

# TỔNG HỢP VẬT LIỆU CẤU TRÚC LỚP $\text{MoS}_2$ VÀ ĐÁNH GIÁ CÁC ĐẶC TÍNH ĐIỆN HOÁ KHI ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU CATHODE CHO PIN SẠC Zn-ion

## HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF LAYERED $\text{MoS}_2$ AND EVALUATION OF ELECTROCHEMICAL PERFORMANCES AS CATHODE MATERIAL FOR RECHARGEABLE Zn-ion BATTERIES

Nguyễn Bá Kiên, Nguyễn Hữu Lập Trường, Lưu Đức Bình, Võ Trần Anh,  
Nguyễn Thị Thu Trang, Lê Quốc Huy\*

*Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam<sup>1</sup>*

\*Tác giả liên hệ / Corresponding author: lqhuy@dut.udn.vn

(Nhận bài / Received: 27/6/2023; Sửa bài / Revised: 23/8/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 25/8/2023)

**Tóm tắt** - Pin sạc Zn-ion (ZIBs) gần đây thu hút được nhiều nghiên cứu do tính an toàn, thân thiện môi trường và chi phí thấp. Trong đó,  $\text{MoS}_2$  với cấu trúc lớp là ứng cử viên tiềm năng làm vật liệu cathode. Nghiên cứu này trình bày kết quả tổng hợp vật liệu  $\text{MoS}_2$  bằng phương pháp thủy nhiệt và đánh giá các đặc tính điện hoá của nó khi làm cathode cho pin Zn-ion. Bằng cách thay đổi nhiệt độ tổng hợp từ 160°C đến 200°C có thể thay đổi cấu trúc của vật liệu, chứng minh qua các kết quả đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ Raman (RAMAN) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Các mẫu vật liệu  $\text{MoS}_2$  tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau khi dùng làm cathode của pin Zn-ion đều đạt dung lượng riêng tương đối cao từ 125-160 mAh/g ở mật độ dòng điện sạc/xả 100 mA/g.  $\text{MoS}_2$  tổng hợp ở nhiệt độ 180°C có tính ổn định và hiệu suất coulombic ban đầu tốt nhất, còn ở nhiệt độ thấp nhất 160°C lại kém ổn định và có hiệu suất coulombic giảm mạnh sau 38 chu kỳ sạc/xả.

**Từ khóa** - Pin sạc Zn-ion (ZIBs);  $\text{MoS}_2$ ; vật liệu cathode; phương pháp thủy nhiệt

### 1. Đặt vấn đề

Các công nghệ lưu trữ năng lượng quy mô trên lưới là rất quan trọng để lưu trữ các nguồn năng lượng tái tạo nhưng có tính gián đoạn, như năng lượng mặt trời, gió [1], [2]. Trong nhiều năm qua, pin lithium-ion (LIBs) đã là nguồn cung cấp năng lượng chính cho các thiết bị điện tử, và cả xe điện nhờ mật độ năng lượng cao [3]. Tuy nhiên, giá thành cao và tính dễ cháy do sử dụng các chất điện ly gốc hữu cơ đã cản trở đáng kể ứng dụng của chúng trong lưu trữ lưới cố định [4]. Về mặt này, pin sạc sử dụng chất điện ly gốc nước giá rẻ ngày càng được chú ý do có độ dẫn ion cao (lên tới  $1\text{ S cm}^{-1}$  so với  $1\text{--}10\text{ mS cm}^{-1}$  của chất điện ly gốc hữu cơ), và tính an toàn [5]. Trong số đó, pin sạc Zn-ion (ZIBs) được coi là một trong những ứng viên tiềm năng vì Zn kim loại có các ưu điểm về sự phong phú trong tự nhiên, mật độ năng lượng cao ( $5851\text{ mAh cm}^{-3}$ ), thế oxy hóa khử thấp ( $-0,76\text{ V}$  so với điện cực chuẩn hydro), và ít gây ô nhiễm [6], [7]. Tuy nhiên, động học xen kẽ chậm của  $\text{Zn}^{2+}$  làm cho việc tìm kiếm vật liệu làm cathode phù hợp là một thách thức đáng kể. Cho đến nay, nhiều vật liệu có cấu trúc đường hầm và vật liệu có cấu trúc lớp đã được phát triển làm vật liệu cathode tiềm năng cho ZIBs, bao gồm các

**Abstract** - Rechargeable Zn-ion batteries (ZIBs) have recently attracted interest because of their safety, eco-friendliness, and low cost. However, the lack of suitable cathode materials hinders their practical application. Layered  $\text{MoS}_2$  shows potential as a cathode. Herein, we report the synthesis of  $\text{MoS}_2$  materials by a simple hydrothermal method and evaluate the electrochemical properties as cathode materials for Zn-ion batteries. By tuning the synthesis temperature from 160-200°C, the structure of the material can be changed, which has been proven by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (RAMAN) and Scanning Electron Microscopy (SEM). We found that samples of  $\text{MoS}_2$  materials synthesized at different temperatures all achieved relatively high specific capacities from 125-160 mAh/g with a charge/discharge current density of 100 mA/g. While  $\text{MoS}_2$  synthesized at 180°C showed better stability and initial coulombic performance,  $\text{MoS}_2$  synthesized at the temperature of 160°C is less stable and the coulombic performance significantly fluctuates after 38 charge-discharge cycles.

