

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP HẠT NANO MOLYBDENUM DISULFIDE ( $\text{MoS}_2$ ) CẤU TRÚC LỚP BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC VỚI SỰ CÓ MẶT CỦA HCl

LÊ VĂN THĂNG<sup>\*</sup>, TRẦN THANH TÂM<sup>\*\*</sup>, VƯƠNG VĨNH ĐẠT<sup>\*\*\*</sup>

## TÓM TẮT

Hạt  $\text{MoS}_2$  kích thước nano, cấu trúc lớp được tổng hợp bằng phương pháp hóa học “mềm hơn” với sự hiện diện của axit clohydric (HCl) và nhiệt phân trong lò ngưng tụ hơi hóa học (CVD). Hình thái học, cấu trúc và tính chất của hạt nano  $\text{MoS}_2$  được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và UV-Vis. Sản phẩm thu được có cấu trúc lục giác xếp chặt ( $2H\text{-MoS}_2$ ); kích thước hạt khoảng 55nm và độ rộng vùng cấm là 1,86eV.

**Từ khóa:** nano  $\text{MoS}_2$ , cấu trúc lớp, độ rộng vùng cấm.

## ABSTRACT

### *Synthesizing Thin Films Nano Structure Molybdenum Disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) By Chemical Method With Hydrochloric Acid*

Nano- $\text{MoS}_2$  powder was synthesized by a chemical method with hydrochloric acid (HCl) and crystallization was performed in thermal chemical deposition furnace. The morphologies, nanostructures and properties of product are characterized by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and UV-vis absorption spectroscopy in detail. The results show that the prepared nanocrystalline  $\text{MoS}_2$  crystals have a hexagonal layered structure ( $2H\text{-MoS}_2$ ); around 55 nm particles size and 1.86 eV optical bandgap.

**Keywords:** nano  $\text{MoS}_2$ , nanolayer structure, bandgap.

## 1. Giới thiệu

Ngày nay, nhiều hệ thống lưu trữ năng lượng được tập trung nghiên cứu và cải tiến nhằm mục tiêu nâng cao hiệu quả sử dụng các nguồn năng lượng tái tạo và góp phần giải quyết bài toán năng lượng cũng như môi trường sống. Trong số đó, hệ thống pin ion – lithium được coi là một trong những giải pháp tối ưu: pin có cấu tạo đơn giản gồm các phần: điện cực dương, điện cực âm và chất điện giải. Vật liệu làm điện cực là yếu tố tối quan trọng và có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu năng của pin lithium. Hiện nay, điện cực thương mại thường được chế tạo từ graphite có dung lượng thấp (372 mAh/g) [6,12], và các vật liệu có cấu trúc khối nên tuổi thọ, khả năng tích điện, khả năng

<sup>\*</sup> PGS TS, Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG TP HCM; Email: vanthang@hcmut.edu.vn

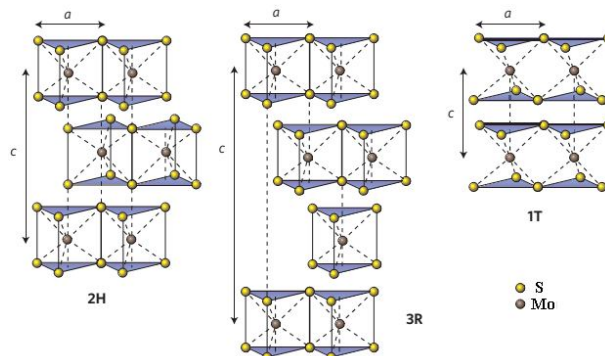
<sup>\*\*</sup> ThS, Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG TP HCM

<sup>\*\*\*</sup> Kỹ sư, Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG TP HCM

nạp/xả và mật độ dòng điện tạo ra chưa cao. Vật liệu cấu trúc nano nói chung và vật liệu nano MoS<sub>2</sub> kết hợp với ống nano carbon (MoS<sub>2</sub>/CNTs) nói riêng là được xem là một trong những giải pháp tiềm năng góp phần giải quyết các tồn tại nêu trên. [12]

