) và dải dẫn (CB) của chất xúc tác quang; mức tối thiểu của dải dẫn (CBM) của chất xúc tác quang phải cao hơn khả năng khử nước và mức tối thiểu của dải hóa trị (VBM) phải thấp hơn khả năng oxy hóa nước. Vì vậy, giới hạn vùng cấm là một yếu tố quan trọng liên quan đến hiệu suất sản xuất H<sub>2</sub> thấp ở hầu hết các chất xúc tác quang.



**Hình 1.10.** Sơ đồ minh họa các trình tự phân tách quang xúc tác H<sub>2</sub>O trong chất xúc tác quang: (a) chiếu xạ ánh sáng và hấp thụ photon, (b) tạo ra và phân tách các hạt mang điện, (c) sự di chuyển của electron và lỗ trống lên bề mặt của quang xúc tác và (d) phản ứng oxi hóa khử trên bề mặt tạo ra H<sub>2</sub> và O<sub>2</sub>. [25].

Do cấu trúc phân lớp hai chiều (2D) và các đặc tính hóa lý, molybdenum disulfide MoS<sub>2</sub> đã được sử dụng hiệu quả trong phản ứng quang xúc tác H<sub>2</sub> (HER) và khử CO<sub>2</sub>. Hiệu suất quang xúc tác của MoS<sub>2</sub> phụ thuộc vào các vị trí cạnh hoạt động có trong cấu trúc phân lớp của chúng. Bằng cách giảm số lớp, dẫn đến sự gia tăng vùng cấm từ 1,2 eV (MoS<sub>2</sub> số lượng lớp lớn) lên 1,9 eV (MoS<sub>2</sub> đơn lớp), loại bỏ rào cản thế nên MoS<sub>2</sub> là vật liệu thích hợp cho phản ứng tách nước.

### 1.4.3. Chất bôi trơn

Molybdenum disulfide là một trong những chất bôi trơn màng rắn được sử dụng rộng rãi nhất. Đặc tính bôi trơn của chất bôi trơn molybdenum disulfide là do tương tác nguyên tử yếu (lực Van der Waals) của các anion sunfua, trong khi liên kết cộng hóa trị trong molybden rất mạnh. Khi các hạt MoS<sub>2</sub> nằm giữa

các bề mặt chuyển động, các lớp MoS<sub>2</sub> trượt lên nhau, cho phép bề mặt thép và các kim loại khác chuyển động linh hoạt, ngay cả dưới áp suất khắc nghiệt, như các bề mặt chịu lực. Giống như than chì, MoS<sub>2</sub> có thể được sử dụng làm chất bôi trơn khô, làm chất phụ gia trong dầu hoặc mỡ bôi trơn, hoặc như một thành phần riêng lẻ của lớp phủ composite. Vì molybdenum disulfide có nguồn gốc địa nhiệt nên nó có độ bền chịu được nhiệt và áp suất cao. Điều này đặc biệt đúng nếu có một lượng nhỏ lưu huỳnh phản ứng với sắt và tạo ra lớp sunfua tương thích với MoS<sub>2</sub> trong việc duy trì màng bôi trơn. MoS<sub>2</sub> không yêu cầu môi trường ẩm ướt để hoạt động tốt và người ta thực sự đã chứng minh rằng đặc tính bôi trơn của nó cải thiện đáng kể trong môi trường thiếu oxy. Kết hợp với khả năng hoạt động trong phạm vi nhiệt độ rộng, khả năng hoạt động hiệu quả trong chân không khiến MoS<sub>2</sub> trở thành chất bôi trơn đặc biệt hấp dẫn cho các ứng dụng hàng không vũ trụ/không gian. Một số đặc tính độc đáo giúp phân biệt molybdenum disulfide với các chất bôi trơn rắn khác:

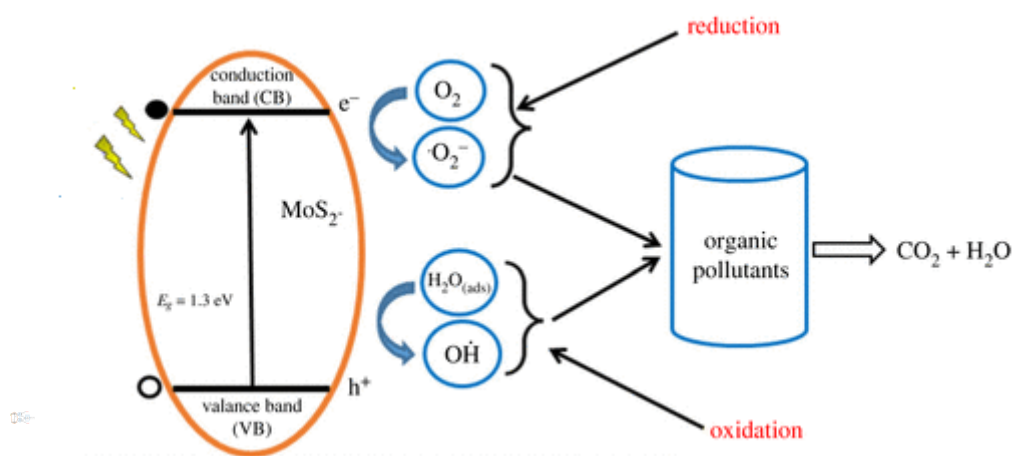
- Hệ số ma sát thấp (0,03-0,06);
- Có ái lực mạnh với bề mặt kim loại;
- Cấu trúc tạo màng;
- Chịu áp suất cao lên tới 3450 MPa;
- Tính ổn định khi có mặt hầu hết các dung môi;
- Đặc tính bôi trơn hiệu quả từ nhiệt độ âm đến khoảng 350°C trong không khí (1200°C trong điều kiện trơ hoặc chân không).

Sự kết hợp của molybdat và sunfua hòa tan trong nước có thể mang lại các khả năng bôi trơn và ức chế ăn mòn trong chất lỏng cắt và vật liệu tạo hình kim loại. Các hợp chất molybden-lưu huỳnh hòa tan trong dầu, chẳng hạn như thiophosphate và thiocarbamate, giúp bảo vệ động cơ chống mài mòn, oxy hóa và ăn mòn.

#### **1.4.3. Xử lý chất gây ô nhiễm**

MoS<sub>2</sub> với vùng cấm trong vùng khả kiến đã được ứng dụng cho quá trình phân hủy xúc tác quang của một số thuốc nhuộm, thuốc kháng sinh và các chất gây ô nhiễm. Cấu trúc tinh thể, sự biến đổi hóa học bề mặt, số lượng và độ dày

của các lớp MoS<sub>2</sub> là những thông số chính xác định hiệu quả của hoạt tính quang xúc tác của MoS<sub>2</sub>.



**Hình 1.11. Sơ đồ minh họa cơ chế quang xúc tác của MoS<sub>2</sub> [26].**

Nói chung, phản ứng phân hủy quang xúc tác sử dụng sự chuyển điện tử từ các loại gốc có hoạt tính cao sang các phân tử chất gây ô nhiễm và cắt các chất gây ô nhiễm nguy hiểm thành các phân tử nhỏ. Các loại phản ứng chính liên quan đến lỗ trống ( $h$ ), gốc hydroxyl và gốc superoxide ( $\cdot O_2$ ). Quá trình oxy hóa khử quang xúc tác bắt đầu bằng việc tạo ra các cặp chất mang điện tích bị kích thích quang ( $e^-/h^+$ ). Khi chiếu xạ, MoS<sub>2</sub> đồng thời tạo ra  $e^-$  và  $h^+$ , trong đó  $e^-$  được đưa vào CB, để lại lỗ trống ( $h^+$ ) trong VB. Sau đó, chúng di chuyển lên bề mặt của MoS<sub>2</sub> tham gia vào quá trình khử ( $e^-$ ) và oxy hóa ( $h^+$ ). Quang bị kích thích  $e^-$  có thể phản ứng với O<sub>2</sub> bị hấp phụ để tạo ra gốc  $\cdot O_2^-$  và đồng thời,  $h^+$  còn lại trong VB có thể tách  $e^-$  từ các ion hydroxyl hoặc phân tử H<sub>2</sub>O bị hấp phụ để tạo ra gốc  $\cdot OH$ . Các tác nhân oxy hóa này có thể phản ứng với các hợp chất hữu cơ, vô cơ và sinh học có hại (hình 1.11).