**Key words** - Rechargeable Zn-ion batteries (ZIBs);  $\text{MoS}_2$ ; cathode materials; hydrothermal method

hợp chất gốc vanadi (V) [8], [9], oxit gốc mangan (Mn) [10], [11], và vật liệu dựa trên cơ sở các dichalcogen của kim loại chuyển tiếp [12].  $\text{MoS}_2$  có cấu trúc lớp độc đáo, giữa các lớp được liên kết bởi lực van der Waals yếu với khoảng cách giữa các lớp là 6,2 Å khiến nó trở thành vật liệu lý tưởng để chèn các cation kim loại (ví dụ  $\text{Zn}^{2+}$  có bán kính 0,74 Å). Đối với các ion  $\text{Zn}^{2+}$  ngâm nước (có bán kính 4,3 Å) trong dung dịch điện ly cần phải vượt qua rào cản năng lượng phân hủy cao khi chèn vào giữa các lớp của  $\text{MoS}_2$  [13]. Đáng chú ý hơn,  $\text{Zn}^{2+}$  chịu tương tác tĩnh điện mạnh với khung vật liệu, làm chậm quá trình động học xen kẽ. Để giải quyết nhược điểm này, một số hướng nghiên cứu nhằm thay đổi tính chất cấu trúc của vật liệu đã được đề xuất để nâng cao hiệu suất điện hóa của  $\text{MoS}_2$ , chẳng hạn như kỹ thuật tạo sai lệch [13, 14], kỹ thuật mở rộng khoảng cách lớp [15], và tạo pha [16]. Các sai lệch ở đây bao gồm tạo ra các vật liệu  $\text{MoS}_2$  chứa các lỗ trống của lưu huỳnh hoặc thêm vào các nguyên tử tạp chất (ví dụ như Ni, W, Zn, O...) vào cấu trúc của  $\text{MoS}_2$ . Chẳng hạn, Liang và các đồng nghiệp đã chuẩn bị vật liệu  $\text{MoS}_2$  có chứa các lỗ trống của lưu huỳnh làm tăng rõ rệt tính thuận/ngịch và dung lượng riêng khi sạc/xả là 128 mAh/g ở 100 mA/g

<sup>1</sup> The University of Danang – University of Science and Technology, Danang, Vietnam (Nguyen Ba Kien, Nguyen Huu Lap Truong, Luu Duc Binh, Vo Tran Anh, Nguyen Thi Thu Trang, Le Quoc Huy)

[13]. Ở một nghiên cứu khác, Li và các cộng sự đã chứng minh rằng, hiệu suất sạc/xả theo chu kỳ có thể được cải thiện bằng cách mở rộng khoảng cách giữa các lớp [15]. Gần đây nhất, người ta đã chứng minh là các phân tử nước chèn vào cấu trúc tinh thể dạng lớp, đóng vai trò như những cột chống (pillars), có thể có tác dụng có lợi đối với việc lưu trữ ion kẽm đồng thời làm ổn định cấu trúc ở các vật liệu làm cathode  $V_2O_5$  và  $MnO_2$  và cả  $MoS_2$  [10-13]. Từ những phân tích này có thể thấy, thay đổi cấu trúc của vật liệu trên cơ sở  $MoS_2$  bằng các phương pháp tổng hợp đơn giản có thể là một chiến lược hợp lý để từng bước cải thiện hiệu suất sạc-xả của vật liệu này. Vật liệu  $MoS_2$  có thể được tổng hợp từ nhiều phương pháp khác nhau. Ví dụ như phương pháp lắng đọng hơi hoá học (CVD). Nhược điểm của phương pháp này là phải sử dụng hệ thống thí nghiệm phức tạp hơn, nhiệt độ phản ứng cao hơn, và trong nhiều trường hợp phải sử dụng một số khí nguy hiểm như  $H_2S$ ,  $H_2$ . Ngoài ra, phương pháp này còn thu được ít vật liệu hơn. Ngược lại phương pháp thủy nhiệt được ứng dụng rộng rãi trong tổng hợp vật liệu  $MoS_2$ . Ưu điểm của phương pháp thủy nhiệt là: i) Nhiệt độ tổng hợp là trung bình (thường là từ 140-200°C) và có nhiều lựa chọn cho các tiền chất của Mo và S; ii) Hình thái, kích thước, pha, các sai lệch trong cấu trúc vật liệu  $MoS_2$  có thể thay đổi được bằng cách thay đổi các tiền chất sử dụng, nhiệt độ tổng hợp...; iii) Thu được nhiều vật liệu hơn và dễ mở rộng quy mô tổng hợp hơn. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tổng hợp vật liệu  $MoS_2$  ở các nhiệt độ tổng hợp khác nhau bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, để áp dụng ở qui mô lớn và đánh giá các tính chất điện hóa của chúng khi ứng dụng làm vật liệu cathode cho pin sạc Zn-ion.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất

