

## TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO THẤP CHIỀU LỖI-VỎ $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ ỨNG DỤNG TRONG XÚC TÁC ĐIỆN HÓA SINH KHÍ $\text{H}_2$

Nguyễn Anh Đức và Nguyễn Thị Xuân

*Khoa Cơ sở Cơ bản, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam*

**Tóm tắt.** Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày phương pháp chế tạo cấu trúc nano tổ hợp dị thể thấp chiều dạng lõi vỏ (2D/1D), trong đó lõi là thanh nano  $\text{TiO}_2$  (TNRs) được phủ bởi lớp vỏ là đơn lớp  $\text{MoS}_2$  (1L- $\text{MoS}_2$ ). Cấu trúc nano 1L- $\text{MoS}_2$ /TNRs được mọc trực tiếp trên tấm than chì, do lược bỏ được các bước chuyển màng truyền thống, nên đã hạn chế tối đa trở kháng trong sự dịch chuyển điện tử từ điện cực đến vị trí hoạt động ở mặt phía ngoài cùng. Trước tiên, các TNRs được tạo mầm bằng kỹ thuật phun xạ trên đế than chì sau đó được nuôi dài bằng phương pháp thủy nhiệt. Tiếp đến, các TNRs được bao phủ bởi 1L- $\text{MoS}_2$  bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học sử dụng tiền chất hữu cơ (metal organic chemical vapor deposition - MOCVD), thu được 1L- $\text{MoS}_2$ /TNRs. Các phép đo đặc tính cấu trúc, dao động mạng tinh thể và hình thái học chứng tỏ rằng vật liệu kết tinh tốt. Thú vị rằng, 1L- $\text{MoS}_2$ /TNRs thể hiện hiệu quả xúc tác điện hóa cao hơn hẳn các vật liệu đơn (1L- $\text{MoS}_2$  và TNRs), với quá thế onset nhỏ (140 mV vs RHE) và độ dốc Tafel nhỏ, xấp xỉ 80 mV/dec.

**Từ khóa:** vật liệu nano thấp chiều, cấu trúc nano lõi-vỏ, đơn lớp  $\text{MoS}_2$ , thanh nano  $\text{TiO}_2$ , lắng đọng pha hơi hóa học sử dụng tiền chất hữu cơ.

### 1. Mở đầu

Hiện nay con người đang phải đối mặt với nguy cơ thiếu hụt năng lượng, cạn kiệt các dạng nhiên liệu hóa thạch truyền thống như than đá dầu mỏ, khí đốt. Nhiên liệu khí  $\text{H}_2$  được coi là nguồn năng lượng sạch lí tưởng cho tương lai, bởi không những gần như tuyệt đối thân thiện với môi trường (bởi khí thải là hơi nước) mà nó còn có thể được chế tạo trực tiếp từ phản ứng điện hóa tách nước, một nguồn nguyên liệu từ sông (biển) có thể nói là vô tận [1, 2]. Theo kỹ thuật điện hóa tách nước, phản ứng sinh khí  $\text{H}_2$  (hydrogen evolution reaction-HER) xuất hiện trên bề mặt ca-tốt, có thể được gia tốc bằng việc gắn thêm một lớp xúc tác điện hóa trên điện cực đó [3]. Tuy nhiên, vật liệu xúc tác hiện nay vẫn chủ yếu dựa trên nền tảng bạch kim (Pt), một kim loại quý hiếm rất đắt tiền, do đó hạn chế cho sản xuất hàng loạt trong công nghiệp [4, 5]. Do đó, nghiên cứu chế tạo các vật liệu chi phí thấp, sở hữu hiệu quả HER cao gần với Pt đang là yêu cầu

Ngày nhận bài: 21/12/2022. Ngày sửa bài: 19/3/2023. Ngày nhận đăng: 27/3/2023.

Tác giả liên hệ: Nguyễn Anh Đức. Địa chỉ e-mail: [ducna@vamaru.edu.vn](mailto:ducna@vamaru.edu.vn)

cấp thiết. Vật liệu nano hai chiều (2D) MoS<sub>2</sub> đang được xem là một trong những lựa chọn thay thế lí tưởng cho Pt bởi nguyên liệu sẵn có trên vỏ trái đất, bền trong môi trường, và sở hữu nhiều vị trí hoạt động (active sites) trên bề mặt [6-9]. Để tăng cường hiệu quả xúc tác cho 2D-MoS<sub>2</sub>, căn bản có hai hướng tiếp cận. Thứ nhất là tăng mật độ các vị trí hoạt động bằng việc thiết lập các vị trí khuyết lưu huỳnh hoặc tạo các vị trí biên Mo (Mo-edges) [10], hoặc xây dựng các cấu trúc dạng xóp [11], dạng tấm dọc [12]. Hai là, ta có thể cải thiện chất lượng nội tại hoạt động HER cho từng vị trí hoạt động bằng việc chuyển cấu trúc MoS<sub>2</sub> từ dạng 2H (bán dẫn) thành dạng 1T (kim loại) [13], hoặc tạo các lớp vô định hình MoS<sub>2</sub> [14]. Tuy nhiên, MoS<sub>2</sub> ở dạng vô định hình và cấu trúc 1T đều không bền trong môi trường so với dạng 2H.

