

سنتز هیبرید نانوگل های MoS_2 و گرافن کاهش یافته توسط امواج مایکروویو به عنوان

کاتالیست مؤثر در واکنش گاز هیدروژن

الله یار^۱، سهیل^۱؛ طاهری، میلاد^۲؛ موهبت، رضیه^۲

^۱گروه فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

^۲گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد

چکیده

در این مقاله، یک ساختار هیبرید از نانوگل های MoS_2 (NFs) بر روی گرافن کاهش یافته (RGO) سنتز شده است به عنوان یک کاتالیست HER سازگار با محیط، که یک روش کارآمد برای تولید انبوه نیز می باشد. نانوگل های کوچک MoS_2 با قطری حدود ۱۹۰ نانومتر و فراوانی از لبه های در معرض دید از طریق روش هیدروترمال تهیه شده است و متعاقباً روی RGO که توسط روش مایکروویو سنتز شده، حمایت می شود. نتایج نشان می دهد نانوگل های MoS_2 بر روی GO که به خوبی کاهش یافته است به طور یکنواخت توزیع یافته و ویژگی های برجسته ساختار اصلی به طور کامل حفظ شده است. تست های الکتروشیمیایی نشان می دهد که ساختار هیبریدی تهیه شده، فعالیت بسیار عالی از HER را با شیب Tafel ۸۰ میلی ولت بر دهه (۱۰ چرخه) و یک اضافه ولتاژ کم ۱۷۰ میلی ولتی به نمایش گذاشته است.

synthesis of MoS_2 Nanoflowers and Reduced Graphene Oxide Hybrids by Microwave irradiation as highly efficient hydrogen evolution reaction catalysts

Allahyar, Soheil¹; Taheri, Milad²; Mohebat, Razieh²

¹ Department of Physics, University of Damghan, Damghan

² Department of Chemistry, Islamic Azad University, Yazd Branch, Yazd

Abstract

In this paper, a hybrid material of MoS_2 nanoflowers (NFs) on reduced graphene oxide (RGO) was synthesized as a HER catalyst via an environmentally friendly, efficient approach that is also suitable for mass production. Small-sized MoS_2 NFs with a diameter of ca. 190 nm and an abundance of exposed edges were prepared by a hydrothermal method and were subsequently supported on RGO by microwave assisted synthesis. The results show that MoS_2 NFs were distributed uniformly on the remarkably reduced GO and preserved the outstanding original structural features perfectly. Electrochemical tests show that the as-prepared hybrid material exhibited excellent HER activity, with a small Tafel slope of 80 mV/decade and a low overpotential of 170 mV.

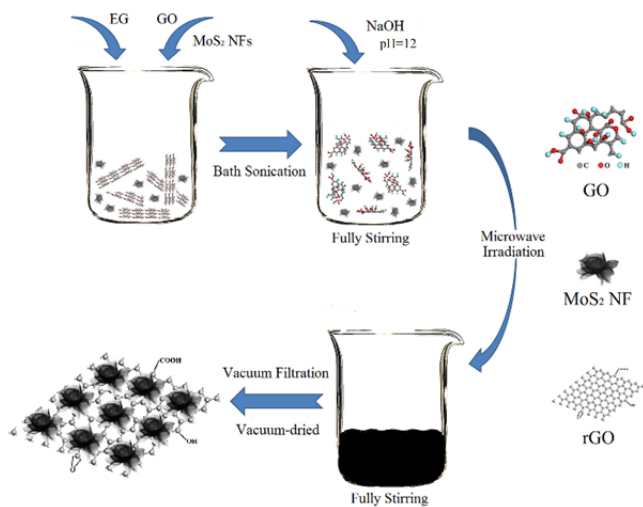
PACS No. 81

مقدمه

عمده ای از تحقیقات الکتروشیمیایی را به خود معطوف داشته، بسیار حائز اهمیت می باشد. هیدروژن موجود در طبیعت به فرم ترکیبی است و باید با استفاده از روش های مختلف گاز هیدروژن آزادسازی گردد. در حال حاضر از بهترین کاتالیست ها برای انجام واکنش آزادسازی گاز هیدروژن (HER)، پلاتین و یا آلیاژهایی از پلاتین می باشد، ولی اغلب محدودیت در فراهم ساختن پلاتین (از جمله گرانی قیمت بودن آن)، محدودیت هایی در کاربرد آن ایجاد