$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$  ( $\geq 99,3\%$ , LOBA Chemie, Ấn Độ); Thiourea ( $\geq 99\%$ , Xilong, Trung Quốc);  $Zn(CF_3SO_3)_2$  ( $\geq 98\%$ , Macklin, Trung Quốc); muội than (Super-P) (Beyond batteries, Singapore); N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) ( $\geq 99\%$ , Thermo Scientific); Polyvinylidene difluoride (PVDF) ( $\geq 99\%$ , Thermo Scientific); Màng chắn sợi thủy tinh (GF/D, Whatman); tấm Zn thương mại ( $\geq 99,9\%$ , dày 100  $\mu m$ , Zhengzhou TCH Instrument, Trung Quốc); tấm dẫn điện cacbon ( $\geq 98,5\%$ , dày 50  $\mu m$ , Zhengzhou TCH Instrument, Trung Quốc). Tất cả các hoá chất sử dụng đều là hoá chất phân tích.

### 2.2. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu  $MoS_2$  được tổng hợp dựa trên tài liệu [16] với một số thay đổi. Đầu tiên, 1 mmol  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$  và 30 mmol  $SC(NH_2)_2$  được thêm vào 35 mL nước D.I (Deionized Water - nước khử ion), và được trộn đều bằng phương pháp siêu âm trong 45 phút. Dung dịch trong suốt sau khi trộn được chuyển vào lò thủy nhiệt (autoclave) bằng thép không gỉ lót khuôn Teflon thể tích 100 mL. Lò thủy nhiệt được giữ ở nhiệt độ ở 180°C trong 18h trong tủ sấy. Sau khi lấy ra và để nguội tự nhiên, bột màu đen được lọc và rửa nhiều lần bằng nước D.I và ethanol tuyệt đối, sau đó sấy khô ở 60°C trong 12h, mẫu được ký hiệu là  $MoS_2$ -180. Quy trình chuẩn bị của các mẫu  $MoS_2$ -160 và  $MoS_2$ -200 tương tự như mẫu  $MoS_2$ -180 ở trên, với các

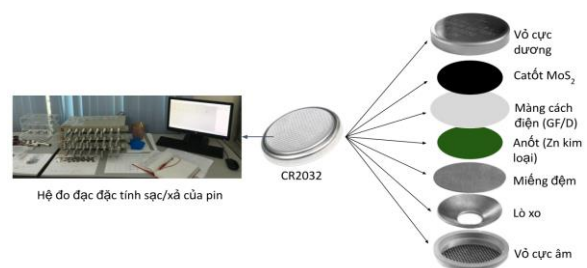
nhiệt độ phản ứng khác nhau là 160°C và 200°C. Tất cả các tiền chất sử dụng đều đạt chuẩn phân tích và được sử dụng trực tiếp.

### 2.3. Phân tích tính chất vật liệu

Hình thái của các vật liệu được phân tích sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM, JSM-IT200, JEOL, Nhật Bản). Thành phần các nguyên tố được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, sử dụng bức xạ của Cu K- $\alpha$  có bước sóng  $\lambda$  xấp xỉ là 1,54 Å (XRD, Bruker D8 Advance, Đức). Các đặc tính dao động đặc trưng (vibrational mode) của vật liệu được xác định bởi hệ Raman (LabRaman, Horiba Scientific) với bước sóng xấp xỉ  $\lambda=532$  nm.