Gần đây, việc thiết kế những cấu trúc dị thể, chẳng hạn cấu trúc nano dạng lõi-vỏ đang nổi lên như một biện pháp hiệu quả không chỉ làm tăng mật độ các vị trí hoạt động bởi diện tích bề mặt lớn, mà còn cải thiện được độ bền điện hóa [9, 15]. Trong số các vật liệu tiềm năng, có thể tổ hợp tốt với 2D-MoS<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> được biết đến rộng rãi là một bán dẫn không độc, sở hữu đặc tính quang xúc tác mạnh nhằm phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại cũng như để tách nước [16-18]. Quan trọng hơn là TiO<sub>2</sub> bền trong môi trường, dễ tìm trong vỏ trái đất [19, 20]. Gần đây, nhóm của Aneela đã chế tạo cấu trúc nano dạng lõi vỏ, trong đó lõi thanh nano TiO<sub>2</sub> được phủ bởi màng nano MoS<sub>2</sub> dạng bán vô định hình, qua hai lần liên tiếp sử dụng phương pháp thủy nhiệt [21]. Trong báo cáo đó, vai trò của lõi giúp tăng cường xúc tác HER chính là cung cấp thêm diện tích bề mặt hoạt động điện hóa cũng như làm tăng tốc quá trình dịch chuyển điện tích. Mặt khác, mật độ cao các vị trí hoạt động trên bề mặt lớp vỏ được cho là do độ kết tinh kém của màng nano MoS<sub>2</sub> [21]. Tuy thế, chúng tôi vẫn nhận định rằng MoS<sub>2</sub> cần được kết tinh tốt ở cấu trúc 2H mới duy trì được sự bền bỉ tốt nhất cho hoạt động điện hóa.

Về thực nghiệm chế tạo, quy trình thủy nhiệt với đặc điểm dễ thực hiện và có năng suất cao thường được áp dụng để tổng hợp cấu trúc tổ hợp dị thể MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> [21-23]. Tuy nhiên, rất khó để kiểm soát chính xác số lớp MoS<sub>2</sub> bằng phương pháp này, trong khi số lớp (độ dày) ảnh hưởng rất mạnh đến đặc tính chung của 2D-MoS<sub>2</sub>. Mặc dù phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) truyền thống là phương pháp đơn giản, đáng tin cậy để kiểm soát độ dày MoS<sub>2</sub> đến từng đơn lớp, nhưng việc lắng đọng trực tiếp đơn lớp MoS<sub>2</sub> lên TiO<sub>2</sub> theo kĩ thuật CVD vẫn còn nhiều những hạn chế [24]. Chẳng hạn, nhóm của H. Liu đã thành công mọc trực tiếp đơn lớp MoS<sub>2</sub> lên đế siêu phẳng của mặt tinh thể TiO<sub>2</sub> (110) bằng CVD truyền thống [25]. Tuy nhiên, phương pháp này chủ yếu sử dụng tiền chất MoO<sub>3</sub> và bột lưu huỳnh chỉ mọc được 2D-MoS<sub>2</sub> với diện tích hẹp, do vậy kém hiệu quả về giá thành sản xuất. Hơn nữa, 2D-MoS<sub>2</sub> tổng hợp bằng CVD truyền thống hầu hết phải trải qua công đoạn chuyển màng sang đế khác (từ đế mọc sang đế điện cực làm việc), có thể làm suy thoái hoạt động HER. Theo như chúng tôi được biết, hiện nay rất ít có những kĩ thuật có thể tổng hợp trực tiếp 2D-MoS<sub>2</sub> trên phạm vi rộng với khả năng kiểm soát tốt độ dày đến từng lớp gắn vào các thanh nano TiO<sub>2</sub>, ứng dụng cho xúc tác điện hóa HER. Trong báo cáo này, trước hết chúng tôi nghiên cứu chế tạo vật liệu nano tổ hợp thấp chiều trong đó màng mỏng hai chiều 1L-MoS<sub>2</sub> được phủ lên bề mặt các thanh nano TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp CVD sử dụng tiền chất là hợp chất hữu cơ kim loại (MOCVD). Độ dày lớp vỏ được kiểm soát bằng việc thay đổi thời gian phản ứng pha hơi giữa các tiền chất chứa nguyên tố Mo và S. Các đặc

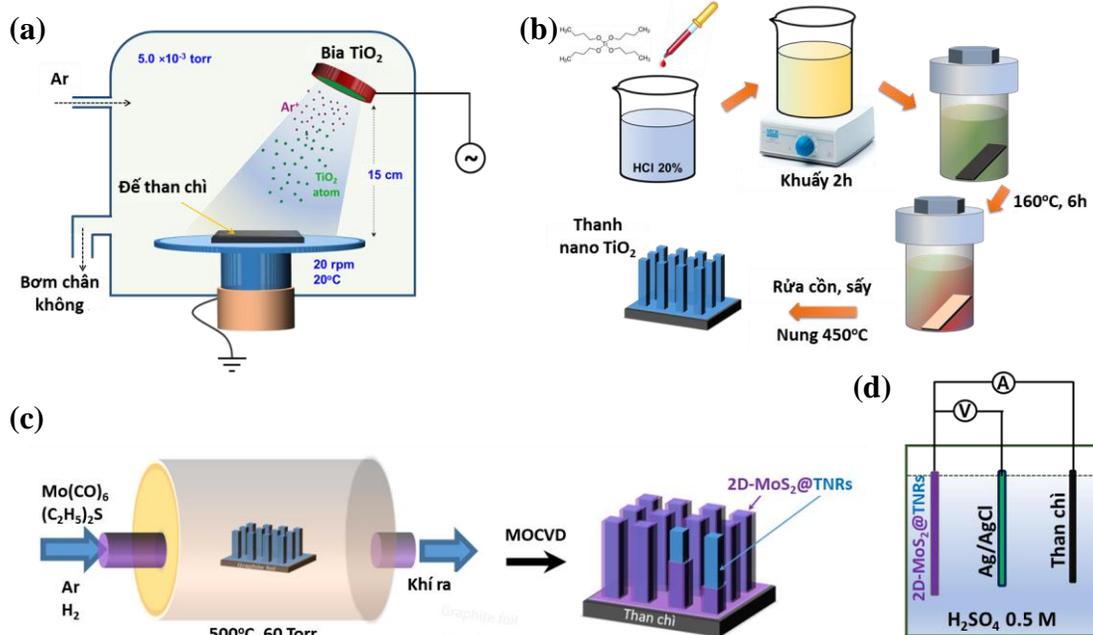
tính cơ bản như cấu trúc tinh thể, tính chất dao động mạng, phát xạ huỳnh quang, hình thái học, cấu trúc và thành phần hóa học bề mặt được khảo sát để xác định cấu trúc nano thấp chiều lõi-vỏ của vật liệu. Tiếp đến, những kết quả khảo sát hiệu năng và độ bền xúc tác điện hóa HER của hệ vật liệu sẽ được thảo luận.

