NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU GRAPHENE/MoS_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP TỔNG TRỞ

Đồng Thị Linh[1], Nguyễn Thanh Tùng[1], Phạm Minh Tân[1], Phạm Thị Ngọc Dung[1], Ngô Thành Trung[1], Đặng Văn Thành[2], Nguyễn Quốc Dũng[3], Nguyễn Văn Trường[1*]

Tóm tắt: *Trong báo cáo này, chúng tôi nghiên cứu trở kháng điện hóa của vật liệu tổ hợp graphene/MoS_2 (CGMs) dựa trên nền vật liệu MoS_2 thông qua các đặc tính truyền điện tích. Vật liệu CGMs cho thấy các đặc tính như tính kết tinh tốt và hình thái học đồng nhất thể hiện trong giản đồ nhiễu xạ tia X, hình ảnh kính hiển vi điện tử quét và phổ tán sắc năng lượng tia X. Đặc biệt, kết quả tính toán trên phổ tổng trở điện hóa cho thấy điện trở truyền điện tích của CGMs thấp hơn so với các mẫu MoS_2. Chúng tôi cho rằng, điện tử truyền dẫn ở lớp phân cách giữa MoS_2 và graphene đóng một vai trò quan trọng trong các nghiên cứu về điện hóa.*

Từ khóa: Vật liệu hai chiều; Composite graphene/MoS_2; Tổng trở điện hóa.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu MoS_2 đã và đang được dùng trong các ứng dụng như: điện hóa xúc tác, pin, hoặc transitor [1-3]. MoS_2 từ lâu đã được xem là một ứng viên để thay thế Platinum với khả năng điện hóa xúc tác tốt. Tuy nhiên, vẫn còn tồn tại những khuyết điểm lớn như: khả năng dẫn điện kém, giới hạn của vùng hoạt hóa ở trên biên của vật liệu mà không có ở trên bề mặt của vật liệu. Để làm tăng hiệu suất điện hóa xúc tác của vật liệu MoS_2 thì các nhà nghiên cứu cũng đã đưa ra khá nhiều phương án như: pha tạp, kết hợp với một vật liệu dẫn hoặc làm thay đổi cấu trúc điện tử hoặc pha của vật liệu. Trong các phương án trên thì kết hợp vật liệu MoS_2 với một vật liệu dẫn điện tốt để tạo thành vật liệu tổ hợp đã và đang được sử dụng rất nhiều để làm tăng tính hoạt hóa của vật liệu MoS_2 do làm giảm được trở kháng của bản thân vật liệu để làm tăng khả năng vận chuyển điện tử dẫn thông qua vật liệu dẫn điện tốt [4].

Graphene đã được biết tới như một trong những vật liệu dẫn điện tốt nhất nên các nghiên cứu về việc kết hợp giữa graphene và MoS_2 đã và đang được tiến hành rất nhiều. Chất dẫn điện kém MoS_2 được cải thiện bằng một lớp điện tử chuyển tiếp bên ngoài từ nền graphene, Tang và nhóm nghiên cứu đã chế tạo vật liệu MoS_2/gaphene pha tạp nitơ bằng phương pháp thủy nhiệt, chính các hạt điện tử dẫn chuyển động nhanh là nguyên nhân làm cho tăng khoảng cách các lớp của MoS_2 lên đến 9,5 A^0 trong khi theo lý thuyết là 6,2 A^0. Kết quả là hiệu suất của vật liệu xúc tác điện hóa làm cho hiệu suất của phản ứng sản sinh khí hydro tăng mạnh [5]. Ngoài ra, còn có các nghiên cứu chỉ ra rằng việc kết hợp giữa vật liệu TDMCs với graphene làm tăng khả năng tích trữ năng lượng ứng dụng trong siêu tụ điện hoặc pin lithium. Tuy nhiên, việc chế tạo vật liệu composite TMDCs/graphene còn gặp nhiều khó khăn như chế tạo yêu cầu các điều kiện phức tạp (nhiệt độ cao, áp suất lớn, máy móc hiện đại), hoặc thời gian chế tạo lâu, cần dùng những tiền tố gây độc hại cho môi trường và người sử dụng. Bên cạnh đó, việc nghiên cứu tính chất điện, điện tử, đặc biệt là khả năng vận chuyển điện tử dẫn của vật loại vật liệu này vẫn rất cấp thiết để bổ sung thêm thông tin hữu ích cho các ứng dụng về sau [6].

