

## TÍNH CHẤT QUANG ĐIỆN HÓA CỦA CẤU TRÚC LAI GIỮA THANH NANO ZnO VỚI MỘT VÀI ĐƠN LỚP MoS<sub>2</sub>

Bùi Thị Thu Hiền<sup>1</sup>, Trần Thị Kim Chi<sup>1</sup>, Nguyễn Tiến Thành<sup>1</sup>, Mẫn Minh Tân<sup>2</sup>, Nguyễn Tiến Đại<sup>2,3,4\*</sup>,  
Nguyễn Mạnh Hùng<sup>5</sup>, Trần Đại Lâm<sup>6</sup>, Vũ Thị Bích<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup> Viện Nghiên cứu Lý Thuyết và Ứng Dụng, Đại học Duy Tân, Hà Nội, Việt Nam

<sup>3</sup> Khoa sau đại học, Đại học Duy Tân, 254 Nguyễn Văn Linh, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>4</sup> Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

<sup>5</sup> Khoa Khoa học Vật liệu và Kỹ thuật, Học Viện Kỹ Thuật Quân sự, 236 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

<sup>6</sup> Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

<sup>7</sup> Viện Vật lý, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

\* Tác giả liên hệ Nguyễn Tiến Đại <nguyentien dai@duytan.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 18-03-2020; Ngày chấp nhận đăng: 27-05-2020)

**Tóm tắt.** Trong bài báo này, chúng tôi trình bày đặc trưng quang điện hóa của một vài đơn lớp MoS<sub>2</sub> trên thanh nano ZnO (ZnO/MoS<sub>2</sub>) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và lắng đọng hơi hóa học cơ kim. Cấu trúc lai hóa này cho thấy khả năng tăng cường sự phân tách cặp điện tử – lỗ trống dưới điều kiện kích thích và tốc độ truyền cặp hạt tải nhanh trong các tế bào quang điện dựa vào thế hiệu nội tại (built-in potential) hình thành trên lớp tiếp giáp giữa ZnO và MoS<sub>2</sub>. Tế bào quang điện hóa chế tạo dựa trên cấu trúc ZnO/MoS<sub>2</sub> có mật độ dòng 1,15 mA·cm<sup>-2</sup> và hiệu suất 0,61% ở điện thế cung cấp 0,2 V (cao hơn 6,3 lần so với tế bào quang điện hóa khi chế tạo khi sử dụng thanh nano ZnO). Từ kết quả nghiên cứu này, chúng tôi hướng đến khả năng kết hợp giữa một vài đơn lớp MoS<sub>2</sub> với các vật liệu quang xúc tác truyền thống khác như ô xít kim loại hoặc Si nhằm nâng cao hiệu suất chuyển đổi quang học của linh kiện quang điện tử.

**Từ khóa:** thanh nano ZnO, MoS<sub>2</sub>, quang điện hóa, cấu trúc lai hóa

## Photoelectrochemical characteristics of hybrid structure between ZnO nanorods and MoS<sub>2</sub> monolayers

Bui Thi Thu Hien<sup>1</sup>, Tran Thi Kim Chi<sup>1</sup>, Nguyen Tien Thanh<sup>1</sup>, Man Minh Tan<sup>2</sup>, Nguyen Tien Dai<sup>2,3,4\*</sup>,  
Nguyen Manh Hung<sup>5</sup>, Tran Dai Lam<sup>6</sup>, Vu Thi Bich<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet St., Hanoi, Vietnam

<sup>2</sup> Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi, Vietnam

<sup>3</sup> Faculty of Natural Science, Duy Tan University, 254 Nguyen Van Linh St., Da Nang, Vietnam

<sup>4</sup> Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet St., Hanoi, Vietnam

<sup>5</sup> Department of Materials Science and Engineering, Le Quy Don Technical University, 236 Hoang Quoc Viet St., Hanoi, Vietnam

<sup>6</sup> Institute of Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet St., Hanoi, Vietnam

<sup>7</sup> Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, 10 Dao Tan St., Hanoi, Vietnam

\* Correspondence to Nguyen Tien Dai <nguyentien dai@duytan.edu.vn>

(Received: 18 March 2020; Accepted: 27 May 2020)

**Abstract.** In this work, we report on the photoelectrochemical (PEC) characteristics of a few-layer MoS<sub>2</sub> deposited on ZnO nanorod (ZnO/MoS<sub>2</sub>), synthesized with the hydrothermal and the metal-organic chemical vapor deposition method. This hybrid structure enhances the photoexcited electron-hole pair separation and the rapid transfer of charge carriers in photoelectrical cells via the built-in potential appearing on the interlayer between ZnO and MoS<sub>2</sub>. The PEC cell of ZnO/MoS<sub>2</sub> photoelectrode exhibits a current density of 1.15 mA·cm<sup>-2</sup> and an efficiency of 0.61% at a potential of 0.2 V, which is 6.3 times higher compared with the photoelectrode manufactured from ZnO nanorods. From these results, we propose a potential application of MoS<sub>2</sub> hybrid photocatalyst materials with other traditional photocatalysts, such as metal oxides and Si, for enhancing the efficiency of PEC devices.