Như vậy vật liệu MoS<sub>2</sub> có nhiều đặc tính vật lý, hóa học và điện tử ưu việt và do đó dẫn đến các ứng dụng phổ biến trong siêu tụ điện, quang xúc tác, pin mặt trời, cảm biến, thiết bị điện tử, ... Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng lớn và khả năng sửa đổi bề mặt dễ dàng, MoS<sub>2</sub> là vật liệu được quan tâm nghiên cứu nhờ hoạt tính xúc tác cao, độ ổn định hóa học cao, chi phí thấp, khả năng tương thích sinh học, cấu trúc phụ thuộc vào kích thước và dễ tổng hợp. Vật liệu này được

khám phá rộng rãi cho nhiều ứng dụng như xúc tác, cảm biến, phân phối thuốc, năng lượng và điện tử...

Vật liệu xúc tác quang lý tưởng là vật liệu hoạt động trong điều kiện môi trường xung quanh mà không cần sự hỗ trợ của tác nhân khác và để coi MoS<sub>2</sub> là chất xúc tác quang đầy hứa hẹn trong tương lai, cần có nhiều nghiên cứu phát triển ưu thế của vật liệu này. Do đó, rất nhiều lĩnh vực chưa được khám phá trên vật liệu MoS<sub>2</sub> mang lại cơ hội lớn trong nghiên cứu để biến nó thành ứng cử viên phù hợp cho các phản ứng quang xúc tác hiệu quả cao.

## Chương 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. CHẾ TẠO VẬT LIỆU MoS<sub>2</sub>

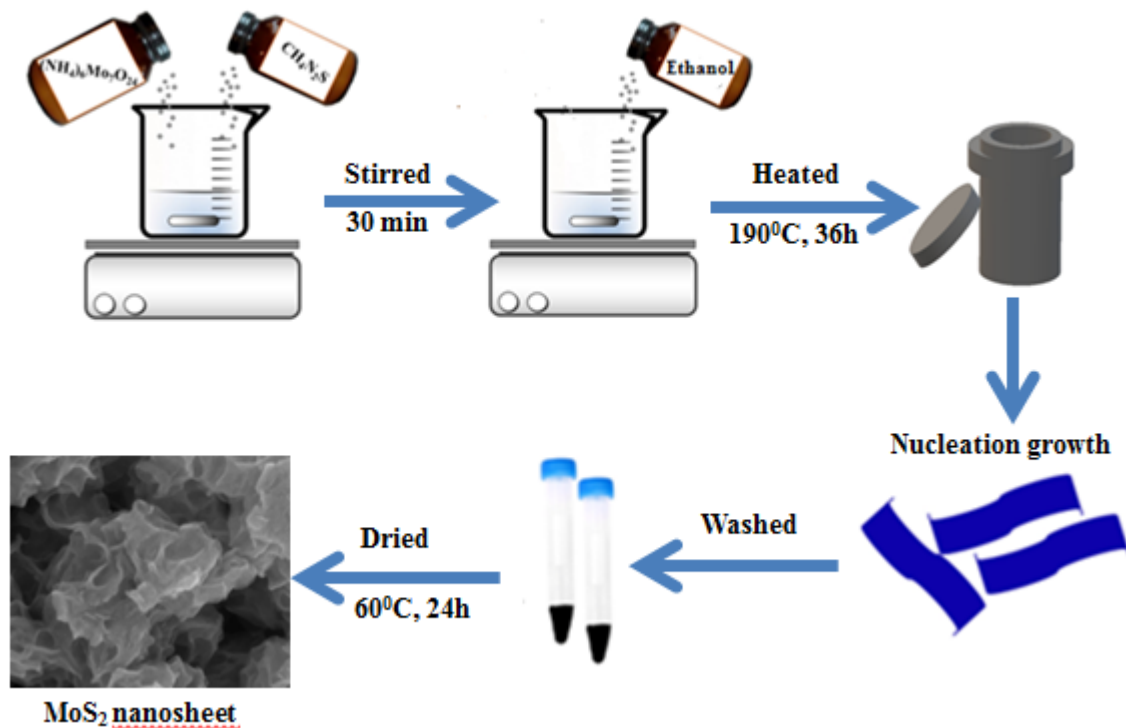
Hóa chất:

- Amoni molipdat (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O,
- Thiourea CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S,
- PVP (polyvinyl pyrrolidone),
- Ethanol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH,
- Nước cất.

Dụng cụ, thiết bị: Máy khuấy từ, máy quay li tâm, ống nghiệm ly tâm, tủ sấy, chậu thủy tinh, cốc mỏ vịt, bình teflon, lò thủy nhiệt.

#### Các bước tiến hành:

Chúng tôi tiến hành chế tạo vật liệu MoS<sub>2</sub> bằng phương pháp thủy nhiệt, quy trình cụ thể như sau (hình 2.1):



Hình 2.1. Quy trình chế tạo MoS<sub>2</sub> bằng phương pháp thủy nhiệt



Cho 180mg amoni molipdat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  và 480mg thiourea  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  được hòa tan trong 60 mL nước khử ion có chứa 10mg chất hoạt động bề mặt PVP trong khi khuấy từ liên tục trong 30 phút. Sau đó, thêm từ từ 20 ml dung dịch ethanol và khuấy trong 30 phút. Sau đó, dung dịch được chuyển sang nồi hấp bằng thép không gỉ lót Teflon 100 ml để gia nhiệt thủy nhiệt duy trì ở  $190^\circ\text{C}$  trong 36 giờ. Sau khi được làm nguội dần đến nhiệt độ phòng, kết tủa ở đáy được ly tâm và rửa bằng nước khử ion và dung dịch ethanol nhiều lần và được thu thập bằng cách ly tâm ở 5500 vòng/phút. Bột màu đen thu được cho sấy khô trong lò sấy ở  $60^\circ\text{C}$  trong 24 giờ.

## **2.2. KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA VẬT LIỆU**

Để tiến hành phân tích và khảo sát cấu trúc, tính chất vật lý của vật liệu chúng tôi sử dụng các phương pháp sau [27]:

### **2.2.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)**

Kính hiển vi điện tử quét - SEM là một loại kính hiển vi điện tử cho hình ảnh lấy mẫu bằng cách quét nó bằng một chùm electron năng lượng cao trong quét raster (từng bước quét tuần tự mẫu với đầu dò điện tử). Nó cung cấp thông tin về bề mặt của mẫu, hình thái (cấu trúc tinh thể), thành phần hóa học, và các đặc tính khác như độ dẫn điện... SEM cho phép một lượng lớn mẫu được lấy nét cùng một lúc và tạo ra hình ảnh tốt biểu diễn của mẫu ba chiều.

Nguyên tắc của SEM là một kính hiển vi điện tử sử dụng một chùm điện tử (e-beam) để tạo ra một hình ảnh được phóng đại (kích thước phóng đại 30.000 lần) của mẫu. Các bộ phận quan trọng của quá trình quét kính hiển vi điện tử là một súng điện tử, một hệ thống thấu kính và một máy dò điện tử. Năng lượng điện tử thường là 10 - 30 keV đối với hầu hết các mẫu nhưng đối với các mẫu cách điện, năng lượng có thể bằng thấp đến vài trăm eV. Một SEM thông thường với phạm vi phóng đại 20X-30000X với độ phân giải không gian từ 50 đến 100 nm.