## 2. Nội dung nghiên cứu

### 2.1. Thực nghiệm

#### 2.1.1. Thủy nhiệt nuôi mọc thanh nano lõi $\text{TiO}_2$

Sơ đồ các bước chế tạo TNRs trên đế than chì được trình bày trên Hình 1. Trước hết, lớp màng  $\text{TiO}_2$  được hình thành trên đế than chì bằng kỹ thuật phún xạ xoay chiều, dưới điều kiện nhiệt độ phòng, áp suất hoạt động là  $5.0 \times 10^{-3}$  torr, minh họa trên Hình 1a. Công suất phún xạ là 100 W và thời gian tạo màng là 20 phút. Màng được gia nhiệt đến  $450^\circ\text{C}$  trong 1h để hình thành các mầm  $\text{TiO}_2$ . Mầm  $\text{TiO}_2$  trên tấm than chì tiếp tục được mọc dài bằng thủy nhiệt qua các công đoạn như sau. Dung dịch thủy nhiệt được chuẩn bị bằng việc nhỏ từ từ 0.6 mL titanium (IV) *n*-butoxide (TBO, Aldrich Chemicals, 97%) vào dung môi gồm hỗn hợp 25 ml HCl 38% và 25 ml nước cất. Sau 2 giờ khuấy, ta thu được một dung dịch thủy nhiệt trong suốt. Đế than chì được đặt trong bình Teflon hướng mặt chứa mầm  $\text{TiO}_2$  chệch  $45^\circ$  xuống dưới (Hình 1b). Tiếp đến, dung dịch thủy nhiệt được rót từ từ vào bình Teflon rồi gắn vào nồi thép. Quá trình thủy nhiệt diễn ra ở  $160^\circ\text{C}$  trong 6 h. Sau đó, TNRs trên đế than chì được rửa bằng cồn và nước cất, sấy nhẹ. Cuối cùng mẫu được gia nhiệt tới  $450^\circ\text{C}$  trong không khí trong 1 h để hoàn thiện quá trình kết tinh của TNRs.



Hình 1. (a-c) Quy trình chế tạo vật liệu  $2\text{D-MoS}_2/\text{TNRs}$ ; (d) Sơ đồ cấu hình 3 điện cực khảo sát đặc tính hoạt động HER của vật liệu  $2\text{D-MoS}_2/\text{TNRs}$

### 2.1.2. Phủ lớp vỏ 2D-MoS<sub>2</sub>

Chúng tôi phủ màng siêu mỏng hai chiều MoS<sub>2</sub> lên TNRs bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học tiên chất hữu cơ kim loại (MOCVD), minh họa trên Hình 1c. Chi tiết quy trình lắng đọng đã được chúng tôi trình bày trong công bố trước [26]. Với cùng điều kiện nhiệt độ, mật độ dòng tiên chất (diethyl sulfide-DES, molybdenum hexacarbonyl-MHC), độ dày (số lớp) vỏ được điều chỉnh bằng thời gian phản ứng. Sau 15h phản ứng, đơn lớp vỏ MoS<sub>2</sub> đầu tiên được hình thành, nếu thời gian tăng đến 18h và 20h thì lớp vỏ nhanh chóng dày lên đến 3 và 5 lớp.

### 2.1.3. Các thông số của các thiết bị phân tích đặc tính

Tính chất về cấu trúc tinh thể của vật liệu trước hết được phana tích qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD), hệ thiết bị: Bruker D8 ADVANCE. Hình thái học bề mặt của vật liệu 2D-MoS<sub>2</sub>/TNRs được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, JEOL JSM-6500F). Cấu trúc tinh thể bề mặt của các mẫu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua quét (STEM, JEOL ARM 200F). Tính chất dao động mạng tinh thể và đặc tính phát quang của vật liệu lần lượt được khảo sát bằng phổ tán xạ Raman, phổ phát xạ huỳnh quang (photoluminescence, PL), nhãn hiệu thiết bị: Dongwoo Optron, Ramboss-Star, Microscope Raman Measurement. Nguồn sáng kích thích để xây dựng phổ tán xạ Raman và phổ PL có bước sóng 473 nm, các phổ được đo ở nhiệt độ phòng.