**Keywords:** ZnO nanorod, MoS<sub>2</sub>, photoelectrochemical, hybrid structure

## 1 Đặt vấn đề

Ngày nay, nghiên cứu tìm kiếm vật liệu ứng dụng trong quang điện hóa (tách H<sub>2</sub> từ nước) với hiệu suất cao, ít độc hại, thân thiện với môi trường nhằm thay thế các nguyên nhiên liệu hóa thạch truyền thống đang là chủ đề thu hút nhiều nhà nghiên cứu [1-3]. Các vật liệu bán dẫn đa cấu trúc (ZnO, TiO<sub>2</sub>, CuO), cũng như hợp chất của kim loại chuyển tiếp MX<sub>2</sub> (M là Mo, W, Ti, V và X là S, Se, Te), đã và đang được mở rộng nghiên cứu, hứa hẹn đối với ứng dụng trong quang điện hóa. Chúng tồn tại nhiều trên bề mặt trái đất và cho thấy liên kết hóa học ổn định cao, hiệu suất phân tách cao và tốc độ truyền cặp hạt tải nhanh dưới điều kiện kích thích. Ngoài ra, trong những năm gần đây đã có nhiều cố gắng trong việc nghiên cứu và tìm kiếm các chất bán dẫn quang xúc tác với hiệu suất tách H<sub>2</sub> từ nước cao nhằm thay thế các chất quang xúc tác truyền thống. Trong đó, đặc biệt vật liệu MoS<sub>2</sub> đã thể hiện nhiều ưu điểm bởi tiềm năng ứng dụng trong các linh kiện quang điện tử [4-7]. Dựa trên hiệu ứng giam giữ lượng tử của một vài đơn lớp MoS<sub>2</sub>, vật liệu thể hiện độ linh động điện tử cao, tốc

độ phân tách và truyền cặp hạt tải lớn, dễ dàng điều khiển độ rộng vùng cấm thẳng trong khoảng từ 1,2 đến 1,9 eV và có thể kết hợp được với các hệ vật liệu thấp chiều có diện tích bề mặt lớn và linh hoạt [8, 9]. Vì thế, cho đến nay tinh thể MoS<sub>2</sub> đã và đang được tổng hợp, nghiên cứu thành công bằng nhiều phương pháp như bóc màng cơ học [8, 10], lắng đọng hơi hóa học cơ kim (MOCVD) [4, 11], bóc màng bằng pha lỏng [7], bóc tách bằng tia laser [12] và thủy nhiệt [4, 13, 14]. Trong các phương pháp trên thì MOCVD được lựa chọn hơn cả bởi vì có thể tổng hợp và điều khiển được đơn lớp MoS<sub>2</sub> với lượng lớn trên các bề mặt đế khác nhau, dễ dàng lai hóa với các vật liệu khác và nhiệt độ tổng hợp mẫu không quá cao.

Bên cạnh đó, ô xít kẽm (ZnO) cũng đã và đang được nghiên cứu rộng rãi cho ứng dụng tách H<sub>2</sub> từ nước. Vật liệu này cho thấy nhiều tính chất thú vị như độ linh động hạt tải cao, hệ số hấp thụ ánh sáng lớn từ vùng nhìn thấy đến vùng tử ngoại, có khả năng kết hợp được với nhiều vật liệu quang xúc tác khác, giá thành thấp và có sẵn trên bề mặt trái đất [15]. Tuy nhiên, vật liệu này vẫn tồn tại

nhieu hạn chế như tốc độ tái hợp hạt tải lớn, độ rộng vùng cấm lớn (3,7 eV) và hiệu suất chuyển đổi quang học chưa cao. Nhằm nâng cao hiệu suất của linh kiện quang điện hóa, đã có nhiều nghiên cứu được công bố dựa trên sự biến đổi cấu trúc của ZnO, pha tạp các kim loại quý (Au, Ag, Pt) [16, 17], cũng như sử dụng cấu trúc lai hóa với vật liệu khác [5, 18, 19].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu thanh nano FTO/ZnO và lắng đọng một vài đơn lớp MoS<sub>2</sub> lên đó (FTO/ZnO/MoS<sub>2</sub>) và khảo sát các đặc trưng hình thái học, cấu trúc, và tính chất quang của cấu trúc lai hóa này. Tiếp theo, chúng tôi nghiên cứu khả năng tách H<sub>2</sub> từ nước của tế bào quang điện hóa chế tạo sử dụng cấu trúc ZnO/MoS<sub>2</sub> trong dung dịch điện ly Na<sub>2</sub>S 0,1 M cùng với dung dịch đệm là H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dưới điện thế cung cấp từ -0,6 đến 0,4 V. Cấu trúc lai hóa (ZnO/MoS<sub>2</sub>) này cho thấy khả năng tăng cường dòng quang điện (6,3 lần) so với điện cực chỉ được chế tạo từ thanh nano ZnO. Kết quả trên mở ra một hướng nghiên cứu mới, kết hợp giữa vật liệu MoS<sub>2</sub> với các vật liệu quang xúc tác truyền thống tăng cường hiệu suất tách H<sub>2</sub> từ nước trong tương lai.