Ảnh hiển vi điện tử quét được sử dụng để nghiên cứu hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu chế tạo được. Ảnh SEM được chụp bằng máy Hitachi S-4800 tại Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

### **2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (HR-TEM)**

Kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (*High-resolution transmission electron microscopy* – HR TEM) là một thiết bị nghiên cứu vi cấu trúc vật rắn, sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao chiếu xuyên qua mẫu vật rắn mỏng và sử dụng các thấu kính từ để tạo ảnh với độ phóng đại lớn (có thể tới hàng triệu lần), ảnh có thể tạo ra trên màn huỳnh quang, hay trên film quang học, hay ghi nhận bằng các máy chụp kỹ thuật số. HRTEM hoạt động dựa trên nguyên lý tương phản pha, tức là ảnh tạo ra nhờ sự giao thoa giữa chùm tia thẳng góc và chùm tia tán xạ. Khi chùm điện tử chiếu qua mẫu (có chiều dày, độ sạch và sự định hướng thích hợp) sẽ bị tán xạ theo nhiều hướng khác nhau và sóng tán xạ sẽ ghi lại thông tin về cấu trúc, vị trí các nguyên tử...

Hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao HR TEM không những cho các nhà nghiên cứu biết được các thông tin về những đặc trưng về hình thái, cấu trúc của vật liệu mà còn cho phép kiểm soát được chất lượng của vật liệu chế tạo được (tính đồng nhất về cấu trúc và kích thước, độ lặp lại, sự sai hỏng, khả năng phân tán...).

Ảnh HR TEM được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao JEM 2100, (Nhật Bản) tại Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

### **2.2.3. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD)**

Nhiễu xạ tia X (XRD) là một kỹ thuật phân tích đa năng, không phá hủy thông tin liên quan đến cấu trúc tinh thể của một chất. Nguyên lý chung của phương pháp nhiễu xạ tia X: Chiếu chùm tia X đơn sắc vào tinh thể, khi đó các nguyên tử bị kích thích và trở thành các tâm phát sóng thứ cấp. Các sóng này triệt tiêu hoặc tăng cường với nhau theo một số phương tạo nên hình ảnh giao thoa. Hình ảnh này phụ thuộc vào cấu trúc của tinh thể. Phân tích hình ảnh đó ta có thể xác định được các thông tin chi tiết về tham số mạng tinh thể, khuyết tật mạng tinh thể, biến dạng mạng tinh thể, thành phần hóa học, kích thước tinh thể (trong trường hợp hạt nano) và kiểu liên kết phân tử của pha tinh thể.

Nguyên tắc hoạt động của kỹ thuật XRD rất đơn giản, trong đó tia đơn sắc X được tạo ra do tác động của các electron được gia tốc và va chạm vào bề mặt

của kim loại nặng. Nếu tia X bước sóng  $\lambda$  đập vào vật rắn một góc tới  $\theta$  thì bức xạ tán xạ được xác định theo định luật của Bragg.

Máy đo nhiễu xạ tia X hoạt động dựa trên nguyên tắc của định luật Bragg. Mỗi quan hệ chung giữa bước sóng của tia X tới, góc tới và khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng tinh thể của nguyên tử được biểu thị bằng công thức:

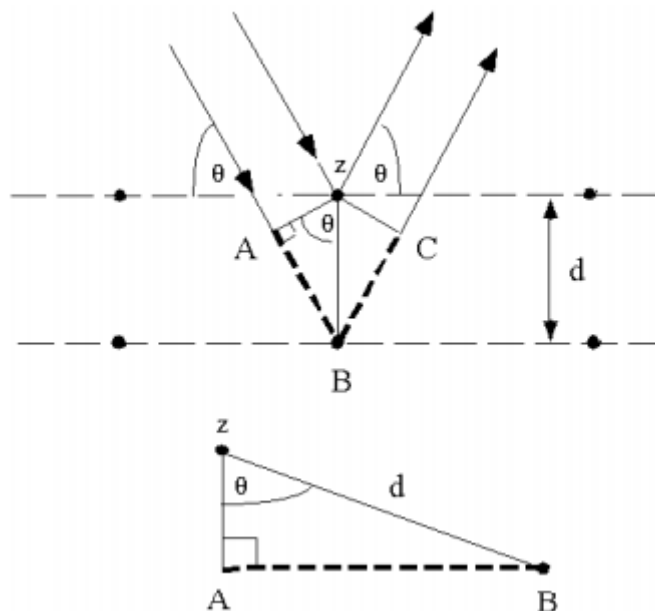
$$n\lambda = d \sin \theta \quad (2.1)$$

$\lambda$  = bước sóng của tia X tới (Å)

$d$  = khoảng cách giữa các mặt phẳng của tinh thể (Å)

$\theta$  = góc giữa tia tới và bề mặt của tinh thể

$n$  = một số nguyên 1, 2, 3... .. (Thường bằng 1)



**Hình 2.2. Nhiễu xạ tia X theo định luật Bragg**

Phương pháp phổ XRD là phương pháp hữu hiệu để nghiên cứu cấu trúc, thành phần pha của chất rắn. Phổ XRD được đo trên máy đo D8 Advance Bucker sử dụng bức xạ  $\text{CuK}_\alpha$  với bước sóng  $\lambda = 0,15406$  nm tại Khoa Hóa học - trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

## 2.3. KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU

### 2.3.1. Xây dựng đường chuẩn nồng độ của dung dịch chất màu

Hiệu suất phân hủy chất màu bởi chất xúc tác quang đã được xác định thông qua xác định nồng độ chất màu còn lại trong dung dịch dựa vào độ hấp

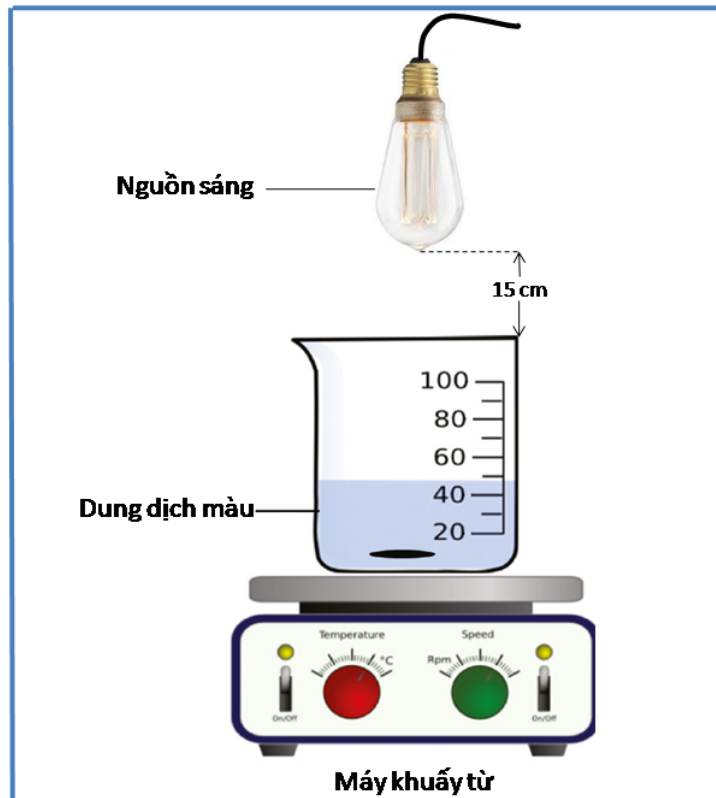
thụ tại bước sóng đặc trưng trong phổ hấp thụ UV – vis của chất màu. Để xác định nồng độ của chất màu dựa vào phổ hấp thụ, chúng tôi xây dựng đường chuẩn nồng độ của các chất bằng máy quang phổ UV - Vis, đường chuẩn cho thấy sự phụ thuộc tuyến tính của độ hấp thụ vào nồng độ chất màu tan trong dung dịch. Trong phép phân tích nồng độ, dựa vào đường chuẩn nồng độ đã xây dựng, phần mềm UV-Win trong máy quang phổ PG-T90 sẽ cho biết nồng độ của các mẫu cần xác định. Từ kết quả đo nồng độ ở bước sóng  $\lambda_{\max}$  của chất màu, hiệu suất phân hủy chất màu được xác định theo công thức:

$$H(\%) = \left[1 - \frac{C_t}{C_o}\right] \times 100\% \quad (2.2)$$

Trong đó H (%) là hiệu suất phân hủy,  $C_o$  là nồng độ ban đầu và  $C_t$  là nồng độ tại thời điểm t của dung dịch chất màu.