هیدروژن فراوان ترین عنصر موجود در طبیعت است و به دلیل داشتن ویژگی هایی چون تجدیدپذیری، قابلیت ذخیره شدن، امکان حمل و نقل و نیز غیرآلاینده بودن، جایگزین مناسبی برای سوخت های فسیلی که زوال پذیر و مخرب زیست محیط می باشند، محسوب می شود. کاربرد هیدروژن در پیل های سوختی که بخش

پرتوهای مایکروویو با توان ۹۰۰ وات، با زمان پرتودهی ۳۰ ثانیه قرار گرفت.



شکل ۱: فرآیند تشکیل هیبرید نانوجل های سولفید مولیبدن و اکسید گرافن کاهش یافته (MoS₂ NFs/RGO)

سپس محلول واکنش تا دمای محیط خنک، فیلتر و رسوب در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

نتایج و بحث

ویژگی های ساختاری

شکل ۲ مورفولوژی و جزییات اندازه نانوجل های MoS₂ خالص تهیه شده توسط روش هیدروترمال، هیبرید MoS₂/RGO تهیه شده به روش مایکروویو نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود ورقه های MoS₂ روی هم تجمع کرده و ساختار گل شکل با اندازه ۱۹۰ نانومتر تشکیل شده اند؛ که طبق تصویر فاصله ی لایه ها ۰/۶۳ نانومتر و ضخامت هر لایه (گلبزرگ) ۷/۰۴ نانومتر است. فاصله کم و نازکی لایه ها باعث شکستن شدن لایه ها در انرژیهای پایین و تشکیل ساختار گل شکل جدید و مستقل از ساختار اول می شود [۲]. بنابراین برای ساختار هیبریدی پراکندگی خوبی از نانوجل های MoS₂ بر روی RGO به عنوان یک پایه محکم بدست آمد. علاوه بر این توزیع سایز نانوجل ها بر روی RGO بسیار یکنواخت است و نشان می دهد امواج مایکروویو تاثیری بر اندازه نانوجل ها نداشته و فقط باعث تبدیل GO به RGO در حضور اتیلن گلیکول شده است که در آنالیزهای بعدی مشهود است.

می کند. بنابراین تحقیقات وسیعی به توسعه ی الکتروکاتالیست ها و افزایش فعالیت آنها و کاهش مقدار مصرفی پلاتین، اختصاص داده شده است [۱].

در این مقاله هیبریدهای MoS₂/RGO به روش ساده و ارزان مایکروویو سنتز شده اند و با تهیه الکتروود از آن فعالیت الکتروکاتالیستی خوبی را برای انجام فرآیند HER از خود نشان دادند. الکتروودهای ساخته شده پایداری نسبتاً خوبی در زمان کارکرد طولانی مدت در دمای اتاق از خود نشان دادند..

فعالیت تجربی

فرآیند آماده سازی اکسید گرافن کاهش یافته (RGO)

ابتدا از پودر گرافیت، گرافن به روش هامر اصلاح شده تهیه شد (GO).

فرآیند آماده سازی نانوجل های سولفید مولیبدن (MoS₂ NFs)

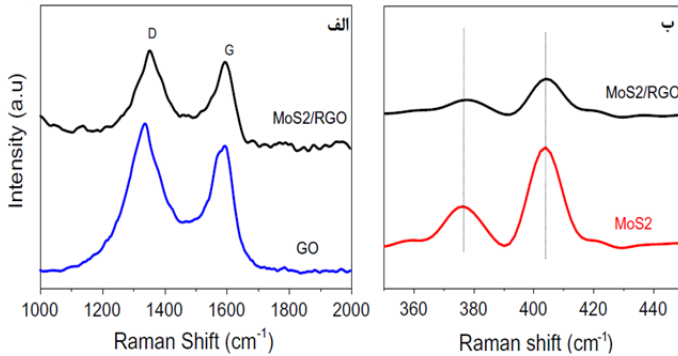
در یک بالن سه دهانه، ۱۰۰ میلی لیتر آب یونزدایی شده، افزوده شد و با یک سامانه گرمکن مجهز به تنظیم کننده گرما، همراه با همزن تا ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ده دقیقه گرما داده شد. سپس ۱۰ میلی مول (۲/۴ گرم) سدیم مولیبدات به آن افزوده و پس از انحلال کامل، ۲۰ میلی مول (۳/۴ گرم) سدیم سولفید حل شده در آب یونزدایی شده افزوده شده و واکنش به مدت سه ساعت ادامه یافت. مخلوط واکنش تا دمای ۶۵ درجه سانتی گراد سرد و با استفاده از کلریدریک اسید اسیدیته محلول کنترل شد (PH در گستره ۶ تا ۷/۵)، سپس مخلوط واکنش تا دمای محیط خنک، پودرهای جمع آوری شده توسط سانتریفیوژ با آب یونزدایی و اتانول شده شسته و در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد خشک شد.