MoS<sub>2</sub> là một loại vật liệu có cấu trúc lớp tương tự graphene (Hình 1), thuộc họ dichalcogenides kim loại chuyển tiếp MX<sub>2</sub> (M = Mo, W ; X = S, Se, Te), có dung lượng lí thuyết tương đối cao: 669 mAh/g [11] và có sự thay đổi thể tích rất nhỏ trong quá trình nạp xả và giải phóng ion Li<sup>+</sup>. Cấu trúc lớp của MoS<sub>2</sub> giúp các ion Li<sup>+</sup> di chuyển dễ dàng hơn vì chúng có khoảng cách lớn giữa các lớp. Hơn nữa, liên kết giữa các lớp MoS<sub>2</sub> là liên kết Van-der-Waal yếu, giúp linh động trong việc thay đổi thể tích mà không gây phá hủy cấu trúc vật liệu điện cực. Khuyết điểm chính của vật liệu MoS<sub>2</sub> khi làm điện cực là độ dẫn điện, độ ổn định sau nhiều chu kỳ nạp/xả và tốc độ phóng/nạp chưa cao, do đó hiện nay rất nhiều nghiên cứu đang được thực hiện nhằm tập trung giải quyết vấn đề này. [7]

Trong ba cấu dạng của tinh thể MoS<sub>2</sub> là 1T (Tetragonal), 2H (Hexagonal), 3R (Rhombohedral) (Hình 1) [8], các nhà khoa học đặc biệt quan tâm tới cấu dạng 2H – MoS<sub>2</sub>, dạng tồn tại bền vững nhất và mang tính chất đặc trưng của vật liệu bán dẫn với độ rộng vùng cấm vào khoảng 1,8 eV. [4]



**Hình 1.** Ba dạng cấu trúc của tinh thể MoS<sub>2</sub>.

Những phương pháp tổng hợp nano MoS<sub>2</sub> một lớp hay nhiều lớp đã công bố hầu như đều khá phức tạp (tách bóc hóa học bằng cách chèn ion – lithium, ngưng tụ hơi hóa học, thủy nhiệt trong bình thép không gỉ...) và khó áp dụng với quy mô lớn. Vì vậy hiện nay, hướng nghiên cứu tổng hợp bằng phương pháp hóa học được quan tâm dựa trên khả năng triển khai với quy mô lớn và sản phẩm đạt được độ tinh khiết cao để đảm bảo chất lượng cho nhiều ứng dụng trong lĩnh vực như quang điện, điện tử... Các tiền chất nguồn để tổng hợp nano MoS<sub>2</sub> thường là (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub>... và Na<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>S... [3,10]. Lianxia Chang và các đồng nghiệp dùng phương pháp hóa học để tổng hợp MoS<sub>2</sub> với tác chất (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O, NH<sub>2</sub>OH.HCl và HCl và nung ở nhiệt độ từ 400°C đến 1200°C [3]. Hạt tinh thể MoS<sub>2</sub> được tạo thành từ nhiệt độ 600°C đến 900°C. Tuy nhiên, hầu hết hạt tinh thể thu được có dạng cầu với đường kính 20 – 70nm, mức độ tinh thể không cao và nhiễm

khá nhiều tạp chất. Nhóm nghiên cứu chúng tôi cũng đã tổng hợp thành công hạt nano MoS<sub>2</sub> bằng phương pháp hóa với sự có mặt của HNO<sub>3</sub> kết hợp với giai đoạn nung ở nhiệt độ 600°C [1]. Tuy vậy, hạt MoS<sub>2</sub> thu được có cấu trúc tinh thể chứa nhiều khuyết tật và tạp chất vì giai đoạn loại bỏ tiền chất trước khi tinh thể hóa gặp nhiều khó khăn.

Do đó, bài báo tập trung nghiên cứu một quy trình tổng hợp đơn giản hơn với việc sử dụng HCl nhằm làm cho phản ứng hóa học diễn ra thuận lợi và sản phẩm dễ dàng lọc rửa. Quy trình này có khả năng áp dụng để tạo sản phẩm hạt nano MoS<sub>2</sub> với khối lượng lớn và tính chất ổn định.