## 2 Thực nghiệm

Thanh nano ZnO thẳng đứng được tổng hợp trên đế thiếc ô xít pha tạp flo (FTO) độ dày 500 nm bằng phương pháp thủy nhiệt [20, 21] đặt trong một cốc Teflon bọc bên ngoài bằng một lớp vỏ thép. Trước tiên, chúng tôi lắng đọng màng Zn với độ dày 200 nm lên đế FTO bằng máy phun xạ dòng một chiều mehetron (DC) ở công suất 50 watts; khoảng cách giữa đế và bia là 10 cm và thời gian 1 phút. Màng mỏng Zn sau đó được biến tính nhiệt ở 500 °C ngoài không khí trong 2 giờ để tạo mầm ZnO cho phương pháp thủy nhiệt. Sau đó, một dung dịch gồm Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,04 M: 0,91 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/60 mL H<sub>2</sub>O) và hexamethylenetetramine (0,04 M: 0,67 g C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>/60 mL H<sub>2</sub>O) được pha trộn để tổng hợp thanh nano ZnO. Sau khi tổng hợp

xong thanh nano ZnO, mẫu được lấy ra khỏi dung dịch và rửa sạch bằng nước khử ion nhiều lần, sấy khô bằng khí N<sub>2</sub>, nung ở 500 °C ngoài không khí trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 8 °C/phút. Một vài đơn lớp MoS<sub>2</sub> được lắng đọng trên thanh nano ZnO bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học cơ kim ở nhiệt độ đến 200 °C dưới áp suất 1 mtorr. Các tiền chất được sử dụng để lắng đọng tinh thể MoS<sub>2</sub> gồm Mo(CO)<sub>6</sub> (hóa hơi ở 20 °C) và khí H<sub>2</sub>S (thông lượng dòng khí 75 sccm, trộn cùng với 5% khí N<sub>2</sub>). Các tiền chất này được đồng thời dẫn qua ống thạch anh nhờ khí mang Ar với thông lượng dòng khí 25 sccm [6, 22]. Sau khi lắng đọng xong MoS<sub>2</sub>, mẫu được làm lạnh xuống nhiệt độ phòng. Các đặc trưng về hình thái học, cấu trúc, thành phần được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử phân giải cao (FE-SEM, Hitachi, Japan S-4800), phổ kế phân tán năng lượng tia X (EDS), nhiễu xạ tia X (XRD, nguồn bức xạ Cu-K<sub>α</sub>, λ = 1.54 Å, Rigaku). Tính chất quang của mẫu được khảo sát bằng phổ kế Raman (micro-ANDOR), sử dụng bước sóng kích thích 532 nm.

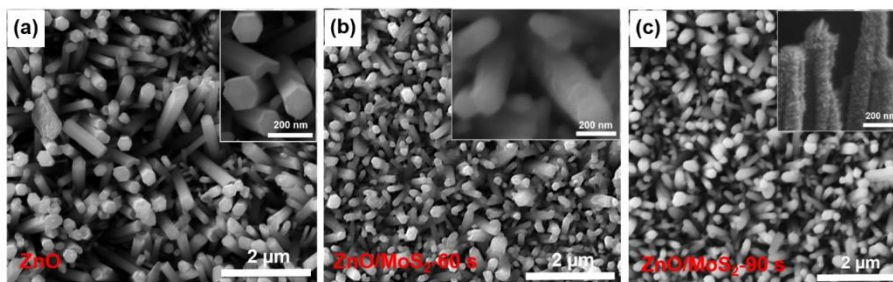
Đối với việc chế tạo tế bào quang điện hóa, chúng tôi sử dụng epoxy để che bọc những phần diện tích không mong muốn; phần diện tích làm việc còn lại của FTO/ZnO/MoS<sub>2</sub> là 0,5 × 0,5 cm. Một hệ điện hóa Autolab 302N gồm ba điện cực (điện cực đối là tấm Pt, điện cực so sánh là Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bão hòa và điện cực làm việc là mẫu FTO/ZnO/MoS<sub>2</sub> đã chế tạo) với vận tốc quét 0,01 mV·s<sup>-1</sup>. Dung dịch điện ly được sử dụng trong nghiên cứu này là Na<sub>2</sub>S 0,1 M và dung dịch đệm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Chúng tôi sử dụng một hệ mô phỏng phổ chuẩn phổ mặt trời (AM 1,5 G; đèn Xeon 150 W; bộ lọc ánh sáng; công suất chiếu sáng 100 mW·cm<sup>-2</sup>) và một nguồn dòng (Keithley 2400) để nghiên cứu các đặc trưng của tế bào quang điện hóa.