فرآیند آماده سازی هیبرید نانوجل های سولفید مولیبدن و

اکسید گرافن کاهش یافته (MoS₂ NFs/RGO)

شکل ۱ فرآیند انجام واکنش را نشان می دهد. مقدار ۰/۰۲ گرم پودر اکسید گرافن و ۰/۰۳ گرم پودر نانوجل سولفید مولیبدن در ۷۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول (عامل کاهش) به مدت ۹۰ دقیقه سونیکیت شد. سپس محلول ۱ مولار NaOH به صورت قطره ای اضافه شد تا محلول به PH= ۱۲ رسید. محلول نهایی در معرض

همچنین در الگوی ساختار هیبرید جابه‌جایی قله‌ها به سمت چپ نیز دیده می‌شود، که می‌تواند به واکنش بین MoS_2 و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن روی گرافن نسبت داده شود.

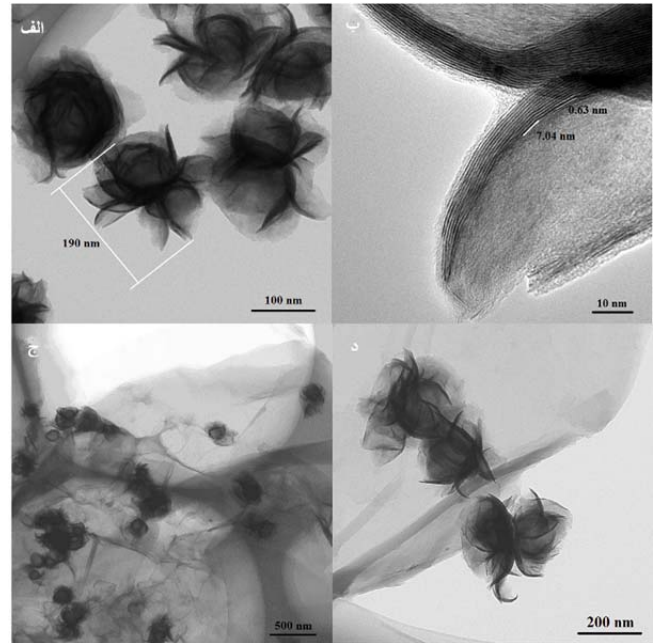


شکل ۴: نتایج رامان برای نمونه‌های MoS_2 خالص و هیبرید MoS_2/RGO

در طول فرایند مایکروویو؛ GO به RGO کاهش می‌یابد و بعضی از پیوندهای اکسیژنی در بین نانوبرگ‌های (لایه‌های) MoS_2 گنجانده شده‌اند. بنابراین انتظار می‌رود نانوهیبریدهای MoS_2/RGO دارای تراورد الکترون موثر متعلق به خواص گرافن و خاصیت فوتوالکتریک از نقش‌های مهم نانوگل‌های لایه لایه MoS_2 باشند.