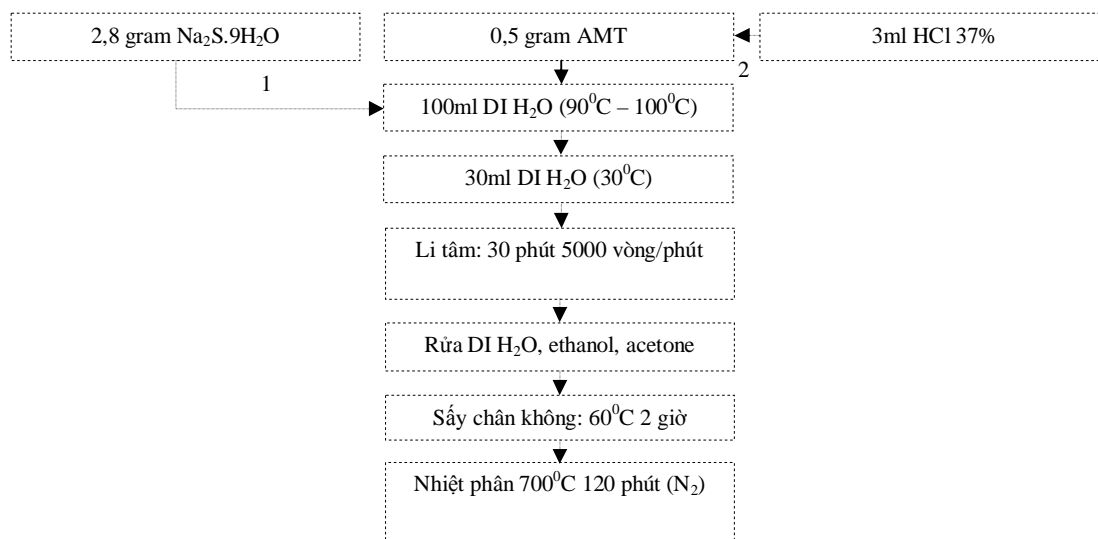
## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Nguyên liệu

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu: Muối Amonium Molybdate Tetrahydrate (AMT) – (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O – Fisher (99,95 %), muối Natri Sulfua Nanohydrate (Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O) – Sigma Aldrich (98 %) và dung dịch axit clohydric (HCl) – Prolabo (nồng độ 37%, d=1,179kg/l).

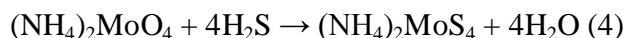
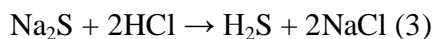
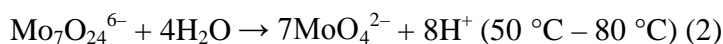
### 2.2. Phương pháp thực nghiệm

Quy trình tổng hợp hạt nano MoS<sub>2</sub> được thực hiện như sau:



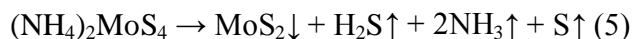
**Hình 2.** Quá trình tổng hợp hạt nano MoS<sub>2</sub>

Trong giai đoạn đầu, phản ứng hóa học được thực hiện để tạo nên tiền chất (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> với điều kiện nhiệt độ và thứ tự như phương trình 1 – 4. Việc thêm 30ml nước đã loại bỏ ion (deionized water - DI) ở nhiệt độ phòng (~30°C) nhằm mục tiêu làm giảm nhiệt độ dung dịch cho phản ứng của phương trình 2 xảy ra.



Sau phản ứng 4, sản phẩm thu được bao gồm chất lỏng là  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  và phần dung dịch lỏng ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  dư,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ...). Tiền chất  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  được lọc rửa nhiều lần bằng nước DI, ethanol và acetone nhằm loại bỏ hoàn toàn tạp chất. Số lần rửa mẫu được xác định bằng cách so sánh pH của dung môi trước và sau khi rửa cho đến khi đạt được giá trị pH cân bằng (thiết bị đo pH - Mettler Toledo - S40 của Thụy Sĩ).