## 3 Kết quả và thảo luận

Hình 1b và 1c mô tả ảnh hiển vi điện tử phân giải cao (FE-SEM) của một vài đơn lớp MoS<sub>2</sub> lắng

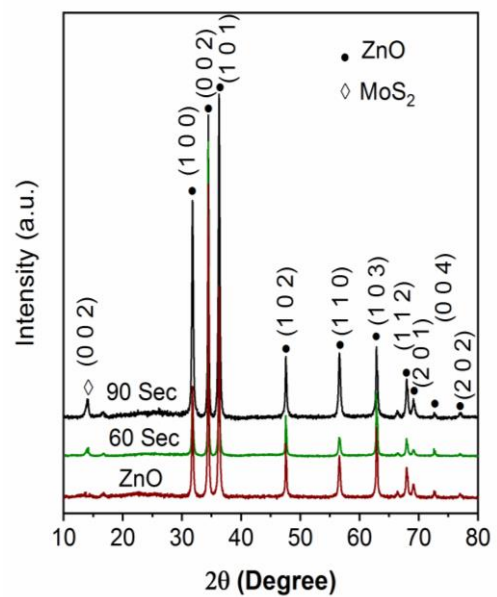
động lên thanh nano ZnO trong 60 và 90 giây. Từ ảnh SEM có thể thấy độ dày của lớp MoS<sub>2</sub> tăng lên và hình dạng vảy ốc hiện lên khá rõ khi tăng thời gian lắng đọng so với thanh nano ZnO chưa được phủ MoS<sub>2</sub> (Hình 1c). Hình thái thẳng đứng và mật độ của thanh nano ZnO cũng ảnh hưởng đáng kể đến lượng MoS<sub>2</sub> lắng đọng. Mật độ thanh nano ZnO cao dẫn đến khó khăn trong việc lắng đọng MoS<sub>2</sub> lên cạnh của thanh. Ngược lại, MoS<sub>2</sub> lắng đọng chủ yếu lên bề mặt đế FTO và làm bề mặt đế bị dày lên, cản trở quá trình quang xúc tác. Khi lớp MoS<sub>2</sub> lắng đọng lên thanh ZnO, chúng sẽ biến đổi hình thái học từ dạng nhọn cạnh sang dạng vảy ốc dọc theo thanh nano (Hình 1c). Đường kính của thanh nano ZnO/MoS<sub>2</sub> dao động từ 70 đến 90 nm

sau 90 giây lắng đọng. MoS<sub>2</sub> dạng vảy ốc bám dính nhiều và chặt hơn trên cạnh của thanh nano so với tại chân thanh ZnO. Đối với thời gian lắng đọng 60 giây (ZnO/MoS<sub>2</sub>-60s), khó phân biệt được sự thay đổi hình thái học so với mẫu chỉ có thanh nano ZnO vì lượng MoS<sub>2</sub> quá ít với hình dạng quá nhỏ. Tuy nhiên, cũng có thể kiểm tra sự có mặt của MoS<sub>2</sub> lắng đọng trên ZnO bằng các phương pháp phổ Raman hoặc nhiễu xạ tia X. Cấu trúc với các lớp MoS<sub>2</sub> khi lắng đọng trong 90 giây (ZnO/MoS<sub>2</sub>-90s) có dạng hình vảy ốc (2D) và chứa nhiều tâm xúc tác ở biên cạnh (edge) sẽ tăng cường hiệu suất chuyển đổi quang học đối với ứng dụng tách H<sub>2</sub> từ nước [6, 7, 22, 23].



**Hình 1.** (a) Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu thanh nano ZnO và mẫu ZnO/MoS<sub>2</sub> được lắng đọng với thời gian (b) 60 giây, (c) 90 giây

Hình 2 mô tả kết quả đo phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu thanh nano ZnO và ZnO/MoS<sub>2</sub>. Các đỉnh XRD ở vị trí  $2\theta = 31,749; 34,420; 36,230; 47,526; 56,544; 62,855; 67,918; 69,01; 72,56$  và  $76,920^\circ$  được xác định tương ứng là các mặt mạng tinh thể (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (1 1 2), (2 0 1), (0 0 4) và (2 0 2) của vật liệu ZnO (theo thẻ chuẩn JCPDS No. 036-1451). Trong khi đỉnh XRD ở vị trí  $2\theta = 14,19^\circ$  được cho là mặt tinh thể (0 0 2) của MoS<sub>2</sub> (theo thẻ chuẩn JCPDS No. 037-1492) [24]. Mặc dù ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu thanh nano ZnO/MoS<sub>2</sub>-60s và mẫu ZnO là khó phân biệt sự khác nhau, nhưng đỉnh nhiễu xạ XRD của mẫu ZnO/MoS<sub>2</sub> vẫn thể hiện rõ rệt vị trí đỉnh nhiễu xạ mặt (0 0 2) của MoS<sub>2</sub>. Cường độ của mặt (0 0 2) là lớn và tăng theo thời gian lắng đọng MoS<sub>2</sub>. Điều này chứng tỏ rằng quá trình tổng hợp tinh thể MoS<sub>2</sub> rất tốt.

