# لایه‌نشانی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن بر روی پارچه کربنی به روش الکتروفورتیک و بررسی عملکرد آنها در واکنش تولید هیدروژن

**سمیرا یوسف‌زاده***

[1]*دانشکده علوم پایه مهندسی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.*

**تاریخ ثبت اولیه**: ۱۳۹۸/۱۰/۱۵، **تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده**: ۱۳۹۸/۱۲/۲۱، **تاریخ پذیرش قطعی**: ۱۳۹۹/۰۱/۱۸

**چکیده** در این پژوهش، با به‌کارگیری امواج فراصوت در یک روش دومرحله‌ای، نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن از توده آن تهیه گردید و سپس، با روش ساده و عاری از اتصال‌دهنده الکتروفورتیک در زمان‌های ۲۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه بر روی پارچه کربنی به عنوان زیرلایه رسانای سه‌بعدی لایه‌نشانی گردید. به منظور کنترل آب‌دوستی، پارچه کربنی آب‌گریز در زمان‌های ۳۰۰ و ۸۰۰ ثانیه با روش الکتروشیمیایی فعال‌سازی شد و زمان فعال‌سازی بهینه انتخاب گردید. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش زمان لایه‌نشانی و افزایش نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن به عنوان ماده الکتروکاتالیست بر روی پارچه کربنی فعال شده، پتانسیل مازاد تولید هیدروژن کاهش می‌یابد. الکترود لایه‌نشانی شده در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه، به چگالی جریان ۱۰ mA/cm$^2$- در پتانسیل ( vs RHE) ۰٫۲۱۰ V- رسید و پایداری نسبتا خوبی پس از ۹۰۰ چرخه از خود نشان داد. براساس نتایج حاصل، لایه‌نشانی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن بر روی پارچه کربنی فعال شده به روش الکتروفورتیک، یک ساختار سه‌بعدی و عاری از اتصال‌دهنده برای واکنش تولید هیدروژن پیشنهاد می‌کند.

**کلمات کلیدی:** نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن، پارچه کربنی، پتانسیل مازاد، واکنش تولید هیدروژن.

# Deposition of Molybdenum Disulfide Nanosheets on Carbon Cloth by Electrophoretic Method and Their Performance in Hydrogen Evolution Reaction

**Samira Yousefzadeh** *

*Department of Physics, Faculty of Science, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.*

**Abstract** In this study, using ultrasound waves in a two-step method, molybdenum disulfide nanosheets were prepared from its bulk and then, deposited by a simple and binder free electrophoretic method at times of 20, 60, 120 and 180 min on carbon cloth as a three-dimensional conductive substrate. In order to control hydrophilicity, hydrophobic carbon cloth was activated electrochemically at 300 and 800 s and optimum activation time was selected. The electrochemical measurements showed that by increasing the deposition time and increasing the amount of molybdenum disulfide nanosheets as an electrocatalyst material on the activated carbon cloth, the hydrogen evolution overpotential decreased. The deposited electrode at time of 180 min reached to current density of -10 mA/cm$^2$ at potential of -0.210 V (vs RHE) and showed relatively good stability after 900 cycles. Based on the obtained results, the deposition of molybdenum disulfide nanosheets on the activated carbon cloth by electrophoretic method offers a three-dimensional and binder free structure for the hydrogen evolution reaction.

**Keywords:** Molybdenum disulfide nanosheets, Carbon cloth, Overpotential, Hydrogen evolution reaction.

***عهده دار مکاتبات**

**نشانی:** تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده علوم پایه، **تلفن:** ۰۴۱۳۳۴۵۹۰۴۷، **دورنگار:** -، **پیام نگار:** Yousefzadeh@sut.ac.ir