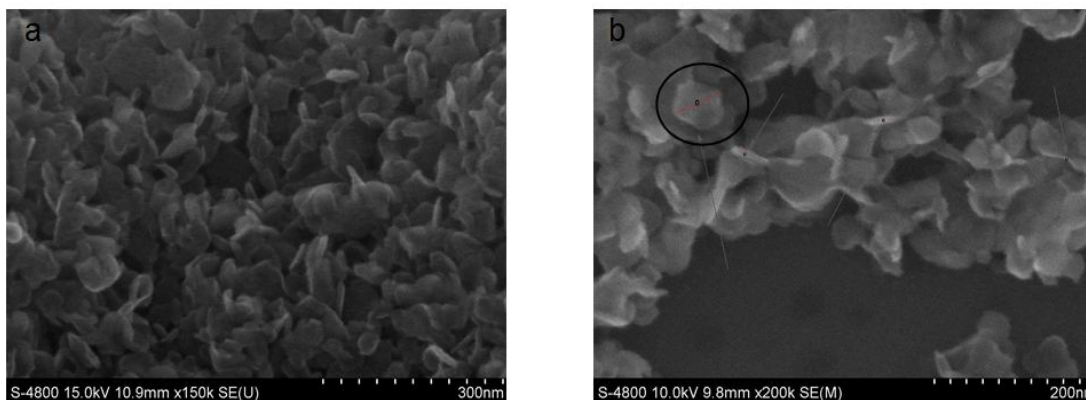
Sản phẩm rắn sau khi rửa được sấy khô ở  $60^\circ\text{C}$  trong vòng 2 giờ. Mẫu bột màu đen khô được tinh thể hóa tạo tinh thể  $\text{MoS}_2$  trong lò CVD có bổ sung thêm lưu huỳnh để hoàn thiện cấu trúc tinh thể với môi trường khí Nitơ ở nhiệt độ trung bình  $700^\circ\text{C}$  trong thời gian 120 phút (phương trình 5).



### 2.3. Các phương pháp đánh giá

Thiết bị kính hiển vi điện tử quét (FE – SEM JEOL S4800) được sử dụng để xác định hình thái học của mẫu sau khi nung. Để đánh giá cấu trúc mạng tinh thể và kích thước hạt của sản phẩm, phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM-JEOL JEM 1400) được sử dụng với nguồn phát 100kV. Bên cạnh đó, 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) 0,017 và dùng nguồn phát tia Cu  $K_{\alpha 1}$ . Vùng hấp thụ và độ rộng vùng cấm của sản phẩm hạt nano  $\text{MoS}_2$  được xác định bằng phương pháp UV – Vis (UV – 2450 của hãng Shimadzu) quét trong dải bước sóng 350 nm đến 700nm.