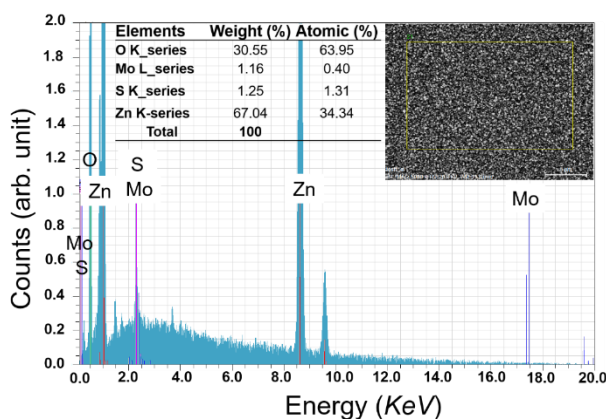


**Hình 2.** Giản đồ XRD của mẫu thanh nano ZnO và ZnO/MoS<sub>2</sub> với thời gian lắng đọng 60 và 90 giây

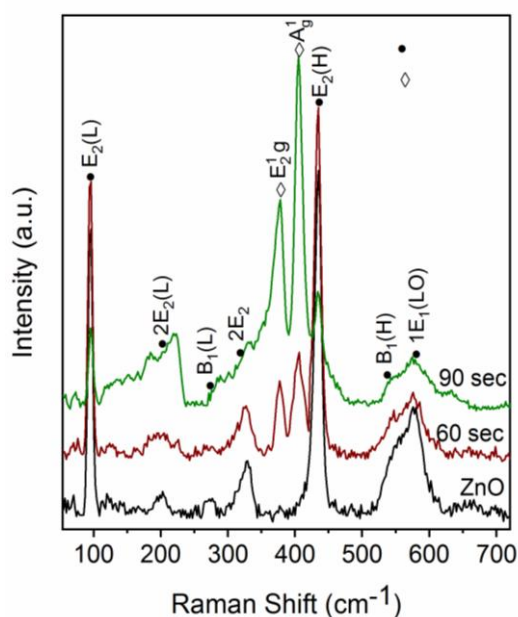
Hình 3 là kết quả đo phổ kế phân tán năng lượng tia X (EDS) của mẫu thanh nano ZnO/MoS<sub>2</sub>-90s. Kết quả chỉ ra rằng mẫu chỉ có các thành phần kẽm (Zn), ôxi (O), molypden (Mo) và lưu huỳnh (S) với thành phần khối lượng tương ứng là 67,04, 30,55, 1,16 và 1,25% mà không có thành phần nguyên tố tạp khác. Kết quả này cho thấy tinh thể ZnO/MoS<sub>2</sub> chế tạo có độ tinh khiết cao và không lẫn tạp chất.

Bên cạnh đó, chúng tôi cũng tiến hành đo phổ Raman của các mẫu thanh nano ZnO và ZnO/MoS<sub>2</sub> (Hình 4). Theo mô hình lý thuyết

Raman về các dao động tần số của tinh thể ZnO,  $\Gamma_{opt} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$  [25]. Ở đây, các dao động A<sub>1</sub>, E<sub>1</sub> và 2E<sub>2</sub> ( $E_2^{low}$ ,  $E_2^{high}$ ) là các dao động quang ngang (TO), dao động quang dọc (LO), tần số dao động phonon của nguyên tử ôxi và mạng tinh thể nguyên tử Zn nặng. Các dao động 2B<sub>1</sub> ( $B_1^{low}$ ,  $B_1^{high}$ ) là những dao động Raman phụ thuộc vào khuyết tật [25]. Do đó, tần số phonon ở vị trí 95,8; 202,6; 276,6; 322,7; 434,8; 538 và 579,7 cm<sup>-1</sup> tương ứng với các dao động  $E_2^{low}$ ,  $2E_2^{low}$ ,  $B_1^{low}$ ,  $2E_2$ ,  $E_2^{high}$ ,  $B_1^{high}$  và 1E<sub>1</sub>(LO).



Hình 3. Phổ nhiễu xạ phân tán năng lượng tia X của mẫu ZnO/MoS<sub>2</sub>-90s



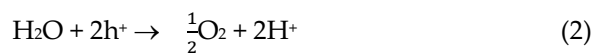
Hình 4. Phổ Raman của các mẫu ZnO/MoS<sub>2</sub> với thời gian lắng đọng 60 và 90 giây

Trong khi đó, các tần số phonon ở vị trí 378,09 và 405,04  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng là đỉnh dao động của  $E_{2g}^1$  và  $A_g^1$  của tinh thể  $\text{MoS}_2$ . Các vị trí với tần số  $A_g^1$  và  $E_{2g}^1$  được xác định là dao động bên ngoài mặt phẳng (out-of-plane) và trong mặt phẳng tinh thể (in-plane) của các nguyên tử S-Mo và lưu huỳnh (S).