### 2.1.4. Phân tích hoạt động điện hóa

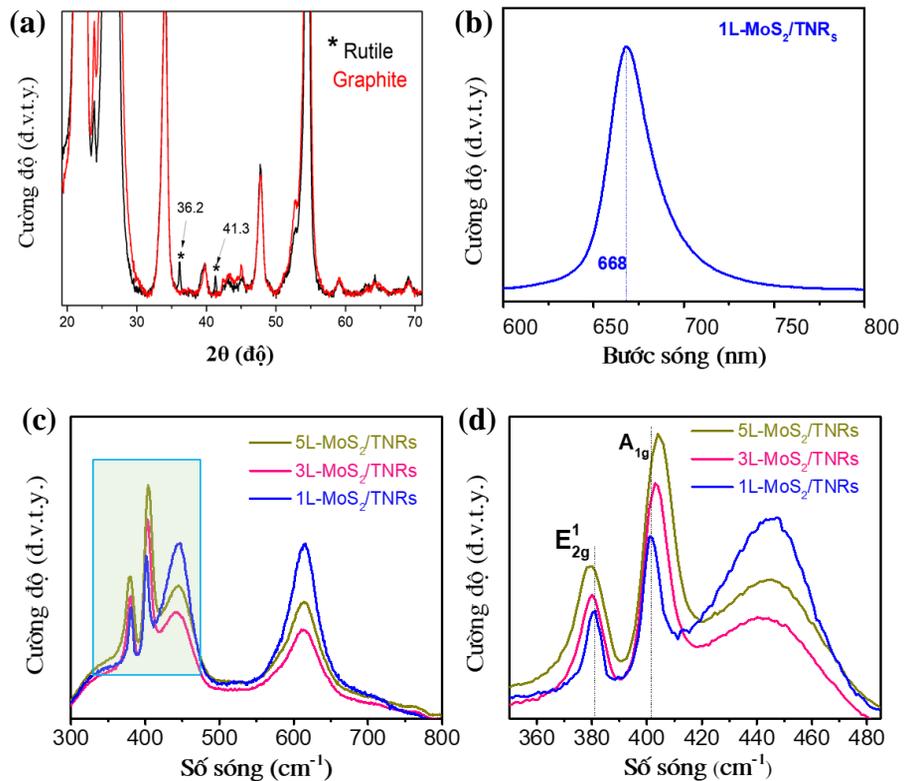
Tất cả các phép đo hoạt động xúc tác HER được đặt trong chất điện phân H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, với hệ thiết bị IviumStat-Ivium Tech. Cấu hình ba điện cực trình bày trên Hình 1d bao gồm than chì (điện cực đếm), Ag/AgCl (điện cực tham khảo), và vật liệu 2D-MoS<sub>2</sub>/TNRs trên than chì (điện cực hoạt động) được sử dụng để xây dựng biểu đồ phân cực J-V (linear sweep voltammetry - LSV), tốc độ quét 5 mV/giây.

## 2.2. Kết quả và thảo luận

### 2.2.1. Các đặc tính cơ bản của vật liệu

Để khảo sát cấu trúc của vật liệu, trước hết chúng tôi sử dụng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD). Từ giản đồ XRD trên Hình 2a, ta thấy sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc 2 theta bằng 36,2° và 41,3°, chứng tỏ sự có mặt của TiO<sub>2</sub> pha Rutile. Ngoài ra, chúng tôi không tìm thấy dấu hiệu có mặt của MoS<sub>2</sub>. Điều này có thể giải thích là do lớp vỏ MoS<sub>2</sub> rất mỏng, các đỉnh nhiễu xạ tia X (nếu có) sẽ rất yếu. Để làm rõ sự có mặt của lớp vỏ 2D-MoS<sub>2</sub>, phổ phát xạ huỳnh quang PL (Hình 2b) được xây dựng. Quan sát phổ PL của 2D-MoS<sub>2</sub>/TNRs, ta thấy đỉnh phát xạ mạnh tại vị trí bước sóng 668 nm, là kết quả của sự tái hợp của cặp điện tử lỗ trống loại A (A-excitons) của lớp vỏ MoS<sub>2</sub>. Không chỉ chứng tỏ sự có mặt của vật liệu MoS<sub>2</sub>, cường độ mạnh của đỉnh phát xạ PL còn chỉ ra màng 2D-MoS<sub>2</sub> là đơn lớp (1L-MoS<sub>2</sub>). Điều này là do có sự dịch chuyển cấu trúc vùng năng lượng từ dạng vùng cấm xiên tới vùng cấm thẳng khi màng 2D-MoS<sub>2</sub> được làm mỏng dần từ vài lớp tới một lớp [27, 28]. Tuy nhiên, kết quả phân tích giản đồ

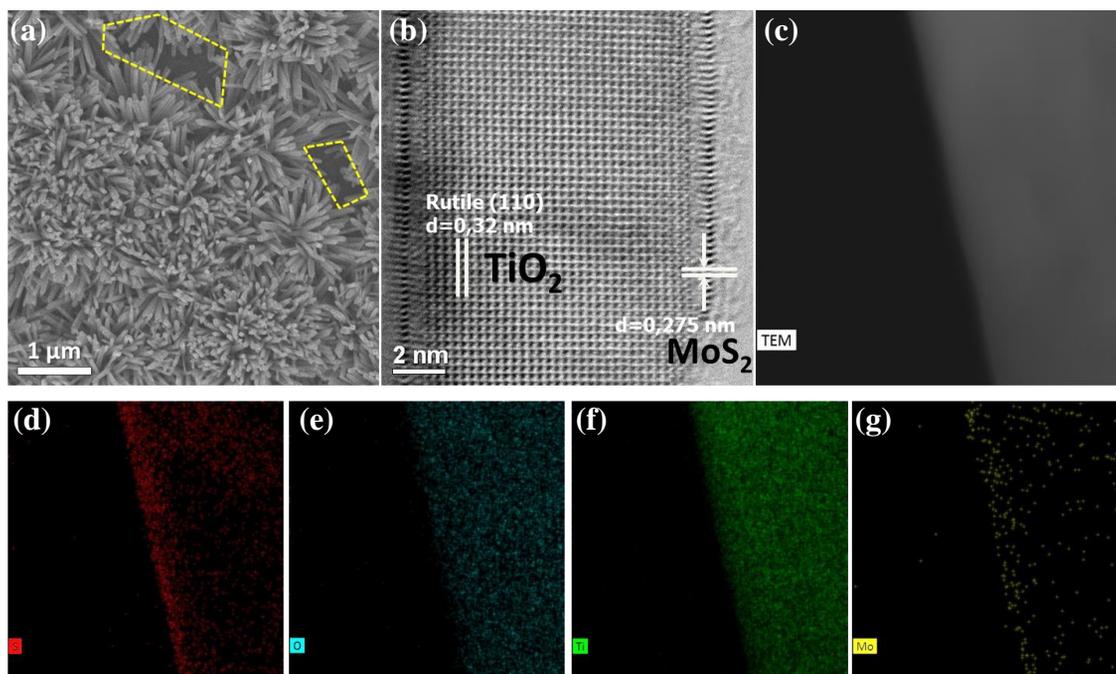
XRD và phổ PL trên đây mới chỉ cho biết sự tồn tại riêng lẻ của hai vật liệu đơn  $\text{TiO}_2$  và 2D- $\text{MoS}_2$ .