## ۱– مقدمه

تا به حال، پلاتین به عنوان یکی از بهترین کاتالیست‌ها برای واکنش تولید هیدروژن شناخته شده است که ناشی از پایداری و پتانسیل مازاد کم آن در این فرآیند می‌باشد [۱]. با این حال، پلاتین بسیار گران‌قیمت بوده و استفاده صنعتی ندارد. تلاش‌های زیادی برای جایگزینی پلاتین با مواد و ترکیبات ارزان و در دسترس صورت پذیرفته است. این مواد، باید متشکل از عناصر فراوان روی زمین، کم‌هزینه و پایدار باشند تا بتوانند به عنوان یک کاتالیست مناسب در واکنش تولید هیدروژن معرفی گردند. ترکیبات مختلفی مانند کاربیدها، نیتریدها و دی‌چالکوجنایدهای فلزات واسطه به عنوان ماده مناسب در این زمینه مطرح شده‌اند [۲]. در این میان، دی-سولفید مولیبدن ($MoS_2$) یکی از شاخص‌ترین اعضای خانواده‌ی دی‌کالکوژنیدهای فلزی در فرآیند تولید هیدروژن می‌باشد که دارای قیمت پایین، پایداری و بازده الکتروکاتالیستی بالا است. دی‌سولفید مولیبدن، دارای ساختار لایه‌ای شبه‌گرافیتی و لبه‌های فعال کاتالیستی می‌باشد [۳]. برای بهره‌گیری بیشتر از فعالیت کاتالیستی لبه‌های آن، می‌توان موفولوژی یا آرایش صفحات دی‌سولفید مولیبدن را مهندسی نمود. ساخت نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن به ایجاد لبه‌های فعال کاتالیستی کمک شایانی می‌کند و با آرایش نانوصفحات آن در یک ساختار سه‌بعدی، می‌توان به افزایش مساحت سطح و تماس بیشتر الکترولیت با سطح الکترود و در نتیجه، بهبود انجام واکنش تولید هیدروژن بر روی سطح الکترود کمک کرد [۴و۵]. زیرلایه‌های رسانای مختلفی مانند الکترود کربن شیشه-ای، فوم نیکل، فویل تیتانیوم و پارچه کربنی[1] برای لایه‌نشانی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن در روش‌های مختلف لایه-نشانی استفاده می‌شود [۶]. برای تشکیل ساختار سه‌بعدی از نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن، می‌توان از زیرلایه‌های رسانای سه‌بعدی مانند پارچه کربنی با مساحت سطح زیاد و ساختار سه‌بعدی، رسانندگی الکتریکی بالا، پایداری ساختاری و مکانیکی مناسب و رسانندگی الکتریکی و انعطاف‌پذیری زیاد در کاربردهای الکتروکاتالیستی استفاده کرد [۷]. هم‌چنین، برای لایه‌نشانی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن بر روی زیرلایه، روش‌های مختلفی مانند لایه‌نشانی بخار شیمیایی، هیدروترمال و چکاندن جوهر آن به‌کار می‌رود. روش‌های مذکور، از محدودیت‌های خاصی برخوردار می‌باشند که می‌توان به هزینه بالای ساخت، دمای عملیاتی بالا و استفاده از اتصال‌دهنده مانند نفیون اشاره کرد [۵]. یکی از روش‌های مهم لایه‌نشانی در مقیاس بزرگ، روش الکتروفورتیک است که برای لایه‌نشانی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن با ضخامت کم یا زیاد بر روی بستر رسانا می‌توان از آن بهره جست [۵و۸].

در این تحقیق، نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن برای ایجاد موقعیت‌های فعال بیشتر و بهره‌گیری از آنها در فعالیت الکتروکاتالیستی از پودر توده[2] آن در یک روش ساده و در دمای اتاق با به‌کارگیری امواج فراصوت در یک روش دو-مرحله‌ای تهیه شد. برای بهره‌گیری بیشتر از نانوصفحات دی-سولفید مولیبدن در واکنش تولید هیدروژن، الکتروکاتالیست-های تهیه شده با به‌کارگیری پارچه کربنی به عنوان بستر رسانا، سه‌بعدی و منعطف در یک پیکربندی سه‌بعدی آرایش یافت. هم‌چنین، در این پژوهش، از روش لایه‌نشانی الکتروفورتیک به عنوان روش ساده، کنترل‌پذیر و بدون به‌کارگیری مواد چسبنده و اتصال‌دهنده گران مانند نفیون برای لایه‌نشانی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن در زمان‌های مختلف استفاده گردید. برای کنترل آب‌دوستی پارچه کربنی در فرآیند لایه-نشانی و اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، پارچه کربنی آب‌گریز به‌طور الکتروشیمیایی در مخلوطی از اسیدهای قوی و در مدت زمان‌های مختلف فعال‌سازی شد. تاثیر فعال‌سازی پارچه کربنی و لایه‌نشانی در مدت زمان‌های مختلف بر روی خواص الکترودهای تهیه شده در واکنش تولید هیدروژن مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت.