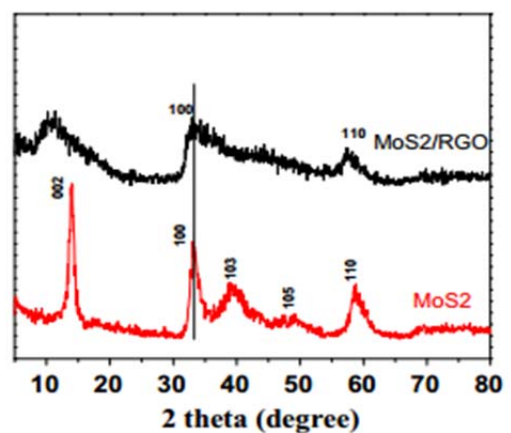
در شکل ۴ که GO ، MoS_2 خالص و ترکیب MoS_2/RGO به وسیله‌ی طیف‌سنجی رامان مشخصه‌یابی شده‌اند؛ قله‌های مشخصه‌ی MoS_2 و گرافن معلوم شده‌اند. همانطور که در شکل ۴-الف مشخص است، هم GO و هم MoS_2/RGO دو قله رامان غالب در 1349cm^{-1} و 1578cm^{-1} نمایش می‌دهند که به خوبی با باند-های D و G گرافن تطبیق دارند. مقدار نسبت شدت‌های I_D/I_G برای هیبرید MoS_2/RGO بسیار کوچکتر از همین نسبت برای GO است، که نشان از ترمیم شدن قسمت اندکی از پیوستگی نامنظم π در طول فرآیند هیبریداسیون دارد. طیف رامان شکل ۴-ب در محدوده‌ی پر اطلاعات 350cm^{-1} تا 450cm^{-1} ، برای قله‌های مشخصه‌ی MoS_2 مربوط می‌شود [۴].

دو قله‌ی غالب MoS_2 خالص در $376/7$ و $403/6\text{cm}^{-1}$ به ترتیب با E_{2g}^1 و A_{1g} ، مدهای ارتعاشی MoS_2 هگزاگونال مربوط می‌شوند [۴-۵].



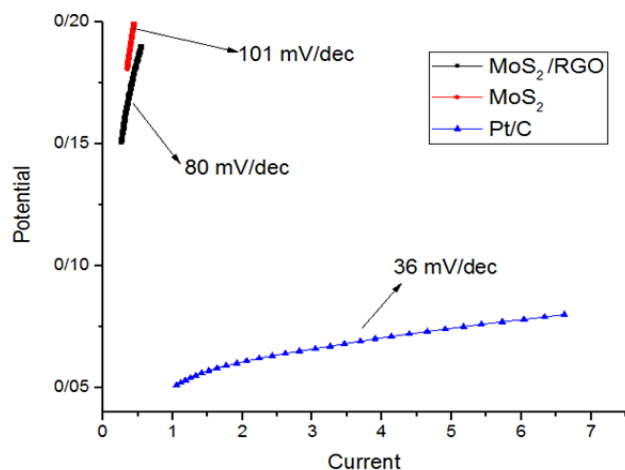
شکل ۵: تصاویر TEM: (الف) نانوگل‌های MoS_2 خالص. (ب) جزئیات لایه‌های MoS_2 خالص. (ج و د) هیبرید MoS_2/RGO

شکل ۳ الگوی XRD نمونه‌های MoS_2 خالص و هیبرید MoS_2/RGO را نشان می‌دهد. تمام قله‌های MoS_2 خالص با فاز بلوری هگزاگونال مطابق با کارت (JCPDS 37-14920) است. قله‌های متناظر با صفحه‌های (۰۰۲)، (۱۰۰) و (۱۰۳) نانوگل‌های MoS_2 ویژگی انباشتگی لایه‌ها را مشخص می‌کنند. نکته قابل توجه، کاهش شدید قله‌های مربوط به این صفحات در الگوی XRD مربوط به هیبرید MoS_2/RGO است. این تغییر به دلیل توقف انباشتگی بین لایه‌های مجاور MoS_2 در حضور لایه‌های گرافنی اتفاق افتاده است [۳].



شکل ۳: نتایج XRD برای نمونه‌های MoS_2 خالص و هیبرید MoS_2/RGO

در انجام واکنش آزادسازی گاز هیدروژن توسط MoS_2/RGO نسبت به آنهایی که به وسیله MoS_2 تولید شده‌اند بزرگتر هستند. بنابراین عملکرد کاتالیزوری MoS_2 در واکنش آزادسازی هیدروژن به‌طور موثری از طریق RGO (که به کمک مایکروویو هیبرید شده‌اند) بهبود یافته است.