**Hình 2. (a) Giải đồ nhiễu xạ tia X của 2D- $\text{MoS}_2/\text{TNRs}$  trên đế than chì; (b) Phổ phát xạ huỳnh quang của 1L- $\text{MoS}_2/\text{TNRs}$ ; (c) là phổ tán xạ Raman của các mẫu 2D- $\text{MoS}_2/\text{TNRs}$  và (d) hình phóng to từ vùng đóng khung trên hình (c)**

Sự có mặt đồng thời của tinh thể  $\text{TiO}_2$  và 2D- $\text{MoS}_2$  trong vật liệu tổ hợp được khảo sát bằng phổ tán xạ Raman (trình bày trên Hình 2c). Kết quả cho thấy đồng thời với sự có mặt của hai đỉnh tán xạ tương ứng với số sóng lần lượt tại  $445 \text{ cm}^{-1}$  và  $613 \text{ cm}^{-1}$  (biểu diễn hai mode dao động đặc trưng  $A_{1g}$  và  $B_{2g}$  của  $\text{TiO}_2$  ở cấu trúc rutile) là hai đỉnh tán xạ nhọn tại vị trí số sóng lần lượt tại  $\sim 381 \text{ cm}^{-1}$  và  $402 \text{ cm}^{-1}$ . Hai đỉnh nhọn tương ứng với hai mode dao động  $E^1_{2g}$  (mode ngang - song song với mặt màng) và  $A_{1g}$  (mode vuông góc với mặt màng) trong tinh thể  $\text{MoS}_2$  ở cấu trúc lục giác dạng 2H [29]. Thú vị rằng, khoảng cách giá trị số sóng giữa hai mode dao động  $E^1_{2g}$  và  $A_{1g}$  này có thể gián tiếp xác nhận số lớp của màng 2D- $\text{MoS}_2$ . Cụ thể là khi khoảng cách giữa hai số sóng xấp xỉ  $21 \text{ cm}^{-1}$  (đường màu xanh lam), vật liệu tương ứng là đơn lớp. Các mẫu có với thời gian mọc lâu hơn tương ứng với độ dày lớn hơn, sẽ biểu hiện khoảng cách giữa hai số sóng lớn hơn [30]. Hình 2d cho biết lớp vỏ là 3 lớp tương ứng với khoảng cách số sóng  $\sim 23 \text{ cm}^{-1}$  (đường màu hồng), và 5 lớp khi khoảng cách số sóng  $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$  (đường màu vàng đậm). Ngoài ra, các đỉnh phổ đều rõ nét, thể hiện mẫu vật liệu kết tinh tốt, đơn pha. Để khẳng định rõ cấu trúc lõi vỏ thấp chiều của vật liệu, các phép đo hiển vi được thực hiện và trình bày dưới đây.

### 2.2.2. Hình thái học và cấu trúc bề mặt của vật liệu



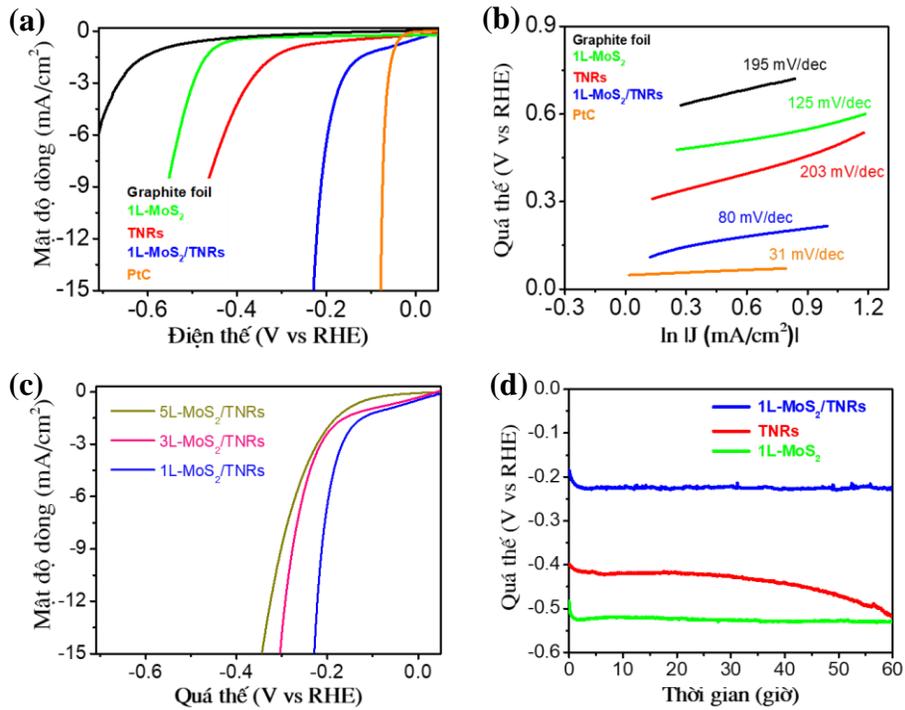
**Hình 3. Phân tích hình thái học, cấu trúc bề mặt và thành phần của các vật liệu**  
**(a) ảnh FESEM của 1L-MoS<sub>2</sub>/TNRs; (b) ảnh HR-TEM của 1L-MoS<sub>2</sub>/TNRs; (c-g)**  
**là phổ phân tích thành phần EDS, thể hiện sự có mặt của các nguyên tố S, O, Ti, Mo**  
**trong 1L-MoS<sub>2</sub>/TNRs**