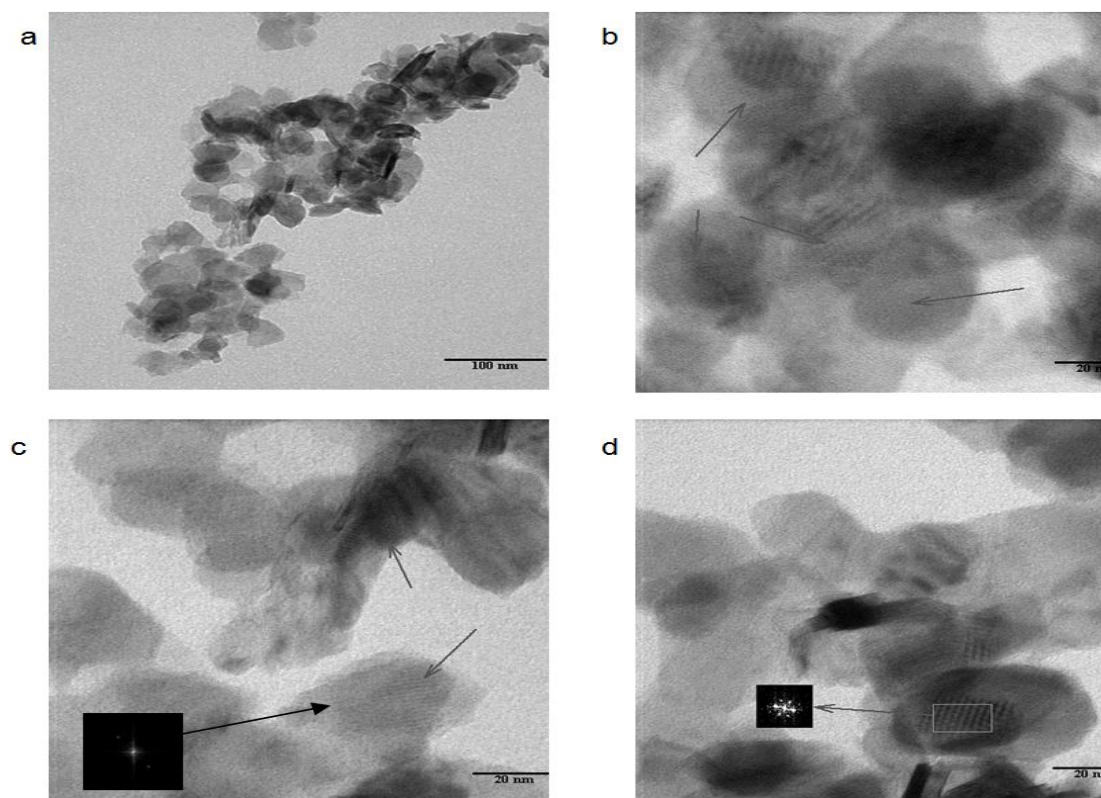
### 3. Kết quả và thảo luận



Hình 3. Ảnh FE – SEM mẫu sau nhiệt phân

Hình ảnh như những “bông hoa” của mẫu khi quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét chính là một trong các dấu hiệu đặc trưng nhất cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu tinh thể  $2H - MoS_2$  kích thước nano [2,5]. Quan sát hình thái học cho thấy: có sự xuất hiện các hạt có hình dạng vảy như cánh hoa với bề dày đo được của các cánh hoa từ 3–15nm, chiều ngang dao động từ 20 – 60nm (Hình 3). Bên cạnh đó, kết quả chi tiết còn cho thấy cánh hoa có bề mặt hình lục giác sáu cạnh (Hình 3b): đây là đặc trưng rất riêng của hạt  $MoS_2$  dạng 2H.