### 2.4. Đo đạc các đặc tính điện hoá

Điện cực dương (cathode) được chuẩn bị bằng cách trộn hỗn hợp bột rắn gồm vật liệu  $MoS_2$  đã tổng hợp với chất dẫn điện là muội than (Super-P) và chất kết dính PVDF (Polyvinylidene difluoride) theo tỷ lệ khối lượng là 6:3:1. Sau đó, một lượng dung môi NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone) được thêm vào hỗn hợp bột rắn trên với tỉ lệ 3  $\mu L/1$  mg và được trộn đều trong cối đá mã não trong 30 phút cho đến khi thu được hỗn hợp đồng nhất. Tiếp theo hỗn hợp đồng nhất này được trải đều trên các tấm dẫn điện carbon và sấy khô trong lò chân không ở 80°C trong 10 giờ. Cuối cùng, điện cực carbon được cắt thành tấm điện cực có đường kính 12 mm với khối lượng vật liệu hoạt tính từ 1–2  $mg/cm^2$ . Lá kẽm thương mại (độ tinh khiết  $> 99\%$ ) được cắt thành các điện cực âm (anode) với đường kính 12 mm. Dung dịch 3M  $Zn(CF_3SO_3)_2$  được sử dụng làm chất điện ly, và màng lọc sợi thủy tinh (Whatman GF/D) được sử dụng làm màng phân cách. Để đánh giá các đặc tính điện hóa, các thành phần nêu ở trên được lắp thành pin đầy đủ (full cell) vào vỏ khuôn pin dạng pin cúc áo (coin cell) loại CR2032 (đường kính 20 mm, chiều dày 3,2 mm) và ép bằng máy thủy lực (với áp suất 85  $kg/cm^2$ ). Quá trình lắp pin được tiến hành trong môi trường không khí. Quá trình sạc (charge)/xả (discharge) của pin ở dòng điện không đổi được thực hiện bởi máy LAND CT2001 (battery cycler, Landt Instruments) cho kết quả là đường cong điện áp (V) theo dung lượng (mAh). Dung lượng riêng (mAh/g) của vật liệu hoạt tính làm điện cực dương được xác định từ dung lượng đo được (mAh) và khối lượng của vật liệu hoạt tính trên điện cực dương - đo bằng cân phân tích (OHAUS, có độ chính xác đến 0,1 mg). Tất cả các phép đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng (Mô hình pin CR2032, và đo đạc được minh họa tại Hình 1).

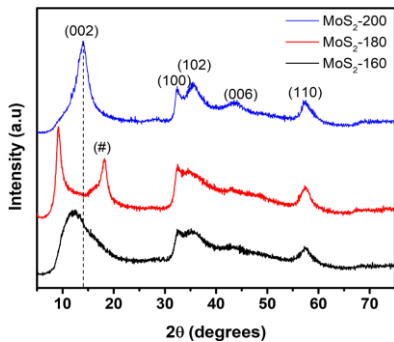


**Hình 1.** Quy trình lắp pin CR2032 và đo đạc các đặc tính sạc/xả của pin

**3. Kết quả và thảo luận**

Cấu trúc tinh thể của vật liệu MoS<sub>2</sub> tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Hình 2 cho thấy, các phổ nhiễu xạ tia X đặc trưng của MoS<sub>2</sub>-160; MoS<sub>2</sub>-180; và MoS<sub>2</sub>-200. Các đỉnh nhiễu xạ ứng với góc nhiễu xạ khoảng 32,6°, 35,5° và 57,5° có thể gán cho các mặt phẳng (100), (102), (110), phù hợp tốt với cấu trúc tinh thể của 2H-MoS<sub>2</sub> (JCPDS 37-1492) [15]. MoS<sub>2</sub>-160 có đỉnh nhiễu xạ ở mặt phẳng (002) với khoảng cách d giữa các lớp ở mặt phẳng (002) là 14°. Điều này cho thấy, khoảng cách d giữa các lớp (được xác định bởi định luật Bragg:  $n\lambda=2.d.\sin\theta$ ) của vật liệu MoS<sub>2</sub>-160 (có d= 0,70 nm) rõ ràng là mở rộng hơn nhiều so với vật liệu MoS<sub>2</sub>-200 (có d= 0,63 nm). Thú vị hơn, vật liệu MoS<sub>2</sub>-180 có đỉnh nhiễu xạ dịch chuyển nhiều nhất về phía trái, khoảng 9,3° (ứng với d= 0,97 nm). Hơn nữa, xuất hiện đỉnh nhiễu xạ mới (đánh dấu là #), khoảng 18,3° (d= 0,48 nm). Điều này có thể gợi ý rằng ở nhiệt độ tổng hợp 180°C có xảy ra sự mở rộng nhiều nhất khoảng cách lớp trong cấu trúc lớp của MoS<sub>2</sub>, có thể là do quá trình chen các phân tử nước [13] hoặc chen các ion khác [17] vào cấu trúc lớp của MoS<sub>2</sub>. Như vậy, so với các kết quả của tài liệu [16], khi giảm thời gian tổng hợp xuống còn 18h khoảng cách giữa các lớp MoS<sub>2</sub> được mở rộng rất nhiều (d= 0,97 nm so với 0,68 nm). Đỉnh nhiễu xạ của các mặt phẳng tinh thể của vật liệu tại nhiệt độ tổng hợp 160°C có độ rộng (FWHM – Full Width at Half Maximum) lớn nhất, chứng tỏ độ kết tinh của vật liệu này là thấp nhất. Các mẫu vật liệu tổng hợp ở 180°C và 200°C cũng có độ rộng của các đỉnh nhiễu xạ khá lớn cho thấy độ kết tinh không cao của các mẫu vật liệu đã được tổng hợp.