### **2.3.2. Các bước khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu**

Đặc tính quang xúc tác của vật liệu chế tạo được khảo sát với các dung dịch chất màu hữu cơ nồng độ 20 mg/l và bức xạ phát ra bởi đèn phát tia tử ngoại. Trong mỗi thí nghiệm mẫu vật liệu cùng với 200 ml dung dịch chất màu đựng trong cốc dung tích 500 ml được khuấy đều bằng máy khuấy từ trong tối (dark) trong thời gian 60 phút để đạt được sự hấp phụ cân bằng giữa chất màu và vật liệu. Chiếu sáng dung dịch bằng tia UV sau đó theo chu kỳ 30 phút, 7 ml dung dịch trong cốc được rút ra và quay ly tâm nhằm loại bỏ hoàn toàn vật liệu (*hình 2.3*). Dung dịch chất màu thu được được phân tích bởi máy quang phổ UV – Vis (PG-T90, UK).



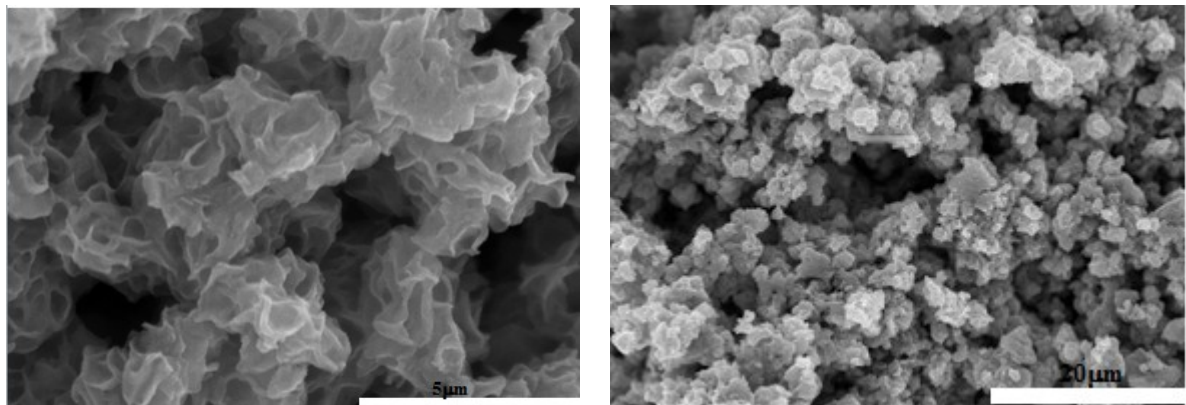
**Hình 2.3. Sơ đồ cấu tạo hệ đo Quang xúc tác.**

## Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. KẾT QUẢ KHẢO SÁT HÌNH THÁI CẤU TRÚC VẬT LIỆU MoS<sub>2</sub>

#### 3.1.1. Kết quả chụp ảnh SEM

Trước hết, chúng tôi sử dụng kính hiển vi điện tử quét để quan sát cấu trúc hình thái trực quan vật liệu MoS<sub>2</sub>. *Hình 3.1* là kết quả chụp ảnh SEM của mẫu vật liệu MoS<sub>2</sub> sau khi thủy nhiệt và sấy khô trong không khí ở các độ phân giải khác nhau.



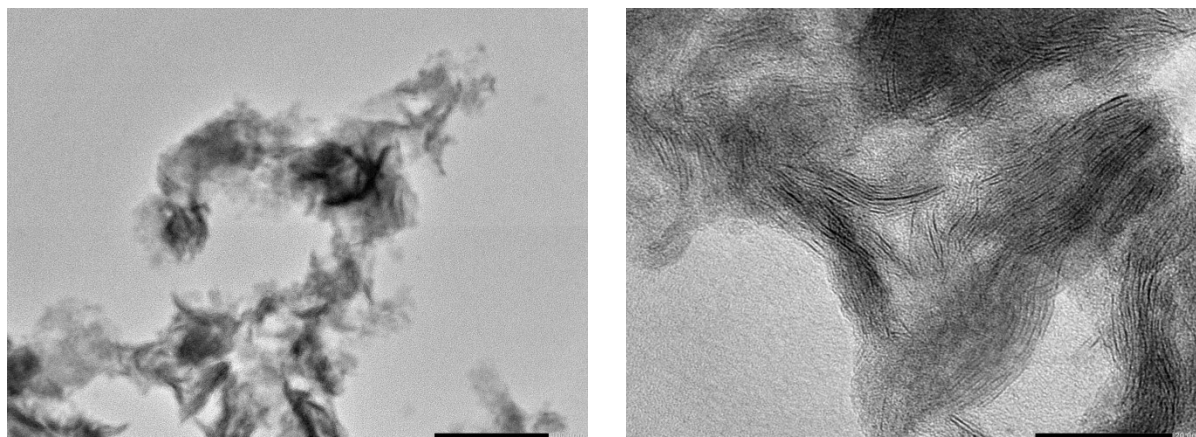
**Hình 3.1.** Ảnh SEM của mẫu vật liệu MoS<sub>2</sub>

*Hình 3.1* xác nhận sự hiện diện của tấm nano 2H MoS<sub>2</sub> trong vật liệu tổng hợp. Quan sát hình thái học cho thấy có sự xuất hiện các hạt có hình dạng vảy như cánh hoa (nanoflake) với bề dày đo được của các cánh hoa là từ 15 - 50nm. Diện tích bề mặt lớn của các cấu trúc nano MoS<sub>2</sub> giống như hoa góp phần tăng cường khả năng phân hủy quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ.

#### 3.1.2. Kết quả chụp ảnh HRTEM

Để đánh giá cấu trúc mạng tinh thể và kích thước hạt của sản phẩm, phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM-JEOL JEM 2100) được sử dụng với nguồn phát 100kV. Kết quả phân tích HRTEM độ phân giải cao được trình bày tại *hình 3.2*. Trong vật liệu tổng hợp được, các hạt nano khá đồng đều về mặt kích thước với đường kính trung bình vào khoảng

55nm. Trên các hạt xuất hiện các cấu trúc vạch song song cho thấy cấu trúc tinh thể đã được tạo thành của mẫu sau thủy nhiệt.