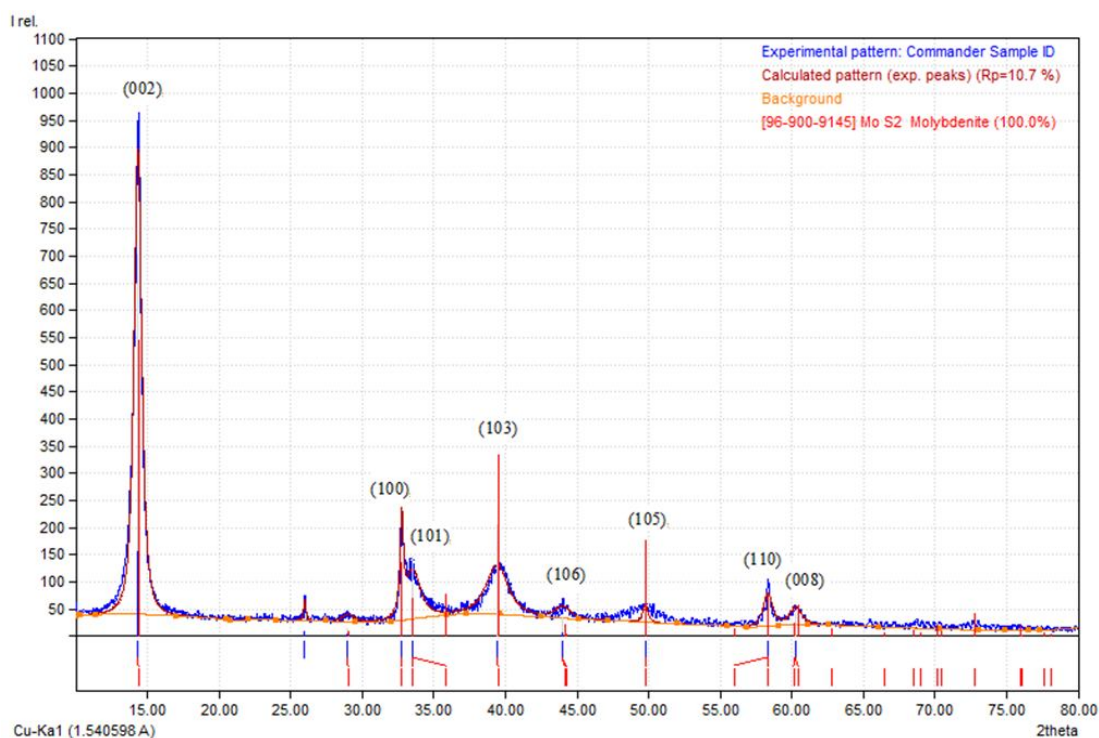
Để xác định cấu trúc tinh thể của sản phẩm thu được, trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng phương pháp đánh giá bằng ảnh TEM kết hợp với phân tích tín hiệu nhiễu xạ điện tử thông qua thuật toán chuyển đổi hàm Fourier (FFT). Kết quả phân tích TEM độ phân giải cao được trình bày tại Hình 4. Trong đó: Hình 4a mô tả các hạt 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 nhiệt phân (Hình 4b). Hình 4c và 4d thể hiện các kết quả chuyển đổi hàm Fourier (FFT) bằng phần mềm ImageJ 1.47v (Wayre Rasband), các vạch song song cho thông tin trực đối xứng của tinh thể: cấu trúc tinh thể thu được trong mẫu có trục đối xứng bậc 2 (2 điểm sáng) và trục đối xứng bậc 6 (6 điểm sáng). Đây chính là trục đối xứng đặc trưng của hệ mạng lục giác (cấu trúc 2H).



**Hình 4.** Ảnh TEM mẫu sau nhiệt phân

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  $\text{MoS}_2$  là 0,63 nm. Đây là đặc trưng nổi trội của tinh thể  $\text{MoS}_2$  đã được các nhà nghiên cứu chứng minh và có ý nghĩa rất lớn trong việc ứng dụng vào các lĩnh vực quang điện tử hay pin ion – lithium. [3,9]

Để khẳng định kết quả về cấu trúc vật liệu đã thu được từ ảnh TEM, trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X đánh giá một cách chi tiết. Giản đồ phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được trình bày ở Hình 5. Phổ nhiễu xạ thu được cho thấy sản phẩm xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của thể 2H –  $\text{MoS}_2$  (phổ chuẩn mang mã số 96– 900– 9145): tại các mặt (002), (100), (101), (103), (106), (105), (110), (008) tương ứng với các góc  $2\theta$  là 14,380, 32,760, 33,380, 39,460, 49,810, 44,030, 58,340, 60,290 .