Trước hết, hình thái học bề mặt của vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (FESEM), trình bày trên Hình 3a. Kết quả cho thấy, đa phần các thanh nano đều mọc theo hướng thẳng lên trên. Chỉ có một số ít các thanh nano mọc hướng lộn xộn ở gần một số vùng trống (vùng bên trong đường nét đứt màu vàng). Tiếp đến, để xác minh sự hình thành cấu trúc tinh thể của đơn lớp MoS<sub>2</sub> trên TiO<sub>2</sub> ở thang vi mô, kỹ thuật HR-TEM được thực hiện. Hình 3b trình bày ảnh HR-TEM của một thanh nano TiO<sub>2</sub> được bao quanh bởi đơn lớp MoS<sub>2</sub> (vùng rìa). Ở phần lõi bên trong, ta quan sát thấy khoảng cách giữa các vân liên tiếp là 0,32 nm, tương ứng với các mặt phẳng (110) của pha cấu trúc TiO<sub>2</sub> rutile. Ở vùng rìa ngoài, khoảng cách giữa hai nguyên tử Mo (màu đen) liên tiếp là 2,75 Å, tương ứng với hướng quan sát dọc theo phương zigzag của mạng tinh thể MoS<sub>2</sub> cấu trúc 2H [31, 32]. Như vậy, những kết quả quan sát từ ảnh HR-TEM chỉ ra rất rõ cấu trúc nano lõi vỏ 2D-MoS<sub>2</sub>/TNRs, phù hợp với những phân tích về đặc tính phát quang và tán xạ Raman ở phần trước. Ngoài ra, phổ EDS trên Hình 3c-g thể hiện sự phân bố đồng đều các nguyên tố Mo, S trên các thanh TiO<sub>2</sub>, từ đó khẳng định rõ ràng việc hình thành lớp vỏ MoS<sub>2</sub> trên thành nano TiO<sub>2</sub>.

### 2.2.3. Hiệu quả xúc tác điện hóa sinh khí hydro

Hoạt động xúc tác điện hóa HER của 2D-MoS<sub>2</sub>/TNRs trên đế than chì được đánh giá trên cấu hình ba điện cực như chi tiết trong phần thực nghiệm, trong đó tấm than chì tinh khiết cùng với điện cực PtC được sử dụng làm điện cực tham khảo. Hình 4a, b trình bày

đường phân cực (J - V tuyến tính (LSV) và đồ thị Tafel tương ứng của đơn lớp  $\text{MoS}_2$  (màu xanh lục), thanh nano  $\text{TiO}_2$  (màu đỏ) và 1L- $\text{MoS}_2/\text{TNRs}$  (màu xanh lam), cùng với tấm than chì (màu đen) và PtC (màu cam). Rõ ràng, 1L- $\text{MoS}_2$  và TNRs bộc lộ hiệu quả xúc tác điện hóa kém, ứng với quá thế onset quan sát được có giá trị lớn, lần lượt là -320 và -450 mV (so với thế điện cực hydro chuẩn – RHE) và độ dốc Tafel tương ứng lớn, lần lượt xấp xỉ 203 mV/dec và 125 mV/dec. Mặt khác, ta thấy một sự tăng cường đáng kể hiệu suất xúc tác của mẫu vật liệu tổ hợp 1L- $\text{MoS}_2/\text{TNRs}$  với quá thế onset nhỏ (xấp xỉ -140 mV vs RHE) và độ dốc Tafel xấp xỉ 80 mV/dec.



**Hình 4. Các hoạt động xúc tác điện hóa HER của 2D- $\text{MoS}_2/\text{TNRs}$ ; (a, b) lần lượt là đường cong phân cực J – V (LSVs) và giản đồ xác định độ dốc Tafel tương ứng; (c) LSVs so sánh hiệu quả HER của các mẫu với độ dày lớp vỏ  $\text{MoS}_2$  khác nhau; (d) đồ thị quá thế - thời gian đánh giá độ bền điện hóa**

Chúng tôi cũng so sánh hoạt động HER giữa các cấu trúc lõi-vỏ 2D- $\text{MoS}_2/\text{TNRs}$  sở hữu các độ dày lớp vỏ khác nhau. Các đường cong phân cực tuyến tính LSV trên Hình 4c chỉ rõ cấu trúc với lớp vỏ đơn lớp  $\text{MoS}_2$  có hiệu năng xúc tác mạnh nhất. Khi lớp vỏ dày lên thì hiệu năng giảm dần đi. Có thể giải thích kết quả này như sau. Các vị trí hoạt động điện hóa (vị trí tái hợp giữa điện tử đến từ nguồn và các ion  $\text{H}^+$  đến từ dung môi, nơi mà các ion  $\text{H}^+$  bị hấp thụ tạm thời) chỉ nằm ở vị trí mặt ngoài cùng của chất xúc tác, các lớp vật liệu bên trong không tham gia vào quá trình xúc tác. Do đó, đơn lớp  $\text{MoS}_2$  sẽ hiệu quả hơn đa lớp là vì nó hạn chế tối đa sự cản trở quá trình dịch chuyển điện tử từ điện cực ra đến mặt ngoài cùng, từ đó thể hiện hiệu năng xúc tác mạnh hơn.

Cuối cùng, độ ổn định hoạt động xúc tác HER của 1L- $\text{MoS}_2/\text{TNRs}$  được xem xét bởi biểu đồ sự phụ thuộc quá thế vào thời gian (chrono potentiometric), trong đó mật độ

dòng làm việc được giữ cố định ở  $-5 \text{ mA/cm}^2$ , kết quả minh họa trên Hình 4d. Trong suốt khoảng thời gian 60h, không có sự thay đổi đáng kể của quá thế, chứng tỏ độ ổn định tốt. Ngoài ra, chúng tôi còn nhận thấy các thanh TNRs dễ bị suy thoái tính xúc tác trong môi trường điện hóa chứa axit hơn so với 1L-MoS<sub>2</sub>. Như vậy, chúng tôi cho rằng sự hoạt động điện hóa ổn định lâu dài của 1L-MoS<sub>2</sub>/TNRs là do lớp vỏ 2D-MoS<sub>2</sub> còn đóng thêm vai trò lớp bảo vệ cho phần lõi TNRs bên trong. Đây là một trong những lợi ích đáng chú ý của cấu trúc lõi-vỏ cho ứng dụng HER.