**Hình 3.2. Ảnh HRTEM của mẫu vật liệu MoS<sub>2</sub>**

Tính toán khoảng cách giữa các lớp vật liệu qua dữ liệu nhiễu xạ điện tử của cấu trúc lớp thu được từ ảnh TEM còn cho phép xác định được khoảng cách giữa các lớp của tinh thể MoS<sub>2</sub> là 0,63 nm. Đây là đặc trưng nổi trội của tinh thể MoS<sub>2</sub> đã được các nhà nghiên cứu chứng minh và có ý nghĩa rất lớn trong việc ứng dụng vào các lĩnh vực xúc tác quang

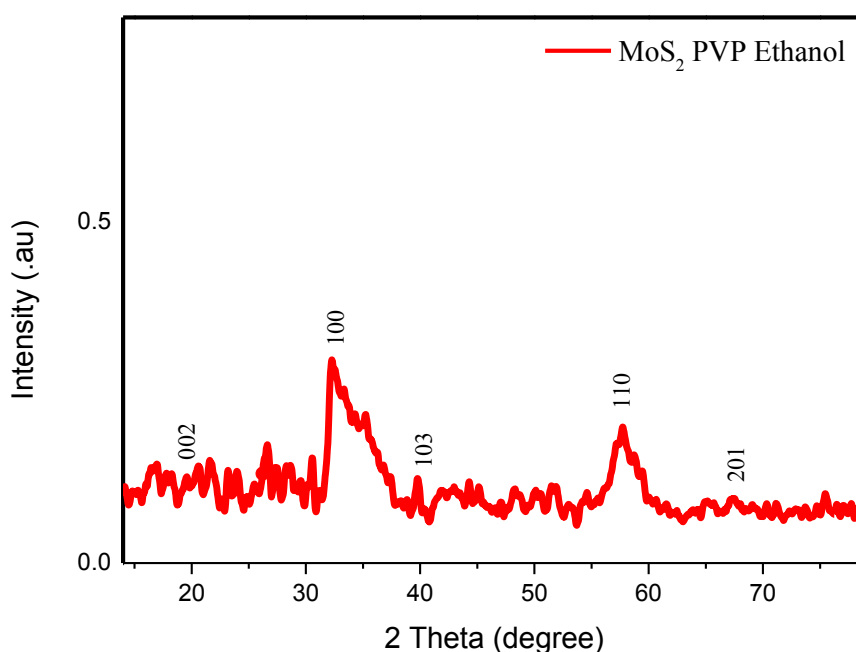
### **3.1.2. Kết quả phổ XRD**

Để xác định các thông số chi tiết hơn của pha tinh thể hình thành trong mẫu, thiết bị đo XRD được sử dụng với góc quét  $2\theta$  từ 10 đến 80 độ, tốc độ quét chậm với bước quét (step) 0,02 và dùng nguồn phát tia Cu K <sub>$\alpha$ 1</sub>

*Hình 3.3* là kết quả phổ XRD của mẫu vật liệu MoS<sub>2</sub> sau khi thủy nhiệt. Trên kết quả phổ XRD của mẫu vật liệu xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của 2H-MoS<sub>2</sub>. Tất cả các đỉnh nhiễu xạ điển hình đều so sánh với thể chuẩn của MoS<sub>2</sub> có cấu trúc lục giác, với các hằng số mạng  $a = 0,316$  nm và  $c = 1,229$  nm. Các đỉnh nhiễu xạ chính nằm ở  $2\theta = 14,3^{\circ}; 32,3^{\circ}; 39,8^{\circ}; 57,7^{\circ}; 69,2^{\circ}$  tương ứng với nhiễu xạ của (002), (100), (103), (110), (201), mặt phẳng của tinh thể đơn tà MoS<sub>2</sub> (Thẻ JCPDS số 37-1492).

Các mũi nhiễu xạ rất hẹp và giá trị cường độ của các đỉnh đạt được là rất cao cho thấy sản phẩm thu được có cấu trúc tinh thể khá hoàn chỉnh. Hơn nữa,

độ sắc nét và được xác định rõ ràng các đỉnh nhiễu xạ trong mẫu XRD quan sát được khẳng định sự kết tinh ở mức độ khá tốt của pha 2H-MoS<sub>2</sub>. Trên giản đồ nhiễu xạ cũng quan sát thấy một số đỉnh phổ của các tạp chất khác. Đỉnh này không trùng với góc nhiễu xạ nào của pha MoS<sub>2</sub>. Đây có thể là pha tạp chất còn sót lại do quá trình rửa hoặc do quá trình tạo mẫu phân tích. Việc xác định các tạp chất này có trong vật liệu tổng hợp được cần có những phép đo phân tích phổ chính xác hơn.



**Hình 3.3. Phổ XRD của vật liệu MoS<sub>2</sub>**

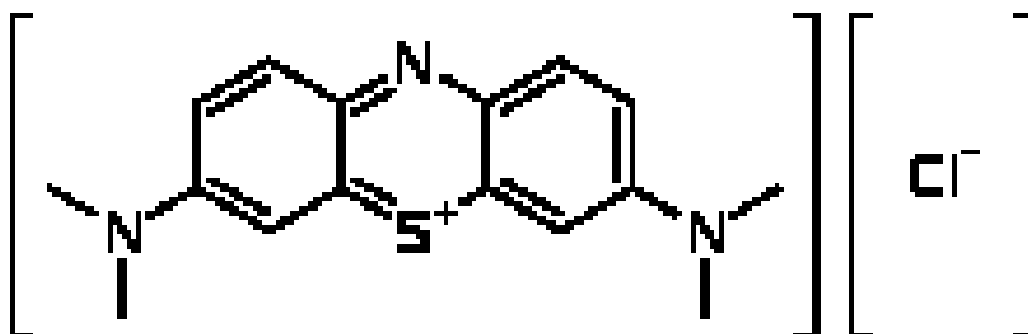
Với các kết quả phân tích về hình thái, tính chất cũng như cấu trúc của vật liệu MoS<sub>2</sub> có thể thấy rằng, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nano MoS<sub>2</sub> bằng những tiền chất và dụng cụ đơn giản tại phòng thí nghiệm Hóa học trường Đại học Hoa Lư. Việc chế tạo thành công MoS<sub>2</sub> tại phòng thí nghiệm của nhà trường là nền tảng cho việc thực hiện những nghiên cứu xa hơn về tổ hợp vật liệu này cho các ứng dụng cụ thể (quang xúc tác, cảm biến khí, điện hóa, năng lượng...) đang được rất nhiều các nhóm nghiên cứu trong và ngoài nước quan tâm.



### 3.2. KẾT QUẢ ĐO QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY CHẤT MÀU HỮU CƠ

Nhiều thuốc nhuộm hữu cơ, hóa chất công nghiệp và chất thải nông nghiệp tiềm ẩn rủi ro đối với môi trường và sức khỏe con người và việc loại bỏ chúng khỏi môi trường là trở nên cần thiết. Sự phân hủy quang xúc tác là quá trình sử dụng các gốc tự do có hoạt tính cao phân giải tất cả các chất gây ô nhiễm thành các phân tử nhỏ hoặc các chất vô cơ thông qua các quá trình phản ứng cộng, phản ứng thế và chuyển điện tử giữa các gốc tự do và các chất ô nhiễm hữu cơ.

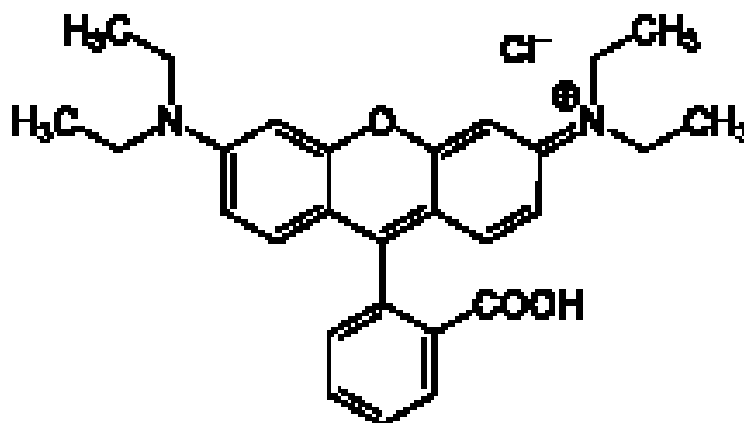
Do khả năng quang xúc tác cao, khả năng hấp thụ mạnh của ánh sáng mặt trời, MoS<sub>2</sub> được xem như một vật liệu tối ưu cho quá trình xúc tác quang để khử nhiễm các chất ô nhiễm hữu cơ khác nhau như methylen blue (MB), rhozamine B, crystal violet (CV).