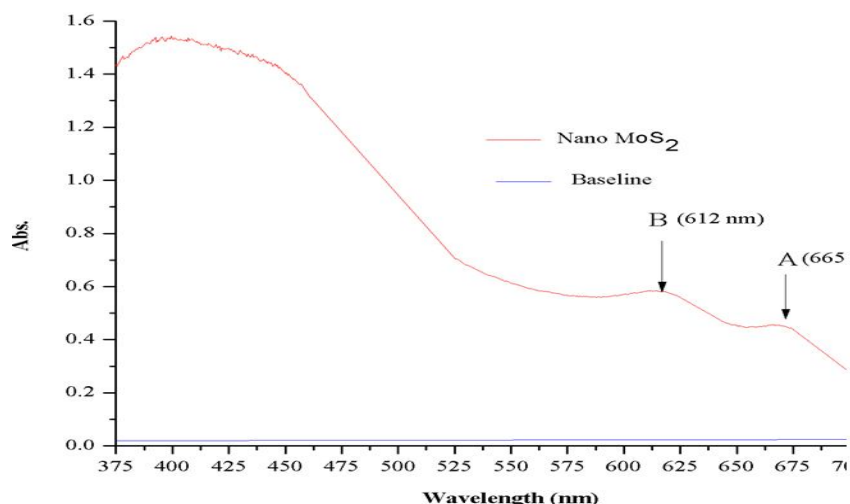


**Hình 5.** Giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu sau nhiệt phân ở  $700^{\circ}\text{C}$  trong 120 phút

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 và trong mẫu tồn tại rất ít các tạp chất. Đặc biệt đỉnh đặc trưng (002) nhọn và hẹp cho thấy tinh thể tạo thành có chất lượng tốt gần như không có khuyết tật trong mạng tinh thể. Tuy nhiên, giản đồ thấy có xuất hiện đỉnh nhiễu xạ tại góc  $2\theta$  là  $26^{\circ}$ . Đỉnh này không trùng với góc nhiễu xạ nào của pha  $\text{MoS}_2$ . Đây có thể là pha tạp chất còn sót lại do quá trình rửa hoặc do quá trình tạo mẫu phân tích.



Như vậy, nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công hạt tinh thể kích thước nanomet có cấu trúc dạng lớp, mạng lục giác xếp chặt 2H – MoS<sub>2</sub>.



**Hình 6.** Phổ hấp thụ UV – Vis mẫu sau nhiệt phân

Độ rộng vùng cấm và tính chất quang của vật liệu nano MoS<sub>2</sub> được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại UV – Vis với bước sóng từ 300 – 700nm (Hình 6). Kết quả cho thấy có 2 vùng hấp thụ khá mạnh là 350 – 450nm và 600 – 700nm. Đây là vùng hấp thụ đặc trưng của vật liệu 2H – MoS<sub>2</sub> có kích thước hạt nano mét. Vật liệu dạng khối MoS<sub>2</sub> (kích thước lớn) không xuất hiện 2 vùng hấp thụ này. Trong đó, vùng hấp thụ ứng với bước sóng 600 – 700nm là vùng đại diện cho mức năng lượng vùng cấm của tinh thể nano MoS<sub>2</sub> khi chuyển từ miền dẫn sang miền hóa trị ở mức năng lượng K. Năng lượng tính được tại đỉnh A (665,5nm) là 1,86 eV ứng với mức năng lượng vùng cấm trực tiếp (direct bandgap): đặc trưng của vật liệu mang tính bán dẫn chỉ xuất hiện khi MoS<sub>2</sub> ở kích thước nanomet. Kết quả nghiên cứu tính chất bán dẫn của vật liệu thu được trong nghiên cứu này là hoàn toàn trùng khớp với kết quả thu được bằng một phương pháp tổng hợp khác của chính nhóm tác giả. [1]

#### 4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu MoS<sub>2</sub> có kích thước nano mét đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp khá đơn giản và có khả năng ứng dụng ở quy mô lớn. Với việc sử dụng HCl làm tác chất phản ứng, các sản phẩm trung gian có tính chất dễ tan trong nước (NaCl...) đã được hình thành tạo điều kiện thuận lợi cho việc lọc rửa được dễ dàng hơn. Các kết quả đánh giá sản phẩm thu được từ các phương pháp phân tích hiện đại đã khẳng định sự tồn tại của pha tinh thể MoS<sub>2</sub> dạng vảy với kích thước các hạt khoảng từ 20 – 60nm có mạng lục giác xếp chặt 2H với khoảng cách các lớp là 0,63nm. Với năng lượng vùng cấm khoảng 1,86eV, được xác định thông qua phổ hấp thụ hồng ngoại UV – Vis, cho thấy hạt nano MoS<sub>2</sub> cấu trúc lớp mang đặc tính của vật liệu bán dẫn. Sản phẩm này có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong các lĩnh vực điện tử như làm transistor, điện cực điện phân, cảm biến...