Như vậy, nhiệt độ và thời gian phản ứng ảnh hưởng trực tiếp đến khoảng cách lớp của vật liệu MoS<sub>2</sub>. Trong nghiên cứu này nhóm tác giả đã chứng minh rằng bằng cách giảm thời gian phản ứng, có thể thu được vật liệu MoS<sub>2</sub> có cấu trúc lớp mở rộng lớn hơn (Bảng 1). Theo báo cáo ở tài liệu [18] thì ở nhiệt độ 180-220°C đỉnh nhiễu xạ ứng với mặt (002) không dịch chuyển nhiều, đồng nghĩa với khoảng cách giữa các lớp cũng sẽ không khác nhau nhiều. Các kết quả này cho thấy phương pháp tổng hợp vật liệu của nhóm tác giả có thể mở rộng hơn được cấu trúc lớp.



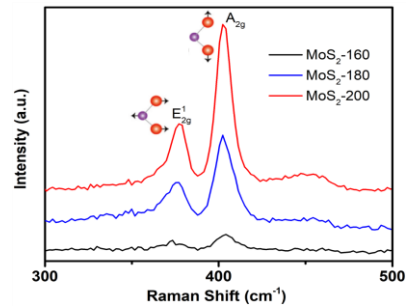
**Hình 2.** Các phổ XRD của vật liệu MoS<sub>2</sub> tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau

Quang phổ tán xạ Raman được sử dụng để làm rõ hơn cấu trúc của các vật mẫu vật liệu tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau. Như quan sát ở Hình 3, cả ba mẫu đều xuất hiện hai đỉnh đặc trưng ở khoảng 378 và 404 cm<sup>-1</sup>, tương ứng với các phương thức dao động ở trên cùng một mặt phẳng E<sub>2g</sub>,

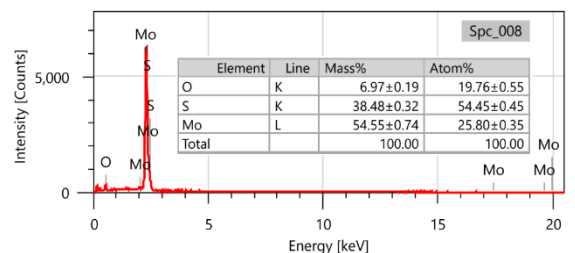
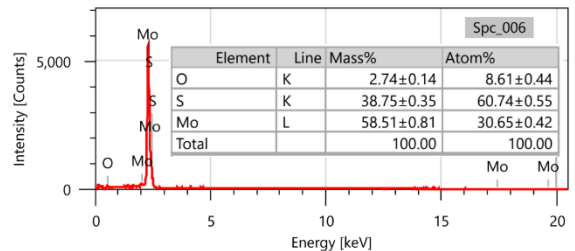
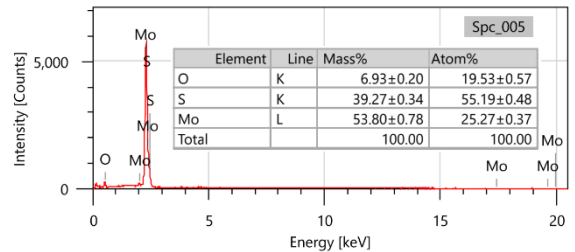
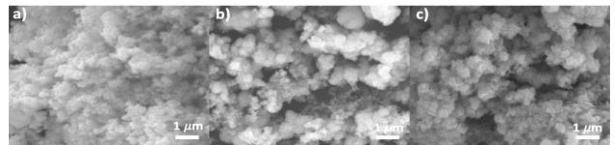
và ngoài mặt phẳng A<sub>2g</sub> của cấu trúc lục giác 2H-MoS<sub>2</sub> [16]. Cường độ của các đỉnh đặc trưng này tăng dần khi nhiệt độ tổng hợp tăng (Hình 3), chứng tỏ độ kết tinh tăng.

**Bảng 1.** So sánh khoảng cách giữa các lớp của bề mặt phản xạ (002) của vật liệu được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau và thời gian khác nhau

Nhiệt độ tổng hợp (°C)	Thời gian tổng hợp (h)	Khoảng cách lớp của bề mặt phản xạ (002), (nm)	Tài liệu
160	24	~0,68	[16]
160	18	0,72	Nghiên cứu này
180	24	< 0,68	[16]
180	18	0,97	Nghiên cứu này
200	24	< 0,68	[16]
200	18	0,63	Nghiên cứu này