Hình 3.4. Công thức cấu tạo của MB [28].

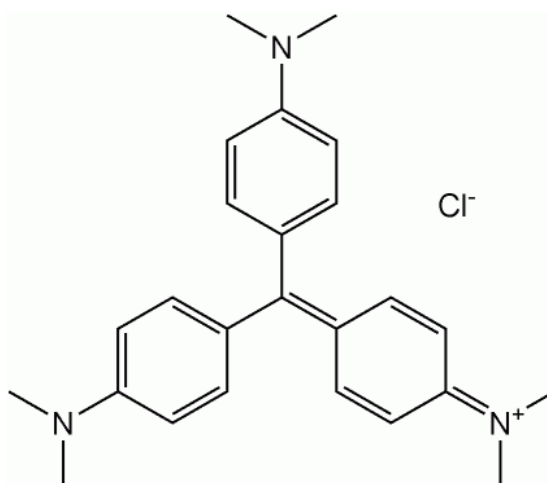
Methylen blue (MB), hay 3,7-bis(dimethylamino) phenothiazine clorua tetra methylthionine clorua thường được gọi là xanh methylene, là một loại muối được sử dụng làm thuốc nhuộm và thuốc. Methylen blue là chất rắn bột màu xanh có công thức hóa học là C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>C/N<sub>3</sub>S. MB là thuốc nhuộm bazơ dị vòng thơm có trọng lượng phân tử 319,85 g.mol<sup>-1</sup>. MB thuộc nhóm thuốc nhuộm polymethine với đơn vị amino tự sắc và là hợp chất tích điện dương. MB là chất rắn, không mùi, bột màu xanh đậm ở nhiệt độ phòng và tạo ra dung dịch màu xanh lam khi hòa tan trong nước. Phổ hấp thụ của MB có đỉnh hấp thụ mạnh nhất ở khoảng 664 nm liên kết với monome MB, với đỉnh vai ở khoảng 612 nm được quy cho dimer MB. Hai dải bổ sung xuất hiện ở vùng tử ngoại với

các đỉnh khoảng 292 và 245 nm (liên kết với các vòng benzen được thay thế). Các đỉnh hấp thụ này giảm dần khi phản ứng phân hủy quang diễn ra.



Hình 3.5. Công thức cấu tạo của rhodamine B

Rhodamine B hay 9-(2-Carboxyphenyl)-6-(diethylamino)- *N*, *N* -diethyl-3 *H* -xanthen-3-iminium clorua có công thức hóa học là  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ . Rhodamine B là một loại thuốc nhuộm xanthen ưa nước quan trọng, nổi tiếng vì tính ổn định và được sử dụng rộng rãi trong ngành dệt may, da, in giấy, sơn, thủy tinh màu và nhựa. Độ hòa tan của rhodamine B trong nước là ~15 g/L. Phổ hấp thụ của rhodamine B cho thấy đỉnh hấp thụ mạnh nhất ở khoảng 542,8nm

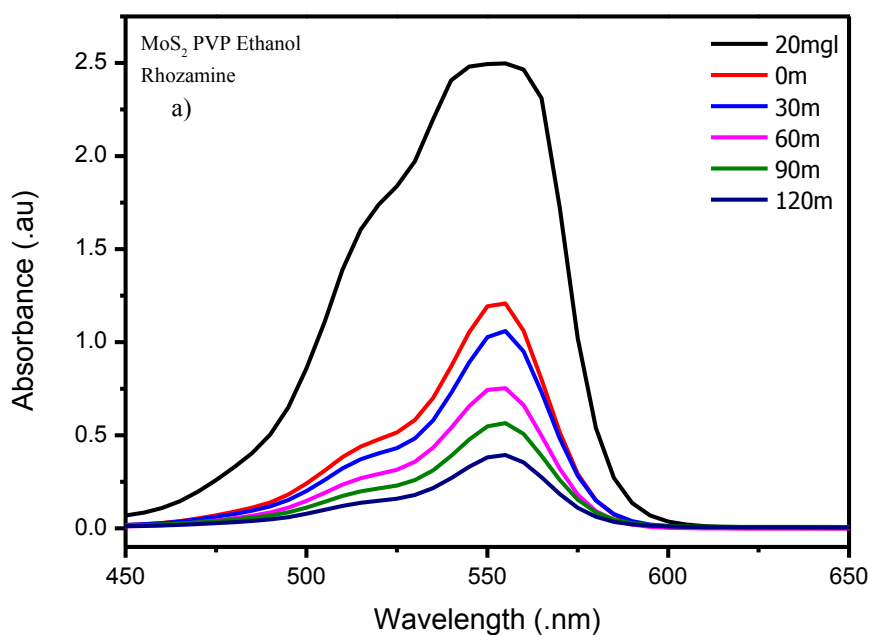


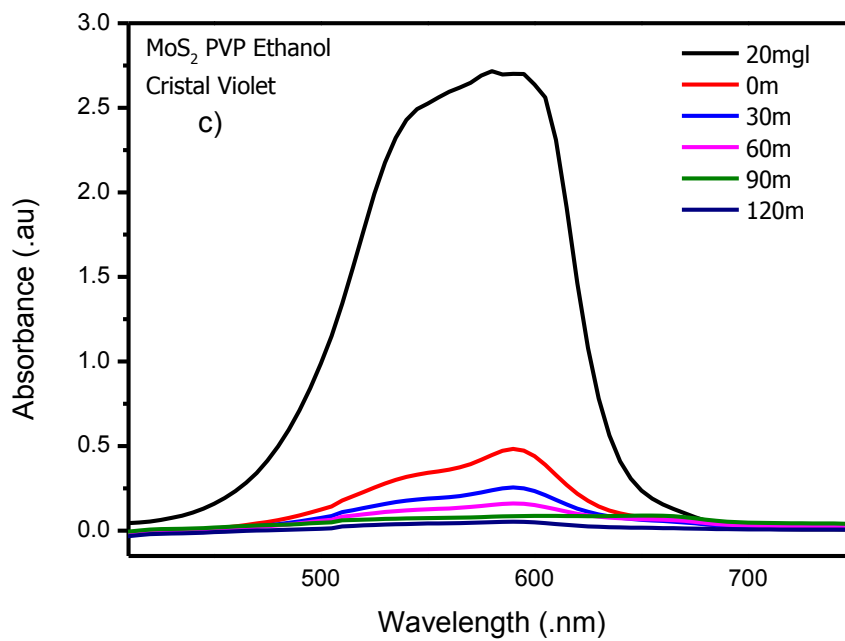
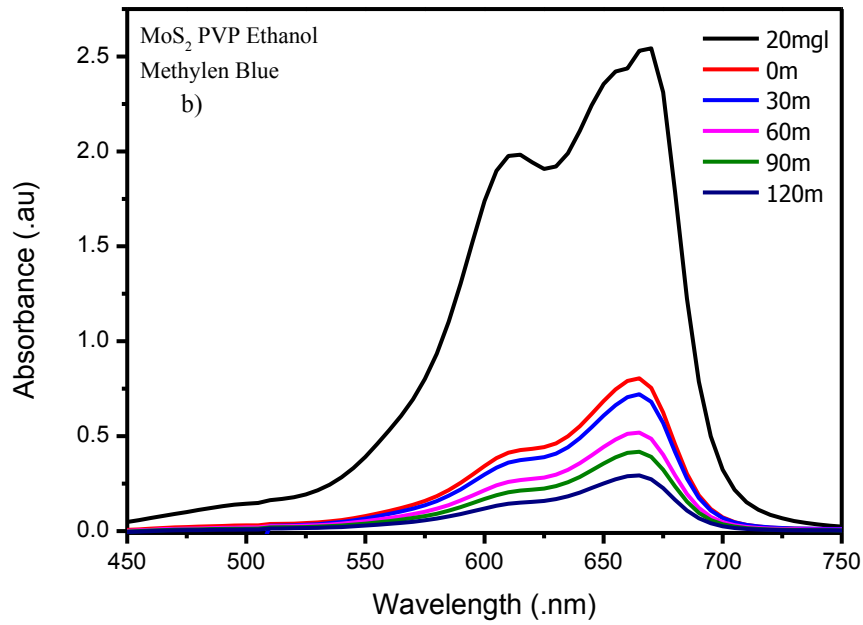
Hình 3.6. Công thức cấu tạo của CV [29].