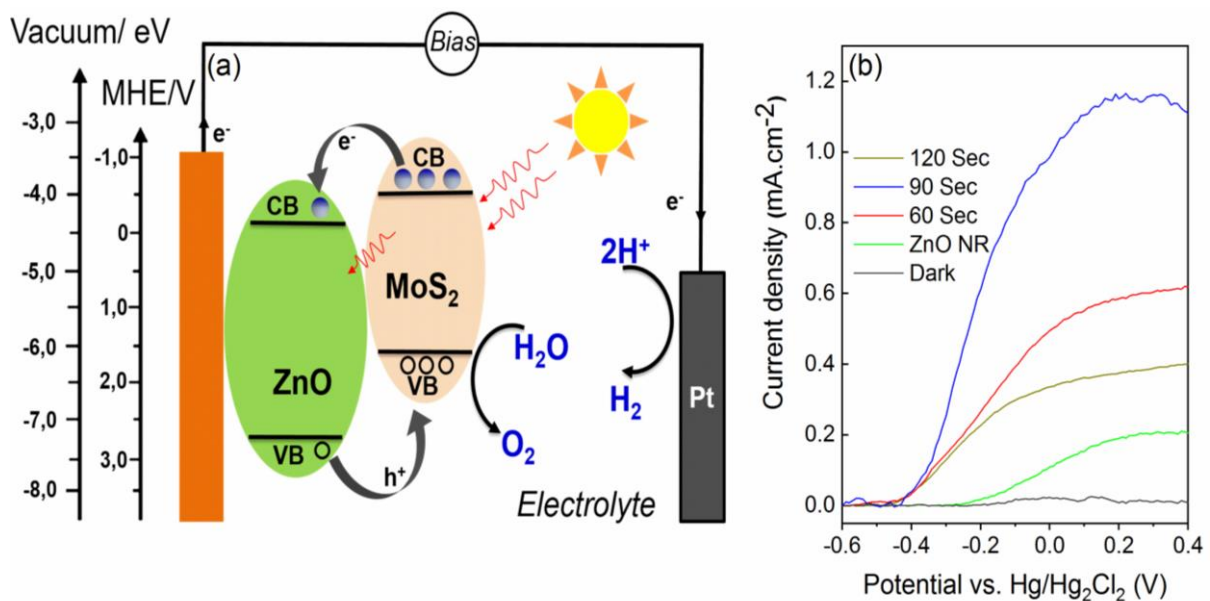
Hình 5 là kết quả khảo sát tính chất quang điện hóa của các mẫu  $\text{ZnO}/\text{MoS}_2$  sử dụng chất điện li  $\text{Na}_2\text{S}$  0,1 M cùng với dung dịch đậm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và quét thế từ -0,6 đến 0,4 V với tốc độ  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Quá trình khảo sát được thực hiện trong điều kiện

Kết quả cho thấy mật độ dòng quang phụ thuộc mạnh vào sự có mặt của  $\text{MoS}_2$  trên thanh nano  $\text{ZnO}$ . Điện cực với  $\text{ZnO}/\text{MoS}_2$ -90s có mật độ dòng quang điện lớn nhất ( $1,15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , hiệu suất  $\eta = 0,61\%$ ), trong khi đó điện cực chứa thanh nano  $\text{ZnO}$  chỉ có mật độ dòng quang khoảng  $0,18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  ở cùng ở điện thế cung cấp 0,2 V. Chúng tôi cũng tiến hành khảo sát với mẫu  $\text{ZnO}/\text{MoS}_2$  với thời gian lắng đọng  $\text{MoS}_2$  dài hơn (120 giây). Có thể thấy khi tăng thời gian lắng đọng  $\text{MoS}_2$  thì mật độ dòng quang điện giảm và kết quả này hoàn toàn

không chiếu sáng và chiếu sáng. Hình 5(a) mô tả cơ chế phân tách cặp hạt tải và truyền cặp hạt tải tới các điện cực. Dưới điều kiện chiếu sáng và thế cung cấp, trên bề mặt điện cực Pt, các điện tử ( $e^-$ ) chuyển về tham gia quá trình tách  $\text{H}_2\text{O}$ , tạo thành khí  $\text{H}_2$  (phương trình 1). Trong khi đó, trên bề mặt điện cực làm việc ( $\text{ZnO}/\text{MoS}_2$ ) các lỗ trống ( $h^+$ ) chuyển về tham gia vào quá trình tách  $\text{H}_2\text{O}$  thành khí  $\text{O}_2$  (phương trình 2).



tương đồng với một công bố trước đây [26]. Để giải thích cho hiện tượng tăng/giảm dòng quang của điện cực  $\text{ZnO}/\text{MoS}_2$ , cần phải hiểu cơ chế phân tách và truyền cặp hạt tải dựa vào điện thế nội tại (built-in potential) hình thành giữa  $\text{MoS}_2$  và  $\text{ZnO}$  [6, 22, 26]. Bên cạnh đó, cấu trúc 2D của  $\text{MoS}_2$  (gồm các pha 2H và 3R là khác nhau khi quay và dịch chuyển của lớp S-Mo-S ở giữa các đơn lớp) được cấu tạo từ 1-5 đơn lớp  $\text{MoS}_2$  xếp chồng lên nhau, do đó 2D  $\text{MoS}_2$  chứa các tâm xúc tác ở biên cạnh (edge). Các tâm xúc tác này tham gia quá trình