Phổ tổng trở điện hóa là một phương pháp nghiên cứu hữu hiệu cho phép phân tích khả năng vận chuyển điện tử dẫn cũng như đóng góp của dòng khuếch tán, động học lớp kép,... trên các điện cực. Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi tôi báo cáo các kết quả nghiên cứu tổng trở điện hóa của vật liệu tổ hợp graphene/MoS_2 được chế tạo một bước ở nhiệt độ thấp (khoảng 70 ^oC) sử dụng phương pháp điện hóa plasma lỏng.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO

2.1. Vật liệu

Bột MoS_2 kích thước $\geq$2 μm (Alfa Aesar, Cas-No 1317-33-5); thanh graphite (99,5%) đường

kính 7 mm (công ty Toyo Tanso, Đài Loan) , NaOH (Sigma Aldrich, Cas-No 1310-73-2).

2.2. Phương pháp chế tạo

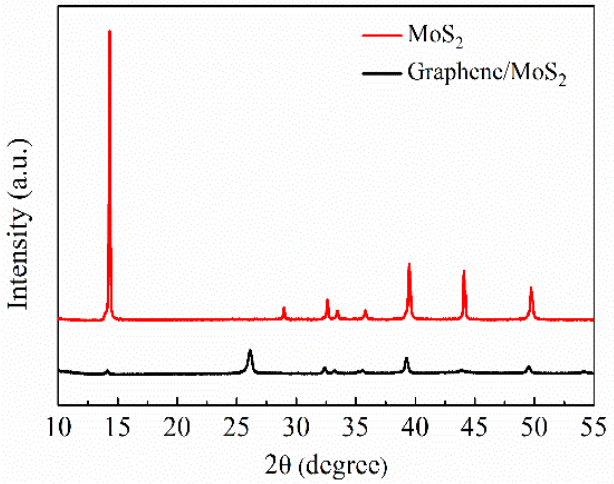
100mg vật liệu MoS_2 được phân tán trong 200 mL NaOH 2M chứa trong bình thủy tinh 3 cổ, được đặt trên máy quay từ với tốc độ quay 300 vòng/phút ở nhiệt độ 70 ^{0}C trong vòng 60 phút. Hai thanh graphite được nối với hai đầu của một nguồn điện một chiều đặt dưới mức dung dịch 3 cm và cách nhau một khoảng 1,0 cm. Điện áp sử dụng trong toàn bộ quá trình điện hóa là 70V. Vật liệu tổ hợp graphene/MoS_2 được tạo thành dưới tác dụng của plasma điện hóa liên kết với nhau bằng lực Van Der Waals. Quá trình điện hóa plasma được diễn ra trong 30 phút, sau đó, dung dịch hỗn hợp thu được sẽ được đem đi rung siêu âm trong bể siêu âm với tần số 20 KHz, công suất 60 W. Hỗn hợp sau khi rung siêu âm sẽ được lọc bằng hệ lọc bơm chân không trên giấy lọc sau đó tiến hành rửa ít nhất 3 lần bằng nước cất hai lần và 3 lần bằng cồn tuyệt đối. Vật liệu dạng bột sẽ thu được (~120 mg) sau khi ủ ở nhiệt độ 70 ^{o}C trong lò ủ ở điều kiện bình thường và được ký hiệu là CGMs.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc vật liệu chế tạo được sẽ được phân tích bằng cách sử dụng phương giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) đo bằng máy nhiễu xạ D2 PHASER của Bruker. Đặc điểm bề mặt, hình thái học của vật liệu được xác định sử dụng phương pháp hiển vi điện tử quét (JEOL JSM-6700 SEM) có gắn đầu đo tán sắc năng lượng tia X. Tính chất trở kháng của vật liệu được phân tích bằng phổ tổng trở điện hóa sử dụng AutoLab với phần mềm Nova 2.1. Các điều kiện đo: tổng trở được đo bằng hệ ba điện cực, trong đó, điện cực làm việc là glassy carbon, điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl bão hòa, điện cực đối là điện cực platinum. Chất điện ly được sử dụng là dung dịch axit H_2SO_4 0.5 M. Dải tần số làm việc sẽ được quét từ 0.1 Hz tới 100 000 Hz. Điện áp sử dụng là 250 mV cho cả vật liệu MoS_2 và vật liệu CGMs.