### 3. Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nano thấp chiều tổ hợp dạng lõi vỏ 2D-MoS<sub>2</sub>/TNRs, trong đó lõi là thanh nano TiO<sub>2</sub> được phủ bởi một (hoặc một vài) lớp MoS<sub>2</sub>, ứng dụng cho xúc tác điện hóa tách nước sinh khí H<sub>2</sub>. Số lớp MoS<sub>2</sub> (độ dày lớp vỏ) được điều chỉnh bằng thời gian lắng đọng MOCVD. Sau 15 h, đơn lớp MoS<sub>2</sub> đầu tiên được phủ kín quanh các thanh nano lõi TiO<sub>2</sub>, 3 đến 5 lớp vỏ tiếp theo sẽ hình thành nếu thời gian lắng đọng tiếp tục tăng đến 18 h và 20 h. Kết quả phân tích cấu trúc và hình thái học cho thấy vật liệu kết tinh tốt. Vật liệu thể hiện hiệu quả HER lớn nhất khi đơn lớp 1L-MoS<sub>2</sub> phủ kín các TNRs, với quá thế onset và độ dốc Tafel lần lượt đạt được là  $-140 \text{ mV vs RHE}$  và  $80 \text{ mV/dec}$ , quá trình xúc tác ổn định trong thời gian dài (60h). Việc tăng số lớp vỏ MoS<sub>2</sub> làm giảm đáng kể hiệu suất xúc tác HER. Như vậy, báo cáo đã chỉ ra rằng màng 2D-MoS<sub>2</sub> càng mỏng cùng với diện tích hoạt động bề mặt càng lớn là các yếu tố quan trọng góp phần tăng cường hiệu năng xúc tác điện hóa sinh khí H<sub>2</sub>.

**Lời cảm ơn.** Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số: DT22-23.111.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Cortright, R.D.; R.R. Davda; and J.A. Dumesic, 2002. Hydrogen from Catalytic Reforming of Biomass-derived Hydrocarbons in Liquid Water. *Nature*, Vol. 418, 6901, pp. 964-967.
- [2] Schlapbach, L. and A. Züttel, 2001. Hydrogen-storage Materials for Mobile Applications. *Nature*, Vol. 414, 6861, pp. 353-358.
- [3] Benck, J.D.; T.R. Hellstern; J. Kibsgaard; P. Chakthranont; and T.F. Jaramillo, 2014. Catalyzing the Hydrogen Evolution Reaction (HER) with Molybdenum Sulfide Nanomaterials. *ACS Catal.*, Vol. 4, No. 11, pp. 3957-3971.
- [4] Greeley, J.; T.F. Jaramillo; J. Bonde; I.B. Chorkendorff; and J.K. Nørskov, 2006. Computational High-throughput Screening of Electrocatalytic Materials for Hydrogen Evolution. *Nat. Mater.*, Vol. 5, No. 11, pp. 909-13.
- [5] Wang, X.; X. Gan; T. Hu; K. Fujisawa; Y. Lei; Z. Lin; B. Xu; Z.H. Huang; F. Kang; M. Terrones; and R. Lv, 2017. Noble-Metal-Free Hybrid Membranes for Highly Efficient Hydrogen Evolution. *Adv. Mater.*, Vol. 29, No. 4, 1603617 (1-8).

- [6] Jaramillo, T.F.; K.P. Jørgensen; J. Bonde; J.H. Nielsen; S. Horch; and I. Chorkendorff, 2007. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H<sub>2</sub> Evolution from MoS<sub>2</sub> Nanocatalysts. *Science*, Vol. 137, 5834, pp. 100-102.
- [7] Hinnemann, B.; P.G. Moses; J. Bonde; K.P. Jørgensen; J.H. Nielsen; S. Horch; I. Chorkendorff; and J.K. Nørskov, 2005. Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS<sub>2</sub> Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, pp. 5308-5309.
- [8] Yang, L.; P. Liu; J. Li; and B. Xiang, 2017. Two-Dimensional Material Molybdenum Disulfides as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution. *Catalysts*, Vol. 7, No. 10, pp. 1-18.
- [9] Ding, Q.; B. Song; P. Xu; and S. Jin, 2016. Efficient Electrocatalytic and Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using MoS<sub>2</sub> and Related Compounds. *Chem*, Vol. 1, No. 5, pp. 699-726.
- [10] Ye, G.; Y. Gong; J. Lin; B. Li; Y. He; S.T. Pantelides; W. Zhou; R. Vajtai; and P.M. Ajayan, 2016. Defects Engineered Monolayer MoS<sub>2</sub> for Improved Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Lett.*, Vol. 16, No. 2, pp. 1097-1103.
- [11] Kibsgaard, J.; Z. Chen; B.N. Reinecke; and T.F. Jaramillo, 2012. Engineering the Surface Structure of MoS<sub>2</sub> to Preferentially Expose Active Edge Sites for Electrocatalysis. *Nat. Mater.*, Vol. 11, No. 11, pp. 963-969.
- [12] Yang, J.; K. Wang; J. Zhu; C. Zhang; and T. Liu, 2016. Self-Templated Growth of Vertically Aligned 2H-1T MoS<sub>2</sub> for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 8, No. 46, pp. 31702-31708.
- [13] Liu, Q.; Q. Fang; W. Chu; Y. Wan; X. Li; W. Xu; M. Habib; S. Tao; Y. Zhou; D. Liu; T. Xiang; A. Khalil; X. Wu; M. Chhowalla; P.M. Ajayan; and L. Song, 2017. Electron-Doped 1T-MoS<sub>2</sub> via Interface Engineering for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Chem. Mater.*, Vol. 29, No. 11, pp. 4738-4744.
- [14] Morales-Guio, C.G. and X. Hu, 2014. Amorphous Molybdenum Sulfides as Hydrogen Evolution Catalysts. *Acc. Chem. Res.*, Vol. 47, No. 8, pp. 2671-81.
- [15] Voiry, D.; J. Yang; and M. Chhowalla, 2016. Recent Strategies for Improving the Catalytic Activity of 2D TMD Nanosheets Toward the Hydrogen Evolution Reaction. *Adv. Mater.*, Vol. 28, No. 29, pp. 6197-6206.
- [16] Mehta, M.; A.P. Singh; S. Kumar; S. Krishnamurthy; B. Wickman; and S. Basu, 2018. Synthesis of MoS<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical performance under visible light irradiation. *Vacuum*, Vol. 155, pp. 675-681.
- [17] Lin, Y.; P. Ren; and C. Wei, 2019. Fabrication of MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures with enhanced photocatalytic activity. *CrystEngComm*, Vol. 21, No. 22, pp. 3439-3450.
- [18] Thanh, D.M.; N.C. Khang; and N.T.T. Huong, 2014. Synthesis and characterization of non-metal (N, S)-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *HNUE Journal of Science: Natural Science*, Vol. 59, No. 1, pp. 16.