**Hình 5. (a)** Cơ chế hoạt động của tế bào quang điện hóa; **(b)** Mật độ dòng quang điện của của các mẫu  $\text{ZnO}/\text{MoS}_2$  với thời gian lắng đọng  $\text{MoS}_2$  60 và 90 giây

phân tách và truyền hạt tải nhanh dưới tác động của ánh sáng kích thích. Khi tăng thời gian lắng đọng, số đơn lớp MoS<sub>2</sub> xếp chồng lên nhau tăng lên, làm thay đổi cấu trúc pha 2H và 3R của 2D MoS<sub>2</sub>, dẫn đến làm giảm các tâm xúc tác ở biên cạnh và cuối cùng làm giảm khả năng phân tách và truyền cặp hạt tải so với các lớp 2D MoS<sub>2</sub> mỏng hơn. Kết quả là dòng quang điện giảm khi tăng thời gian lắng đọng MoS<sub>2</sub> (mẫu ZnO/MoS<sub>2</sub>-120s) [22, 27]. Tuy nhiên, vấn đề này cần được nghiên cứu kỹ lưỡng và chi tiết hơn. Từ đó tìm độ dày tối ưu của lớp MoS<sub>2</sub> khi kết hợp vật liệu với các ô xít kim loại quang xúc tác khác.

#### 4 Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp thành công cấu trúc nano MoS<sub>2</sub> dạng vảy ốc trên thanh nano FTO/ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt và lắng đọng hơi hóa học cơ kim. Nghiên cứu sự thay đổi thời gian lắng đọng MoS<sub>2</sub> lên thanh nano ZnO ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển đổi của điện cực quang chế tạo bằng thanh nano ZnO. Điện cực chế tạo từ ZnO/MoS<sub>2</sub>-90s có mật độ dòng quang điện 1,15 mA·cm<sup>-2</sup> (hiệu suất 0,61%) ở điện thế cung cấp 0,2 V, cao hơn điện cực quang chỉ có thanh nano ZnO 6,3 lần ở cùng điều kiện khảo sát. Điện cực quang có mật độ dòng cao hơn là do mật độ tâm hoạt động ở biên cạnh của MoS<sub>2</sub> cao hơn, gây ra quá trình phân tách nhanh cặp hạt tải và hiệu suất truyền cặp hạt tải cao hơn thông qua lớp dị cấu trúc của MoS<sub>2</sub>-ZnO. Từ kết quả trên, chúng tôi đề xuất một phương pháp lai hóa giữa MoS<sub>2</sub> và các vật liệu quang xúc tác khác bằng việc kết hợp phương pháp thủy nhiệt và lắng đọng hơi hóa học cơ kim nhằm nâng cao hiệu suất của tế bào quang điện hóa.

#### Thông tin tài trợ

Bài báo này được thực hiện dưới sự tài trợ của của Học Viện Khoa học và Công nghệ (đề tài mã số GUST.STS.ĐT2020-HH10) và Viện Khoa học

Vật liệu, Viện Hàn Lâm Khoa học Việt Nam (đề tài mã số CS.04/20-21).

#### Lời cảm ơn

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ về trang thiết bị của Phòng thí nghiệm Công Nghệ nano Ứng dụng (LAN), Trường Đại học Duy Tân.

#### Tài liệu tham khảo

1. Ding Q, Song B, Xu P, Jin S. Efficient Electrocatalytic and Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using MoS<sub>2</sub> and Related Compounds. *Chem.* 2016;1(5):699-726.
2. Han B, Hu YH. MoS<sub>2</sub> as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production from water. *Energy Sci Eng.* 2016;4(5):285-304.
3. Chen B, Meng Y, Sha J, Zhong C, Hu W, Zhao N. Preparation of MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> based nanocomposites for photocatalysis and rechargeable batteries: progress, challenges, and perspective. *Nanoscale.* 2018;10(1):34-68.
4. Xiaoli Z. A review: the method for synthesis MoS<sub>2</sub> monolayer. *Int J Nanomanufact.* 2014; 10(5-6):489-499.
5. Li H, Dong W, Zhang J, Xi J, Du G, Ji Z. MoS<sub>2</sub> nanosheet/ZnO nanowire hybrid nanostructures for photoelectrochemical water splitting. *J Am Ceram Soc.* 2018; 101(9): 3989-3996.
6. Trung TN, Seo DB, Quang ND, Kim DJ, Kim ET. Enhanced photoelectrochemical activity in the heterostructure of vertically aligned few-layer MoS<sub>2</sub> flakes on ZnO. *Electrochim Acta.* 2018;260:150-156.
7. Ji S, Yang Z, Zhang C, Liu Z, Tjiu WW, Phang IY, et al. Exfoliated MoS<sub>2</sub> nanosheets as efficient catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Electrochim Acta.* 2013;109:269-275.
8. Mak KF, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz TF. Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* 2010;105(13): 136805.
9. Park JW, So HS, Kim S, Choi SH, Lee H, Lee J, et al. Optical properties of large-area ultrathin MoS<sub>2</sub> films: Evolution from a single layer to multilayers. *J Appl Phys.* 2014;116(18):183509.
10. Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth TJ, Khotkevich VV, Morozov SV, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci USA.* 2005;102(30):10451-10453.