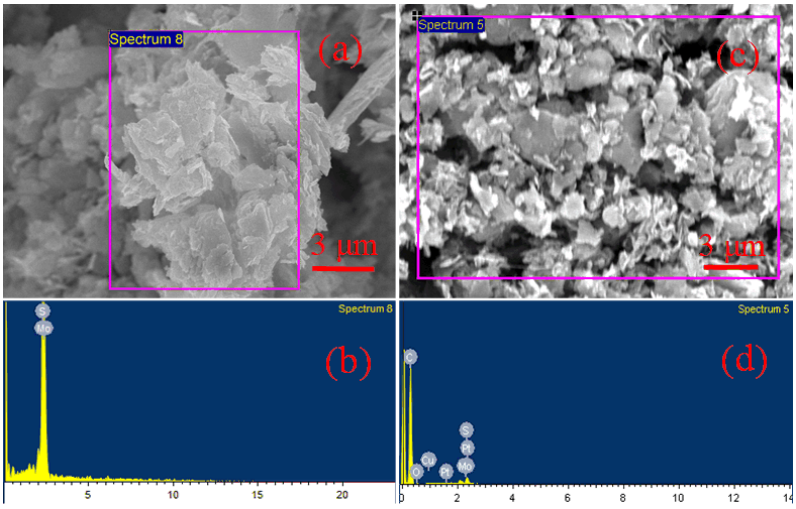
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bột của cả MoS_2 và CGMs thu được đã được đem đi đo phổ nhiễu xạ tia X bằng máy đo D2, Bruker với phương pháp đo hai lần góc nhiễu xạ (2θ) từ 10 độ tới 55 độ để thu được giản đồ như hình 1. Chúng ta có thể thấy rõ ràng đỉnh nhiễu xạ ở vị trí 26.7 độ tương ứng với mặt tinh thể (002) của graphene trong giản đồ nhiễu xạ tia X của CGMs. Đỉnh nhiễu xạ này thì không xuất hiện trong giản đồ nhiễu xạ của vật liệu MoS_2. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu MoS_2 ở pha bán dẫn 2H tại các góc nhiễu xạ 2θ ~ 14.3, 32.3, 33.3, 35.8, 39.5, 44.1 và 49.7 tương ứng với các mặt tinh thể (002), (100), (101), (102), (103) và (006) thì được giữ nguyên sau quá trình chế tạo vật liệu đã chỉ ra rằng tính kết tinh đã được bảo toàn dưới tác dụng của năng lượng điện hóa plasma.



Hình 1. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu MoS_2 và CGMs.*

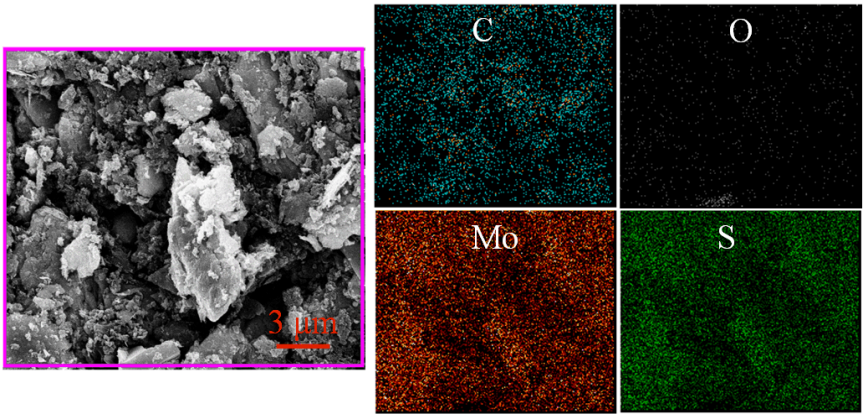
Hình 2 (a) và (c) là hình ảnh SEM của vật liệu MoS_2 và CGMs. Vùng plasma quanh điện cực âm trong quá trình plasma điện hóa đã tạo ra vùng có nhiệt độ rất cao và áp suất lớn chính là tác nhân chính cho việc làm xáo trộn các lớp bề mặt của thanh graphite qua đó sẽ bóc thành các lớp graphene rất mỏng. Các lớp graphene này bật ra khỏi bề mặt điện cực với tốc độ rất cao và sẽ va chạm với các miếng mỏng MoS_2 được phân tán trong dung dịch điện li từ trước. Dưới tác dụng của điện trường mạnh và nhiệt độ cao của vùng plasma quanh điện cực âm thì vật liệu tổ hợp CGMs được hình thành. Dễ dàng nhận thấy cả vật liệu MoS_2 trong hình 2(a) và CGMs trong hình 2(c) đều có hình thái dạng hai chiều rất mỏng với kích thước bề rộng khoảng từ vài trăm nm tới hơn 1 µm.