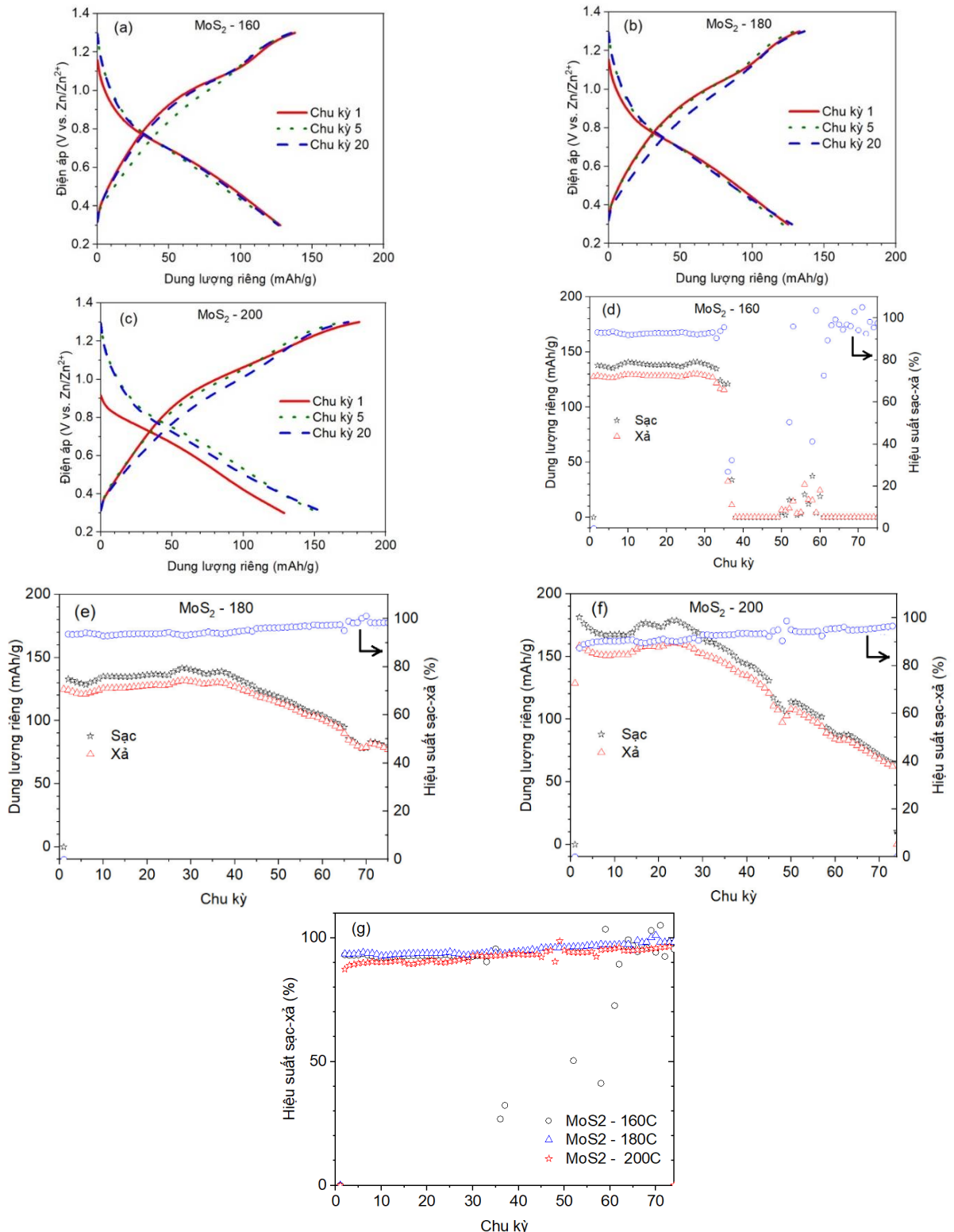
**Hình 3.** Quang phổ tán xạ Raman của các mẫu vật liệu MoS<sub>2</sub>



**Hình 4.** Hình ảnh SEM và EDX của a, e) MoS<sub>2</sub>-160; b, f) MoS<sub>2</sub>-180; c, g) MoS<sub>2</sub>-200

Hình thái cấu trúc của các mẫu vật liệu  $\text{MoS}_2$  tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Như được hiển thị trong Hình 4a, b, c, ảnh SEM của cả ba mẫu  $\text{MoS}_2$  được tổng hợp có hình thái giống như những bông hoa. Hình thái cấu trúc này có thể thuận lợi cho khả năng tiếp xúc của vật liệu cathode với dung dịch điện ly. Hình ảnh SEM cho thấy, khá rõ dạng

bông hoa điển hình (flower-like) của các mẫu  $\text{MoS}_2$  tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt phù hợp với các kết quả đã công bố [14-16]. Hơn nữa, bằng cách sử dụng kỹ thuật phổ tán xạ năng lượng tia X, có thể xác định rõ sự tồn tại của 2 nguyên tố chính là Mo, S, và đồng thời tỷ lệ nguyên tử  $\text{Mo:S} \approx 1:2$  cho cả ba mẫu (Hình 4e, f, g).