- [19] Lan, Y.; Y. Lu; and Z. Ren, 2013. Mini Review on Photocatalysis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Their Solar Applications. *Nano Energy*, Vol. 2, No. 5, pp. 1031-1045.
- [20] Kumar, S.G. and L.G. Devi, 2011. Review on Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 115, No. 46, pp. 13211-41.
- [21] Tahira, A.; Z.H. Ibupoto; R. Mazzaro; S. You; V. Morandi; M.M. Natile; M. Vagin; and A. Vomiero, 2019. Advanced Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction Based on Core–Shell MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanostructures in Acidic and Alkaline Media. *ACS Appl. Energy Mater.*, Vol. 2, No. 3, pp. 2053-2062.
- [22] Chen, B.; Y. Meng; J. Sha; C. Zhong; W. Hu; and N. Zhao, 2017. Preparation of MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Based Nanocomposites for Photocatalysis and Rechargeable Batteries: Progress, Challenges, and Perspective. *Nanoscale*, Vol. 10, No. 1, pp. 34-68.
- [23] Song, X.; G. Chen; L. Guan; H. Zhang; and J. Tao, 2016. Interfacial Engineering of MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Hybrids for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Appl. Phys. Express* Vol. 9, No. 9, 095801.
- [24] Lu, Q.; Y. Yu; Q. Ma; B. Chen; and H. Zhang, 2016. 2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions. *Adv. Mater.*, Vol. 28, No. 10, pp. 1917-33.
- [25] Liu, H.; Y. Li; M. Xiang; H. Zeng; and X. Shao, 2019. Single-Layered MoS<sub>2</sub> Directly Grown on Rutile TiO<sub>2</sub>(110) for Enhanced Interfacial Charge Transfer. *ACS Nano*, Vol. 13, No. 5, pp. 6083-6089.
- [26] Do Le, Q. and D. Nguyen Anh, 2021. Controlled growth and characterization of monolayer MoS<sub>2</sub> by using metal-organic chemical vapor deposition. *Journal of Science Natural Science*, Vol. 66, No. 1, pp. 49-56.
- [27] Mak, K.F.; C. Lee; J. Hone; J. Shan; and T.F. Heinz, 2010. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a New Direct-gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 105, No. 13, 136805.
- [28] Splendiani, A.; L. Sun; Y. Zhang; T. Li; J. Kim; C.Y. Chim; G. Galli; and F. Wang, 2010. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett.*, Vol. 10, No. 4, pp. 1271-5.
- [29] Lee, C.; H. Yan; L.E. Brus; T.F. Heinz; J. Hone; and S. Ryu, 2010. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano*, Vol. 4, No. 5, pp. 2695-2700.
- [30] Zeng, H.; B. Zhu; K. Liu; J. Fan; X. Cui; and Q.M. Zhang, 2012. Low-frequency Raman Modes and Electronic Excitations in Atomically Thin MoS<sub>2</sub> Films. *Phys. Rev. B*, Vol. 86, No. 24, 241301.
- [31] Qi, Z.; P. Cao; and H.S. Park, 2013. Density functional theory calculation of edge stresses in monolayer MoS<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.*, Vol. 114, No. 16, 163508.
- [32] He, Z. and W. Que, 2016. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction. *Appl. Mater. Today*, Vol. 3, No. pp. 23-56.

## **ABSTRACT**

### **Controlled synthesis of low-dimensional MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> based core-shell structure for hydrogen evolution reaction**

Nguyen Anh Duc and Nguyen Thi Xuan

*Faculty of Basic-Fundamental Sciences, Vietnam Maritime University*

In this report, we present the synthesis of low dimensional shell-core (2D/1D) nanostructures, in which the TiO<sub>2</sub> nanorods (TNRs) as the core are covered by a continuous monolayer MoS<sub>2</sub> (1L-MoS<sub>2</sub>) as the shell. The obtain 1L-MoS<sub>2</sub>/TNRs was directly grown on the conduct graphite foil without any transfer process, thus minimizing the charge transfer resistance from the electrode to the outer most working surface. For the first steps, the TiO<sub>2</sub> seed layer was designed by the AF sputtering method, then the TNRs were grown by hydrothermal approach. Thereafter, the TNRs were conformally coated by a continuous monolayer MoS<sub>2</sub> via a metal-organic chemical vapor deposition technique, resulting in 1L-MoS<sub>2</sub>/TNRs nanomaterial. The structural, vibrational, and morphological characteristics demonstrated that the samples are high crystallinity. Interestingly, the 1L-MoS<sub>2</sub>/TNRs showed highly efficient in electrochemical HER activity with the smallest onset overpotential of -140 mV vs RHE and a corresponding Tafel slope of 80 mV per decade, which were much lower compared to the pristine 1L-MoS<sub>2</sub> and TNRs.

**Keywords:** low dimensional, monolayer MoS<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> nanorods, sputtering, metal-organic chemical vapor deposition, hydrogen evolution reaction.