Hình 2. *Hình thái bề mặt của (a) MoS_2; (c) CGMs; (b) và (d) phổ SEM-EDS của (a) và (c).*

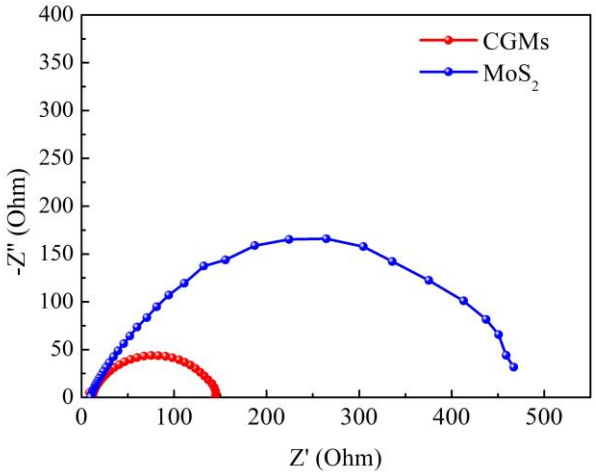
Hai loại vật liệu này siêu mỏng này sẽ được liên kết với nhau bởi tác nhân vật lý chính là lực liên kết van der Waals giữa 2 lớp siêu mỏng. Thành phần hóa học của vật liệu MoS_2 và CGMs được thể hiện thông qua phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) như trong hình 2(b) và 2(d). Trong khi MoS_2 chỉ có đỉnh phổ cho thành phần hóa học của hai nguyên tố Mo và S thì CGMs còn có sự xuất hiện rõ ràng của thành phần C của graphene và một lượng nhỏ O.

Để thấy rõ hơn sự phân bố các nguyên tố hóa học trong mẫu vật liệu thu được thì vật liệu CGMs đã được quét bản đồ các nguyên tố hóa học (EDS mapping) như được chỉ ra trong hình 3. Hình ảnh các chấm màu đỏ và màu xanh lá cây thể hiện sự phân bố của Mo và S trong khi màu bạc hà và màu trắng thể hiện sự phân bố của C và O. Chúng ta có thể thấy được MoS_2 và graphene với nồng độ oxy thấp phân bố rất đồng đều trên mẫu vật liệu.



Hình 3. *Hình ảnh SEM và quét bản đồ các nguyên tố hóa học (C, O, Mo, S) của CGMs.*

Khi vật liệu tổ hợp graphene/MoS_2 được tạo thành, thông qua lớp dẫn điện là graphene thì điện từ dẫn sẽ dễ dàng đi qua lớp bề mặt và gặp các vùng hoạt hóa của vật liệu MoS_2 qua đó làm tăng khả năng xúc tác của vật liệu này.