**Ghi chú:** Bài báo được hoàn thành nhờ sự hỗ trợ tài chính từ Trường Đại học Bách khoa TP HCM, trang thiết bị từ Phòng Thí nghiệm trọng điểm ĐHQG về Công nghệ Vật liệu thông qua Đề tài có mã số T – CNVL – 2014 – 06.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Văn Thắng, Trần Thanh Tâm, Nguyễn Thị Minh Nguyệt, Nguyễn Hoàng Nam, Nguyễn Hữu Huy Phúc (2013), “Tổng hợp hạt nano MoS<sub>2</sub> bằng phương pháp ngưng tụ hơi hóa”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 51(5C), 600–605.
2. Cai, G.M., Jian, J.K., Chen, X.L., Lei, M. & Wang, W.Y. (2007), “Regular hexagonal MoS<sub>2</sub> microflakes grown from MoO<sub>3</sub> precursor”, *Appl. Phys. A*, 89, 783–788.
3. Chang, L., Yang, H., Fu, W. & Zhang, J. (2008), “Simple synthesis of MoS<sub>2</sub> inorganic fullerene-like nanomaterials from MoS<sub>2</sub> amorphous nanoparticles”, *Materials Research Bulletin*, 43, 2427–2433.
4. Dashora, A., Ahuja, U. & Venugopalan, K. (2013), “Electronic and optical properties of MoS<sub>2</sub> (0001) thin films: Feasibility for solar cells”, *Computational Materials Science*, 69, 216–221.
5. Ding, S., Chen, J. S. & Lou, X. W. (2011), “Glucose-Assisted Growth of MoS<sub>2</sub> Nanosheets on CNT Backbone for improved Lithium Storage Properties”, *Chemistry a European Journal*, 17, 13142 – 13145.
6. Du, G., Guo, G., Wang, Z. & Zeng, S. (2010), “Superior stability and high capacity of restacked molybdenum disulfide as anode material for lithium ion batteries”, *Chem. Commun.*, 46, 1106–1108.
7. Li, Q. & Galli, T. (2007), “Electronic Properties of MoS<sub>2</sub> Nanoparticles”, *J. Phys. Chem.*, 111, 16192–16196.
8. Lee, C., Yan, H., Brus, L.E., Heinz, T.F., Hones, J. & Ryu, S.(2010), “Anomalous Lattice Vibrations of Single and few layer MoS<sub>2</sub>”, *ACS Nano*, 4, 2695.
9. Park, S. K., Yu, S. H., Woo, S., Quan, B., Lee, D. C., Kim, M. K., Sung Y. E. & Piao, Y. (2013), “A simple L-cysteine-assisted method for the growth of MoS<sub>2</sub> nanosheets on carbon nanotubes for high-performance lithium ion batteries”, *Dalton Trans.*, 42, 2399–2405.
10. Rosentsveig, R., Gorodnev, A., Feuerstein, N., Friedman, H., Zak, A., Fleischer, N., Tannous, J., Dassenoy, F. & Tenne, R.(2009), “Fullerene-like MoS<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Tribological Behavior”, *Tribol Lett*, 36:175–182.
11. Xiao, J., Choi, J., Cosimbescu, D., Koech, L., Liu, P. & Lemmon, J. (2010), “Exfoliated MoS<sub>2</sub> nanocomposite as an anode material for Lithium ion batteries”, *Chem. Mater.*, 22, 4522–4524.
12. Wang, Q. & Li, Q. (2007) , “Facilitated lithium storage in MoS<sub>2</sub> overlayers supported on co-axial carbon nanotubes”, *J. Phys. Chem.*, C111, 1675–1682.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 11-01-2016; ngày phản biện đánh giá: 18-3-2016;  
ngày chấp nhận đăng: 13-6-2016)