## ۲– روش تحقیق

در این تحقیق، طرز تهیه نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن، فعال‌سازی پارچه کربنی و تهیه الکترودهای $MoS_2$/Acc طبق مراحل زیر انجام پذیرفت:

### ۲-۱– طرز تهیه سوسپانسیون نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن

[1] Carbon cloth

[2] Bulk

mg ۲۰۰ از پودر توده دی‌سولفید مولیبدن به mL ۱۰۰ از مخلوط آب واتانول با نسبت حجمی یکسان اضافه و به مدت یک ساعت به هم زده شد. سپس به مدت هفت ساعت در دمای اتاق در داخل حمام فراصوت (توان: W ۲۰۰)، تحت تاثیر امواج فراصوت قرار گرفت که درنهایت، سوسپانسیون سیاه رنگی به‌دست آمد. سوسپانسیون حاصل، با سرعت rpm ۴۰۰۰ به مدت پنج دقیقه سانتریفیوژ گردید و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق استراحت داده شد. سپس، دو سوم از بخش بالایی سوسپانسیون، برداشته شد و با پروب امواج فراصوت (شعاع پروب: سه میلی‌متر)، تحت تاثیر قرار گرفت. در این مرحله، امواج فراصوت به صورت ۰٫۵ ثانیه در حالت روشن و ۰٫۵ ثانیه در حالت خاموش اعمال گردید. برای جلوگیری از گرم شدن محلول و آسیب ندیدن دستگاه، از حمام یخ در اطراف بشر حاوی سوسپانسیون استفاده شد. با سانتریفیوژ محصول مرحله قبل در سرعت rpm ۸۵۰۰ به مدت ۲۰ دقیقه، سوسپانسیون یکنواختی از نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن حاصل شد.

### ۲-۲- فعال‌سازی پارچه کربنی آب‌گریز

نخست، قطعه‌ای از پارچه کربنی آب‌گریز (cc) با مساحت $1\times1\ cm^2$ برش داده شد و سپس، با آب مقطر، استون و اتانول، هرکدام به صورت جداگانه، به مدت پنج دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا تمیز گردد. برای فعال‌سازی سطح، پارچه کربنی به همراه الکترود پلاتین و الکترود Ag/AgCl در یک سلول الکتروشیمیایی در مخلوطی از اسیدهای (٪۶۵) $HNO_3$ و (٪۹۸) $H_2SO_4$ با نسبت حجمی برابر قرار داده شد. سپس، با استفاده از دستگاه الکتروآنالایزر، ولتاژی به اندازه سه ولت در دو مدت زمان متفاوت ۳۰۰ و ۸۰۰ ثانیه اعمال گردید. پس از این مرحله، پارچه کربنی فعال-شده (Acc) چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. به این طریق، پارچه کربنی فعال و آب‌دوست حاصل گردید. با اعمال ولتاژ سه ولت به پارچه کربنی در داخل اسیدهای قوی، سطح پارچه کربنی اکسید می شود و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی آن ایجاد می‌گردد.

### ۳-۲- لایه‌نشانی نانوصفحات $MoS_2$ بر روی پارچه کربنی فعال‌شده

برای لایه‌نشانی نانوصفحات $MoS_2$ بر روی پارچه کربنی فعال شده، از روش لایه‌نشانی الکتروفورتیک استفاده شد. بدین منظور، الکترود پلاتین و پارچه کربنی فعال‌شده، با فاصله یک سانتی‌متر از هم در داخل سوسپانسیون نانوصفحات $MoS_2$ قرار گرفتند و سپس، ولتاژ ۱۰۰ ولت به مدت ۲۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه مابین آنها اعمال گردید. الکترود پلاتین و پارچه کربنی فعال‌شده به ترتیب به قطب‌های منفی و مثبت منبع تغذیه متصل شدند. به دلیل ایجاد میدان الکتریکی ناشی از اعمال ولتاژ و بار سطحی منفی نانوصفحات $MoS_2$، نانوصفحات $MoS_2$ بر روی پارچه کربنی فعال‌شده لایه‌نشانی شد (شکل ۱) و سپس، برای چسبندگی بهتر، لایه حاصل در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. الکترودهای حاصل از لایه‌نشانی پارچه کربنی فعال شده در زمان‌های ۲۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه، به ترتیب $MoS_2(20)/Acc$، $MoS_2(60)/Acc$، $MoS_2(120)/Acc$ و $MoS_2(180)/Acc$ نامیده شدند. برای انتخاب زمان فعال‌سازی بهینه، لایه‌نشانی نانوصفحات $MoS_2$ بر روی پارچه کربنی آب‌گریز و فعال‌شده در دو زمان ۳۰۰ و ۸۰۰ ثانیه، به روش الکتروفورتیک در مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام گردید و براساس نتایج الکتروشیمیایی، زمان فعال‌سازی بهینه پارچه کربنی انتخاب شد.