Tím tinh thể (CV) hay tím gentian (còn gọi là methyl violet 10B, hexamethyl pararosaniline chloride hoặc pyocyanin (e)) là thuốc nhuộm

triarylmethan có công thức hóa học là  $C_{25}N_3H_{30}Cl$  [29]. Khi hòa tan trong nước, tím tinh thể có màu tím - lam với độ hấp thụ cực đại ở bước sóng 590 nm và hệ số hấp thụ  $87\,000\,M^{-1}cm^{-1}$ . Màu của thuốc nhuộm phụ thuộc vào độ axit của dung dịch. Ở pH = 1.0, thuốc nhuộm CV có màu xanh lá cây với độ hấp thụ cực đại ở bước sóng 420 nm và 620 nm trong khi với dung dịch axit mạnh (pH khoảng -1), thuốc nhuộm có màu vàng với độ hấp thụ cực đại ở bước sóng 420 nm.

Hoạt tính quang hoá của vật liệu  $MoS_2$  đã được đánh giá sơ bộ qua phản ứng quang phân hủy chất màu hữu cơ methylen blue, rhosamine, crystal violet. Theo đó, 3mg mẫu vật liệu nano  $MoS_2$  được thêm vào 200 ml dung dịch chất màu hữu cơ (20 mg/l) trong cốc có mỏ 500 ml. Nó được đặt trong một lò phản ứng quang tự chế và khuấy trong bóng tối trong 60 phút để đạt được cân bằng hấp phụ/giải hấp phụ của dung dịch màu hữu cơ và bột  $MoS_2$ . Sau đó, huyền phù được chiếu sáng bằng nguồn cực tím (UV) (365 nm, 40 W). Khoảng cách giữa đèn UV và cốc được cố định ở 15 cm. Tại các khoảng thời gian cụ thể, khoảng 7 ml dung dịch được rút ra khỏi hỗn hợp và loại bỏ các hoạt chất xúc tác bằng cách sử dụng máy ly tâm 5900 vòng/phút và sau đó được phân tích bằng máy quang phổ UV - Vis (PG-T90, Vương quốc Anh).

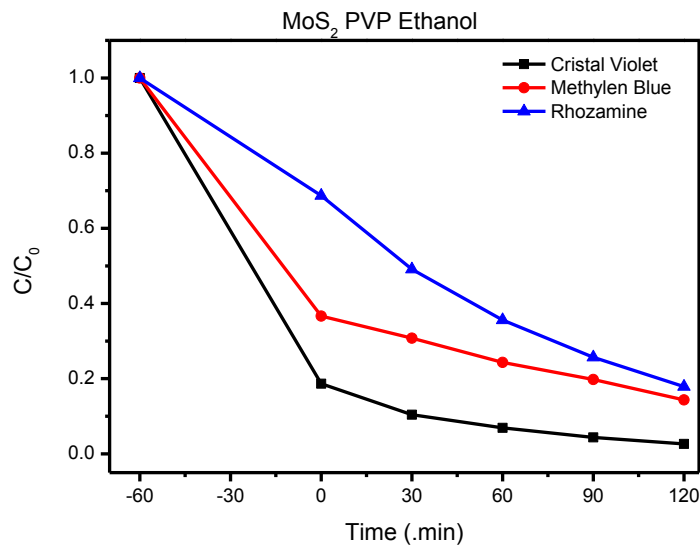




**Hình 3.7. Sự thay đổi phổ hấp thụ khi dùng vật liệu MoS<sub>2</sub> quang xúc tác các dung dịch chất màu hữu cơ a) Rhodamin B, b) Methylen Blue, c) Crystal Violet**

Hình 3.7 là phổ hấp thụ quang học của vật liệu MoS<sub>2</sub> với các dung dịch chất màu hữu cơ được đo trước khi khuấy trong tối (origin), sau khi khuấy trong tối 60 phút (0 min) và sau mỗi 30 phút khi chiếu sáng bằng ánh sáng đèn UV. Trên hình ta có thể quan sát thấy rằng sau khi khuấy trong tối 60 phút thì cường độ hấp thụ tại các đỉnh hấp thụ của dung dịch chất màu giảm và khi tăng thời gian chiếu sáng, cường độ hấp thụ giảm dần. Hiệu suất phân huỷ khi sử dụng vật liệu MoS<sub>2</sub> làm chất xúc tác quang với các dung dịch chất màu hữu cơ tương ứng là 88% (rhodamin B), 86% (methylen Blue), 100% (crystal violet) sau thời gian chiếu xạ là 120 phút.

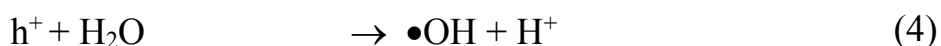
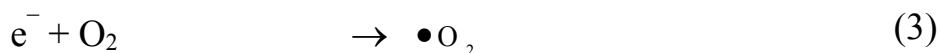
Sự giảm dần nồng độ của các dung dịch chất màu hữu cơ được thể hiện chi tiết trên hình 3.8, với đường phụ thuộc C/C<sub>0</sub> của theo thời gian chiếu bức xạ UV cùng vật liệu MoS<sub>2</sub> đến thời điểm 60 phút thì giảm khoảng 32% (rhodamin B), 63% (methylen Blue), 80% (crystal violet) và gần như biến mất hoàn toàn sau khoảng thời 120 phút (đối với crystal violet).



**Hình 3.8. Quá trình quang xúc tác của vật liệu MoS<sub>2</sub> với các dung dịch chất màu hữu cơ: a) Rhodamin B, b) Methylen Blue, c) Crystal Violet**

Khả năng hấp phụ của vật liệu MoS<sub>2</sub> đối với các dung dịch chất màu hữu cơ là rất cao. Điều này có thể lý giải là do có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng lớn, nhiều vị trí hoạt động trên bề mặt MoS<sub>2</sub>, nên nó có thể hấp phụ các phân tử hữu cơ có trong dung dịch.

Các phản ứng quang xúc tác hóa học phân huỷ các dung dịch chất màu hữu cơ xảy ra như sau:



Các electron và lỗ trống quang kích được tạo ra bằng cách sử dụng năng lượng quang học dưới sự chiếu xạ ánh sáng trong vùng dẫn và vùng hóa trị của hạt nano MoS<sub>2</sub>. Các lỗ trống quang sinh chịu trách nhiệm cho quá trình oxy hóa chất màu hữu cơ thành sản phẩm vô cơ không độc bằng cách phản ứng với H<sub>2</sub>O tạo thành •OH. Ngược lại, e<sup>-</sup> phản ứng với O<sub>2</sub> trong không khí hình thành gốc superoxide •O<sub>2</sub>. Gốc •OH và •O<sub>2</sub> được tạo ra là tác nhân oxy hóa mạnh, tấn công và phá hủy tất cả các chất ô nhiễm có trong nước dẫn đến tạo thành sản phẩm phụ là carbon dioxide và nước.

Rõ ràng là vật liệu nano MoS<sub>2</sub> được tổng hợp trong nghiên cứu này có hoạt tính quang xúc tác cao do đó chúng là những ứng cử viên rất triển vọng cho việc xử lý ô nhiễm môi trường.