11. Endler I, Leonhardt A, König U, van den Berg H, Pitschke W, Sottke V. Chemical vapour deposition of MoS<sub>2</sub> coatings using the precursors MoCl<sub>5</sub> and H<sub>2</sub>S. *Surf. Coat Technol.* 1999;120-121:482-488.
12. Compagnini G, Sinatra MG, Messina GC, Patanè G, Scalese S, Puglisi O. Monitoring the formation of inorganic fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanostructures by laser ablation in liquid environments. *Appl Surf Sci.* 2012;258(15): 5672-5676.
13. Li WJ, Shi EW, Ko JM, Chen ZZ, Ogino H, Fukuda T. Hydrothermal synthesis of MoS<sub>2</sub> nanowires. *J Cryst Growth.* 2003;250(3):418-422.
14. Feng X, Tang Q, Zhou J, Fang J, Ding P, Sun L, Shi L. Novel mixed-solvothermal synthesis of MoS<sub>2</sub> nanosheets with controllable morphologies. *Cryst Res Technol.* 2013;48(6): 363-368.
15. Tian N, Li Z, Xu D, Li Y, Peng W, Zhang G, et al. Utilization of MoS<sub>2</sub> Nanosheets To Enhance the Photocatalytic Activity of ZnO for the Aerobic Oxidation of Benzyl Halides under Visible Light. *Ind Eng Chem Res.* 2016;55(32): 8726-8732.
16. He L, Li L, Wang T, Gao H, Li G, Wu X, et al. Fabrication of Au/ZnO nanoparticles derived from ZIF-8 with visible light photocatalytic hydrogen production and degradation dye activities. *Dalton Trans.* 2014;43(45):16981-16985.
17. Tian-you P, Hong-jin L, Peng Z, Xiao-hu Z. Preparation of ZnO Nanoparticles and Photocatalytic H<sub>2</sub> Production Activity from Different Sacrificial Reagent Solutions. *Chin J Chem Phys.* 2011;24(4):464.
18. Liang P, Tai B, Shu H, Shen T, Dong Q. Doping properties of MoS<sub>2</sub>/ZnO (0001) heterojunction ruled by interfacial micro-structure: From first principles. *Solid State Commun.* 2015;204:67-71.
19. Benavente E, Durán F, Sotomayor-Torres C, González G. Heterostructured layered hybrid ZnO/MoS<sub>2</sub> nanosheets with enhanced visible light photocatalytic activity. *J Phys Chem Solids.* 2018;113:119-124.
20. Greene LE, Law M, Goldberger J, Kim F, Johnson JC, Zhang Y, et al. Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays. *Angew Chem Int Ed.* 2003;115(26): 3139-3142.
21. Greene LE, Law M, Tan DH, Montano M, Goldberger J, Somorjai G, et al. General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds. *Nano Lett.* 2005;5(7):1231-1236.
22. Seo DB, Kim SH, Trung TN, Kim DJ, Kim ET. Conformal growth of few-layer MoS<sub>2</sub> flakes on closely-packed TiO<sub>2</sub> nanowires and their enhanced photoelectrochemical reactivity. *J Alloys Compd.* 2019;770:686-691.
23. He H, Lin J, Fu W, Wang X, Wang H, Zeng Q, et al. MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Edge-On Heterostructure for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Adv. Energy Mater.* 2016;6(14):1600464.
24. Feng G, Wei A, Zhao Y, Liu J. Synthesis of flower-like MoS<sub>2</sub> nanosheets microspheres by hydrothermal method. *J Mater Sci Mater Electron.* 2015;26(10):8160-8166.
25. Musa I, Qamhieh N, Mahmoud ST. Synthesis and length dependent photoluminescence property of zinc oxide nanorods. *Results Phys.* 2017;7:3552-3556
26. Nguyen TD, Man MT, Nguyen MH, Seo DB, Kim ET. Effect of few-layer MoS<sub>2</sub> flakes deposited ZnO/FTO nanorods on photoelectrochemical characteristic. *Mater Res Express.* 2019;6(8):085070.
27. Kim YC, Nguyen VT, Lee S, Park JY, Ahn YH. Evaluation of Transport Parameters in MoS<sub>2</sub>/Graphene Junction Devices Fabricated by Chemical Vapor Deposition. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2018;10(6):5771-5778.