**Hình 5.** Các đường cong sạc/xả tại 100 mA/g của a)  $\text{MoS}_2$ -160; b)  $\text{MoS}_2$ -180; và c)  $\text{MoS}_2$ -200. Hiệu suất sạc/xả tại 100 mA/g của d)  $\text{MoS}_2$ -160; e)  $\text{MoS}_2$ -180; và f)  $\text{MoS}_2$ -200; và g) so sánh 3 mẫu vật liệu

Các vật liệu được tổng hợp ở trên được ứng dụng làm cathode cho pin sạc Zn-ion để đánh giá các đặc tính điện hóa. Hình 5 a-c biểu diễn các đường cong sạc/xả của ba mẫu vật liệu ở mật độ dòng điện là 100 mA/g, và cửa sổ điện thế là 0,3-1,3 V (vs.  $Zn^{2+}/Zn$ ). Dung lượng riêng của ba mẫu vật liệu tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau là trong khoảng 125-160 mAh/g, và không thể hiện rõ đoạn ngang trên các đường cong sạc xả. Khoảng giá trị dung lượng riêng thu được tương đương với các giá trị đã được công bố đối với vật liệu  $MoS_2$  ứng dụng làm cathode cho pin sạc Zn-ion [15], [16]. Vật liệu trong nghiên cứu này có dung lượng riêng cao hơn so với vật liệu  $MoS_2$  có chứa nhiều sai lệch [14] và tương đương với dung lượng của vật liệu vừa có khoảng cách lớp mở rộng và chứa sai lệch 1T- $MoS_2$  [18]. Trong khi  $MoS_2$  tổng hợp ở 180°C cho thấy, tính ổn định và hiệu suất coulombic ban đầu tốt nhất (Hình 5e, Bảng 2), mẫu vật liệu tổng hợp ở nhiệt độ thấp nhất  $MoS_2$ -160 kém ổn định - với hiệu suất coulombic biến động đáng kể và dung lượng riêng giảm về gần bằng 0 sau khoảng 38 vòng sạc/xả ở 100 mA/g - cho thấy pin đã bị mất khả năng sạc-xả (Hình 5d, Bảng 2). Điều này có thể là do cấu trúc lớp mở rộng  $MoS_2$  ở nhiệt độ tổng hợp 160°C kém ổn định và bị sập trong quá trình sạc/xả. Ngược lại, có thể giải thích tính ổn định và hiệu suất coulombic tốt nhất của  $MoS_2$ -180 là nhờ mẫu  $MoS_2$ -180 ngoài việc có cấu trúc lớp mở rộng còn có thể là do quá trình chèn các phân tử nước hoặc chèn các ion khác vào cấu trúc lớp của  $MoS_2$  làm cho cấu trúc lớp này ổn định hơn [13, 17]. Điều này cần được làm rõ hơn trong các nghiên cứu tiếp theo. Vật liệu  $MoS_2$ -200 mặc dù có độ kết tinh tốt nhất nhưng có khoảng cách lớp không mở rộng như mẫu  $MoS_2$ -180 lại cho thấy tính ổn định và hiệu suất coulombic ở mức trung bình (Hình 5f, Bảng 2). Các kết quả trên cho thấy ở khoảng nhiệt độ tổng hợp từ 160°C đến 200°C của nghiên cứu ban đầu này, dung lượng của vật liệu  $MoS_2$  đạt được mức tương đương với các kết quả đã được công bố và đạt giá trị cao nhất ở nhiệt độ tổng hợp 200°C, hiệu suất sạc-xả tốt nhất ở nhiệt độ tổng hợp trung bình 180°C ứng với khoảng cách lớp được mở rộng nhất. Các kết quả này gợi ý rằng cần kết hợp giữa độ kết tinh tốt, cấu trúc lớp được mở rộng và độ ổn định của cấu trúc lớp này của vật liệu  $MoS_2$  nhằm tăng hiệu suất sạc-xả của pin.

**Bảng 2.** So sánh dung lượng riêng của các loại vật liệu tổng hợp ở nhiệt độ khác nhau sau cùng 1 số chu kỳ sạc/xả

Nhiệt độ tổng hợp (°C)	Dung lượng riêng ở chu kỳ thứ N (mAh/g)					
	N=1	N=10	N=20	N=30	N=50	N=75
160	130	130	128	128	7	0
180	125	125	128	131	114	77
200	160	151	157	152	108	62

#### 4. Kết luận

Tóm lại, nhóm tác giả đã tổng hợp thành công các vật liệu  $MoS_2$  ở các nhiệt độ khác nhau từ 160-200°C và nghiên cứu các đặc tính điện hóa của chúng để làm vật liệu cathode cho pin sạc Zn-ion sử dụng chất điện ly gốc nước. Tất cả các vật liệu được chuẩn bị đều có dung lượng riêng cao nhưng thể hiện sự thay đổi đáng kể về độ ổn định và hiệu

suất coulombic giữa các vật liệu tổng hợp ở nhiệt độ phản ứng khác nhau. Các nghiên cứu có hệ thống hơn nữa sẽ cần được tiến hành để cải thiện hiệu suất của vật liệu có cấu trúc lớp tiềm năng này.