Hình 4. *Phổ tổng trở của vật liệu CGMs và MoS_2.*

Hình 4 biểu diễn phổ tổng trở (EIS) của vật liệu MoS_2 và CGMs, cả hai vật liệu đều có đường tổng trở dạng hình bán nguyệt. Điện trở truyền điện tích của vật liệu CGMs (148 Ω) nhỏ hơn nhiều so với của MoS_2 (487 Ω) trong cùng điều kiện đo. Điều này giúp cho các sự vận chuyển điện tử dẫn trong vật liệu CGMs sẽ dễ dàng hơn rất nhiều so với vận chuyển trong vật liệu MoS_2. Chúng tôi cho rằng, sự liên kết bằng lực Van Der Waals giữa lớp MoS_2 và graphene đã tạo làm tăng độ dẫn điện của vật liệu. Đi cùng với đó, lớp graphene này sẽ kết hợp với nhau tạo ra một mạng lưới bao quanh vật liệu MoS_2 vì phân bố graphene rất đồng đều xung quanh lớp vật liệu MoS_2 như đã được thể hiện trong phổ quét bản đồ các nguyên tố hóa học (hình 3). Chính mạng lưới này tạo điều kiện dễ dàng cho việc vận chuyển các điện tử dẫn và thông qua đó thì độ hoạt hóa của vật liệu MoS_2 không chỉ giới hạn tại vùng biên nữa mà còn được mở rộng trên không gian trên bề mặt. Điều này làm tăng khả năng điện hóa xúc tác của vật liệu MoS_2.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công vật liệu nano hai chiều MoS_2 và CGMs trực tiếp bằng phương pháp điện hóa plasma bóc tách pha lỏng. Kết quả cho thấy, vật liệu CGMs chế tạo được có độ kết tinh cao, độ đồng đều tốt với mật độ phân bố các nguyên tố hóa học rất đồng đều. Kết quả phổ tổng trở cho thấy rằng khi kết hợp với graphene thì trở kháng điện hóa của vật liệu MoS_2 giảm mạnh từ 487 Ω xuống còn 148 Ω. Điều này là cơ sở để mở rộng ứng dụng cho vật liệu composite thu được.

Lời cảm ơn: *Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp Thái Nguyên.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. K. S. Kim *et al.*, *"Atomic Layer Etching Mechanism of MoS_2 for Nanodevices,"* ACS Appl. Mater. Interfaces, **9**, (2017), pp. 11967–11976.

[2]. J. Zhou *et al.*, *"2D Space-Confined Synthesis of Few-Layer MoS_2 Anchored on Carbon Nanosheet for Lithium-Ion Battery,"* ACS Nano, **4** (2015), pp. 3837–3848.

[3]. S. Ji *et al.*, *"Exfoliated MoS_2 nanosheets as efficient catalysts for electrochemical hydrogen evolution,"* Electrochim. Acta, **109** (2013), pp. 269–275.

[4]. Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, and H. Dai, *"MoS2 nanoparticles grown on graphene: An advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction,"* J. Am. Chem. Soc., **133** (2011).

[5]. Y. J. Tang *et al.*, *"Molybdenum Disulfide/Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide Nanocomposite*

with Enlarged Interlayer Spacing for Electrocatalytic Hydrogen Evolution," Adv. Energy Mater., **vol. 6** (2016), pp. 1–7.

[6]. Y. Zhao *et al., "Well-constructed single-layer molybdenum disulfide nanorose cross-linked by three dimensional-reduced graphene oxide network for superior water splitting and lithium storage property,"* Sci. Rep., **vol. 5**, (2015) pp. 26–32.

ABSTRACT

STUDY ON ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE OF GRAPHENE/MOS_2 COMPOSITE

In this report, we study the impedance electrochemical ability of MoS_2-based materials which allow charge transfer properties. The graphene/MoS_2 (CGMs) composite reveals high crystalline properties and good homogeneous morphology as shown in XRD, SEM and EDS mapping images. Particularly, the electrochemical impedance spectroscopic of the CGMs exhibited lower charge transfer resistance than that of MoS_2 sample. We assigned that the electronic coupling at MoS_2 and graphene interfaces played an important role in electrochemistry studying.

Keywords: 2D materials; Graphene/MoS_2 composite; Electrochemical impedance.

Nhận bài ngày 10 tháng 4 năm 2021
Hoàn thiện ngày 12 tháng 8 năm 2021
Chấp nhận đăng ngày 05 tháng 9 năm 2021

Địa chỉ: [1]Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp Thái Nguyên;
[2]Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Y dược Thái Nguyên;
[3]Khoa Hóa học, trường Đại học Sư Phạm Thái Nguyên.
*Email: vtnguyen@tnut.edu.vn.