## KẾT LUẬN

Sau quá trình thực hiện đề tài chúng tôi đã đạt được một số kết quả như sau:

- Đã xây dựng quy trình và chế tạo thành công vật liệu nano MoS<sub>2</sub> bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, phù hợp với thực tế điều kiện phòng thí nghiệm Hóa học của trường Đại học Hoa Lư. Kết quả khảo sát cấu trúc hình thái, bằng ảnh SEM và HR TEM cho thấy có sự tồn tại của pha tinh thể MoS<sub>2</sub> dạng vảy với kích thước các hạt khoảng từ 15 – 50nm có mạng lục giác xếp chặt 2H với khoảng cách các lớp là 0,63nm. Kết quả chụp XRD cho thấy tồn tại các đỉnh phổ đặc trưng trong MoS<sub>2</sub>.

- Đã tiến hành khảo sát tính chất quang xúc tác phân huỷ các dung dịch chất màu hữu cơ Rhodamin B, Metylen Blue và Crystal Violet của mẫu vật liệu tổng hợp được. Kết quả cho thấy vật liệu MoS<sub>2</sub> có khả năng phân huỷ và hấp phụ dung dịch chất màu dưới ánh sáng tử ngoại. Tốc độ phân huỷ các chất màu là rất khả quan đạt 88% (rhodamin B), 86% (metylen Blue), 100% (rystal violet) sau thời gian chiếu xạ là 120 phút. Các kết quả này chứng tỏ rằng đây đã và đang là vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng trong quang xúc tác phân huỷ chất màu hữu cơ.

## DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Zhang, et al (2014). “Few-Layer MoS<sub>2</sub>: A Promising Layered Semiconductor”, *ACS Nano*, 8(5), 4074-4099.
- [2] A. Alharbi, et al (2017). “Contact engineering of monolayer CVD MoS<sub>2</sub> transistors”, *75th Annual Device Research Conference (DRC)*, 8(5), 1-2.
- [3] Lijun Luo, et al (2019). “Hydrothermal synthesis of MoS<sub>2</sub> with controllable morphologies and its adsorption properties for bisphenol A”, *Journal of Saudi Chemical Society*, 23, 762 - 773.
- [4] Li W-J, Shi E-W, Ko J-M, (2003). “Hydrothermal synthesis of MoS<sub>2</sub> nanowires [J], *Journal of Crystal Growth*, 250(3-4): 418-422.
- [5] An Z, Liu T, Wang X, et al (2022). “Preparation, characterization, and photocatalytic properties of micro- spherical MoS<sub>2</sub>”, *Research Square*.
- [6] He, Z., & Que, W. (2016). “Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction”, *Applied Materials Today*, 3, 23–56.
- [7] Zhao, W., Pan, J., Fang, Y., Che, X., Wang, D., Bu, K., & Huang, F. (2018). “Metastable MoS<sub>2</sub>: Crystal Structure, Electronic Band Structure, Synthetic Approach and Intriguing Physical Properties”. *Chemistry - A European Journal*.
- [8] Haynes William M. (2011). *Crc Handbook of Chemistry and Physics 92nd Edition* (version 92th ed). 92th ed. Hoboken: CRC Press.
- [9] Ullah, M. S., Yousuf, A. H. B., Es-Sakhi, A. D., & Chowdhury, M. H. (2018). “Analysis of optical and electronic properties of MoS<sub>2</sub> for optoelectronics and FET applications”.
- [10] Peng, Q., & De, S. (2013). “Outstanding mechanical properties of monolayer MoS<sub>2</sub> and its application in elastic energy storage”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(44), 19427.
- [11] Rahman, I. A., & Purqon, A. (2017). “First Principles Study of Molybdenum Disulfide Electronic Structure”. *Journal of Physics: Conference Series*, 877, 012026.



- [12] Wang, T., Chen, S., Pang, H., Xue, H., & Yu, Y. (2016). “MoS<sub>2</sub> -Based Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage”, *Advanced Science*, 4(2), 1600289.
- [13] Freire Soler, Victor Manuel, (2014). “Fabrication and Characterization of Macroscopic Graphene Layers on Metallic Substrates”.
- [14] Sahoo, D., Kumar, B., Sinha, J. et al (2020). “Cost effective liquid phase exfoliation of MoS<sub>2</sub> nanosheets and photocatalytic activity for wastewater treatment enforced by visible light”, *Sci Rep*, 10, 10759
- [15] Lopez-Sanchez, et al (2013). “Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS<sub>2</sub>, *Nature Nanotechnol*, 8, 497–501.
- [16] Yu, H., Zhu, H., Dargusch, M., & Huang, Y. (2018). “A reliable and highly efficient exfoliation method for water-dispersible MoS<sub>2</sub> nanosheet”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 514, 642–647.
- [17] Yue, J., Jian, J., Dong, P., Luo, L., & Chang, F. (2019). “Growth of Single-Layer MoS<sub>2</sub> by Chemical Vapor Deposition on sapphire substrate”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 592, 012044.
- [18] Chen, X., Qiu, Y., Yang, H., Liu, G., Zheng, W., Feng, W., Hu, P. (2017). “In-Plane Mosaic Potential Growth of Large-Area 2D Layered Semiconductors MoS<sub>2</sub>–MoSe<sub>2</sub> Lateral Heterostructures and Photodetector Application”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(2), 1684–1691.
- [19] Lin, et al (2012). “Wafer-scale MoS<sub>2</sub> thin layers prepared by MoO<sub>3</sub> sulfurization”. *Nanoscale*, 4, 6637–6641.
- [20] Chaudhary, N., Khanuja, M., Abid, & Islam, S. S. (2018). “Hydrothermal synthesis of MoS<sub>2</sub> nanosheets for multiple wavelength optical sensing applications”, *Sensors and Actuators A: Physical*, 277, 190–198.
- [21] Gautam, et al (2020). “Enhanced thermoelectric properties of MoS<sub>2</sub> with the incorporation of reduced graphene oxide (RGO)”, *J. Alloys Compd*, 838, 155673

- [22] N. Xia, et al (2022). “Synthesis of MoS<sub>2</sub> nanoflowers on CdS nanorods with a simple route and their application in removal of dyes”. *Journal of Nanoparticle Research*
- [23] Bai, Jinman & Meng, Tao & Guo, Donglei & Wang, Shuguang & Mao, Baoguang & Cao, Minhua. (2017). “Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>@MoS<sub>2</sub> Core-Shell Heterostructures as Trifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting and Zn-Air Batteries”, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 10. 10.1021/acsami.7b14997.
- [24] Gao, MR., Liang, JX., Zheng, YR. et al (2015). “An efficient molybdenum disulfide/cobalt diselenide hybrid catalyst for electrochemical hydrogen generation”. *Nat Commun* 6, 5982.
- [25] C. Vidya, C. Manjunatha, A. Pranjali, I. Faraaz & K. Prashantha (2023). “A multifunctional nanostructured molybdenum disulphide (MoS<sub>2</sub>): an overview on synthesis, structural features, and potential applications”, *Materials Research Innovations*, 27:3, 177-193.
- [26] Hui Yuan, Fenjian Fang, Jing Dong, Weiwei Xia, Xianghua Zeng, Wenfeng Shangguan, (2022). “Enhanced photocatalytic hydrogen production based on laminated MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 641.
- [27] Mark R. Wiesner; Jean-Yves Bottero. Environmental Nanotechnology: Applications and Impacts of Nanomaterials. Methods for Structural and Chemical Characterization of Nanomaterials, Chapter 2 (The McGraw-Hill Companies, 2007).
- [28] Khan I, Saeed K, Zekker I, Zhang B, Hendi AH, Ahmad A, Ahmad S, Zada N, Ahmad H, Shah LA, et al (2022). “Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation”. *Water*, 14(2):242.
- [29] [https://www.wikiwand.com/en/Crystal\\_violet](https://www.wikiwand.com/en/Crystal_violet) (06/02/2020).