**Lời cảm ơn:** Bài báo này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng với đề tài có mã số T2022-02-11.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Chu and A. Majumdar, "Opportunities and challenges for a sustainable energy future", *Nature*, vol. 488, pp. 294-303, 2012.
- [2] M. Armand and J.-M. Tarascon, "Building better batteries", *Nature*, vol. 451, pp. 652-657, 2008.
- [3] J.B. Goodenough and Y. Kim, "Challenges for Rechargeable Li Batteries", *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 587-603, 2010.
- [4] D. Kundu, B.D. Adams, V. Duffort, S.H. Vajargah, and L.F. Nazar, "A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode", *Nat. Energy*, vol. 1, p. 16119, 2016.
- [5] Z. Liu, Y. Huang, Y. Huang, Q. Yang, X. Li, Z. Huang, and C. Zhi, "Voltage issue of aqueous rechargeable metal-ion batteries", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, pp. 180-232, 2020.
- [6] M. Song, H. Tan, D. Chao, and H.J. Fan, "Recent Advances in Zn-Ion Batteries", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 41, p. 1802564, 2018.
- [7] Y.-P. Deng, R. Liang, G. Jiang, Y. Jiang, A. Yu, and Z. Chen, "The Current State of Aqueous Zn-Based Rechargeable Batteries", *ACS Energy Lett.*, vol. 5, pp. 1665-1675, 2020.
- [8] C. Xia, J. Guo, P. Li, X. Zhang, and H.N. Alshareef, "Highly Stable Aqueous Zinc-Ion Storage Using a Layered Calcium Vanadium Oxide Bronze Cathode", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 57, pp. 3943-3948, 2018.
- [9] P. Hu *et al.*, "Highly Durable  $NaVO_2 \cdot 1.63H_2O$  Nanowire Cathode for Aqueous Zinc-Ion Battery", *Nano Lett.*, vol. 18, pp. 1758-1763, 2018.
- [10] N. Zhang, Y. R. Ji, J. C. Wang, P. F. Wang, Y. R. Zhu, and T. F. Yi, "Understanding of the charge storage mechanism of  $MnO_2$ -based aqueous zinc-ion batteries: Reaction processes and regulation strategies", *J. Energy Chem.*, vol. 82, pp. 423-463, 2023.
- [11] J. Wang, J.-G. Wang, H. Liu, Z. You, C. Wei, and F. Kang, "Electrochemical activation of commercial  $MnO$  micro-sized particles for high-performance aqueous zinc-ion batteries", *J. Power Sources*, vol. 438, p. 226951, 2019.
- [12] J. Huang, J. Zeng, K. Zhu, R. Zhang, and J. Liu, "High-Performance Aqueous Zinc-Manganese Battery with Reversible  $Mn^{2+}/Mn^{4+}$  Double Redox Achieved by Carbon Coated  $MnOx$  Nanoparticles", *Nano-Micro Lett.*, vol. 12, no. 110, 2020.
- [13] H. Liang *et al.*, "Aqueous Zinc-Ion Storage in  $MoS_2$  by Tuning the Intercalation Energy", *Nano Lett.*, vol. 19, pp. 3199-3206, 2019.
- [14] W. Xu, C. Sun, K. Zhao, X. Cheng, S. Rawal, Y. Xu, and Y. Wang, "Defect engineering activating (Boosting) zinc storage capacity of  $MoS_2$ ", *Energy Storage Mater.*, vol. 16, pp. 527-534, 2019.
- [15] H. Li *et al.*, " $MoS_2$  nanosheets with expanded interlayer spacing for rechargeable aqueous Zn-ion batteries", *Energy Storage Mater.*, vol. 19, pp. 94-101, 2018.
- [16] J. Liu *et al.*, "Boosting aqueous zinc-ion storage in  $MoS_2$  via controllable phase", *Chem. Eng. J.*, vol. 389, p. 124405, 2020.
- [17] Q. Liu, X. Li, Q. He, A. Khalil, D. Liu, T. Xiang, X. Wu, and L. Song, "Gram-Scale Aqueous Synthesis of Stable Few-Layered 1T- $MoS_2$ : Applications for Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution", *Small*, vol. 11, no. 41, pp. 5556-5564, 2015.
- [18] C. Cai, Z. Tao, Y. Zhu, Y. Tan, A. Wang, H. Zhou, and Y. Yang, "A nano interlayer spacing and rich defect 1T- $MoS_2$  as cathode for superior performance aqueous zinc-ion batteries", *Nanoscale Advances*, vol. 3, no. 13, pp. 3780-3787, 2021.