شکل ۵ منحنی‌های تافل در فرآیند کاتالیزوری

نتیجه گیری

روش مایکروویو روشی موثر برای سنتز ساختار هیبریدی MoS_2/RGO است. فرآیند الکتروکاتالیستی MoS_2 توسط RGO برای آزادسازی هیدروژن بهبود یافته و جایگزین مناسبی برای فلز گران‌قیمت پلاتین است.

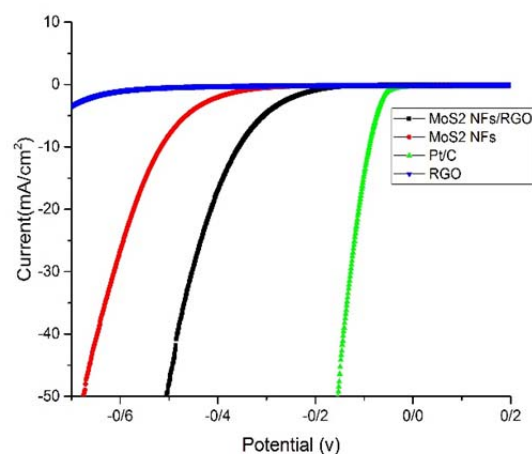
مرجع‌ها

[۱] Tributsch, H.; Bennett, J. C. *J. Electroanal. Chem.* 1977, **81**, 97.
 [۲] Wang, H.; Casalongue, H. S.; Liang, Y. Y.; Dai, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, **132**, 7472.
 [۳] Liang, Y. Y.; Wang, H. L.; Casalongue, H. S.; Chen, Z.; Dai, H. J. *Nano Res.* 2010, **3**, 701.
 [۴] Nielsen, J. H.; Bech, L.; Nielsen, K.; Tison, Y.; Jorgensen, K. P.; Bonde, J. L.; Horch, S.; Jaramillo, T. F.; Chorkendorff, I. *Surf. Sci.* 2009, **603**, 1182.
 [۵] Wang, H.; Robinson, J. T.; Diankov, G.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, **132**, 3270.
 [۶] Chen, Z.; Kibsgaard, J.; Jaramillo, T. F. *Proc. SPIE* 2010, **7770**, 77700K/1
 [7] Chen, J. M.; Wang, C. S. *Solid State Commun.* 1974, **14**, 857

ظاهراً، قله‌ی رامان A_g^1 از هیبرید MoS_2/RGO در مقایسه با MoS_2 کاهش می‌یابد که یک برهم‌کنش میان مولیبدیم و گرافن که می‌تواند به طور قابل توجهی از تجمع لایه‌های MoS_2 جلوگیری کند را نشان می‌دهد [۶]. به عبارت دیگر نانورق‌های MoS_2 با لبه منقطع به صورت تک لایه یا چندلایه در بین لایه‌های گرافن تشکیل شده‌اند که به خوبی با نتایج حاصل از TEM در شکل ۲ مطابقت دارد.

بررسی فرآیند کاتالیزوری آزادسازی هیدروژن

در شکل ۴ فعالیت‌های فوتوکاتالیستی HER برای هیبرید MoS_2/RGO توسط منحنی‌های قطبش مورد بررسی قرار گرفته‌اند. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، یک کاتالیزور



همبسته‌ی Pt/C برای مقایسه نیز گنجانده شده است. کاتالیزور Pt/C عملکرد کاتالیستی HER در یک اضافه ولتاژ نزدیک به صفر از خود نشان می‌دهد.

شکل ۴: منحنی‌های قطبش در فرآیند کاتالیزوری

هیبرید MoS_2/RGO آماده شده، اضافه ولتاژ کمی در حدود ۱۷۰ میلی‌ولت می‌دهد. در یک مقایسه دقیق‌تر، MoS_2 یا RGO به تنهایی فعالیت HER کمی از خود به نمایش می‌گذارند.

در شکل ۵ قسمت خطی منحنی تافل با معادله‌ی تافل متناسب شده است $(\eta = \text{blg } j + a)$ (که در آن j شدت جریان، b شیب تافل است [۷]). بازده شیب تافل برای MoS_2 ، هیبرید MoS_2/RGO و Pt/C به ترتیب ۱۰۱، ۸۰ و ۳۶ میلی‌ولت بر دهه (ده چرخه) می‌باشد. برای توضیح بیشتر، بعد از یک چرخه حباب‌های تولید شده