### ۴-۲- مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی الکترودها

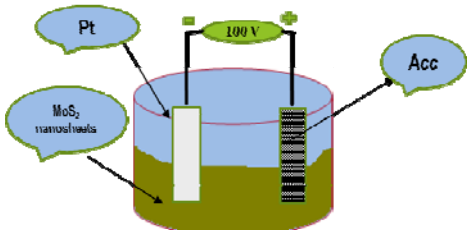
مورفولوژی[1] و ریخت‌شناسی الکترودهای تهیه شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (TeScan– Mira III) (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین، از آنالیز نقشه‌ی رنگی عنصری (Elemental mapping analysis (MAP))، عناصر موجود در ترکیب شیمیایی الکترودها و پراکندگی نانوصفحات $MoS_2$ بر روی پارچه کربنی استفاده گردید. قابلیت الکترودها در انجام واکنش تولید هیدروژن، با اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه الکتروآنالایزر (SAMA500) در یک سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی

[1] Morphology

شامل الکترود پلاتین (الکترود کمکی)، الکترود Ag/AgCl (الکترود مرجع) و پارچه‌های کربنی لایه‌نشانی شده با نانوصفحات $MoS_2$ (الکترود کار) مورد بررسی قرار گرفت. از محلول $H_2SO_4$ M ۰٫۵ به عنوان محلول الکترولیت استفاده شد و همه اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق انجام پذیرفت. آزمایش‌های ولتامتری روبشی خطی (LSV) در بازه صفر تا ۰٫۶- ولت نسبت به الکترود هیدروژن بازگشت‌پذیر (RHE) با سرعت روبش V/s ۰٫۰۰۵ انجام شد. برای بررسی پایداری الکترودهای تهیه شده در واکنش تولید هیدروژن، از روش ولتامتری چرخه-ای (CV) در بازه صفر تا ۰٫۴- ولت به سرعت روبش V/s ۰٫۰۵ به تعداد ۹۰۰ سیکل استفاده شد. پس از انجام آزمایش-های CV، آنالیز LSV تکرار گردید.

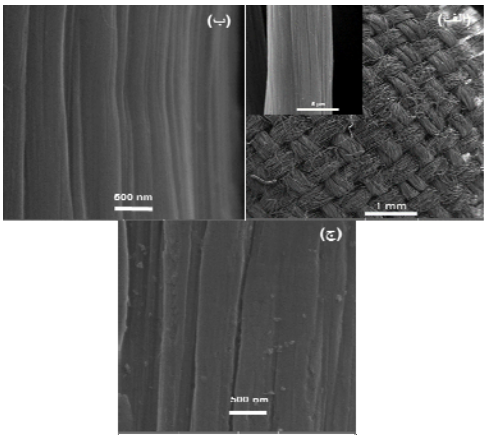
## ۳- نتایج و بحث

با توجه به اینکه روش الکتروفورتیک، امکان نشاندن ذرات باردار موجود در سوسپانسیون را فراهم می‌کند، بنابراین نانوصفحات $MoS_2$ پراکنده شده در سوسپانسیون با بار سطحی منفی، بر روی پارچه کربنی فعال شده لایه‌نشانی می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، پلاتین و پارچه کربنی فعال شده به‌طور عمودی و به فاصله یک سانتی‌متر از هم در سوسپانسیون نانوصفحات $MoS_2$ قرار دارند و به ترتیب متصل به قطب منفی و مثبت منبع تغذیه می‌باشند. با اعمال ولتاژ ۱۰۰ ولت، به دلیل ایجاد میدان الکتریکی بین دو الکترود، نانوصفحات $MoS_2$ باردار منفی در خلاف جهت میدان ایجاد شده شتاب می‌گیرند و بر روی پارچه کربنی فعال شده در مدت زمان‌های مختلف، لایه‌نشانی می‌گردند.

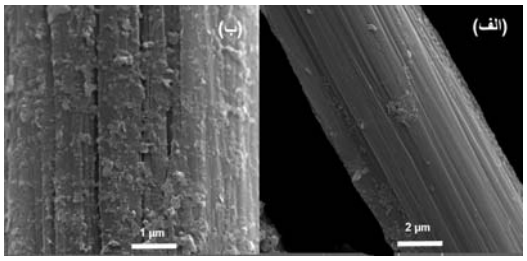



**شکل ۱.** شماتیک لایه‌نشانی نانوصفحات $MoS_2$ به روش الکتروفورتیک.

به منظور مطالعه‌ی ساختار و مورفولوژی پارچه کربنی آب‌گریز، پارچه کربنی فعال شده و الکترودهای $MoS_2(20)/Acc$، $MoS_2(60)/Acc$، $MoS_2(120)/Acc$ و $MoS_2(180)/Acc$، آنالیز FESEM مورد استفاده قرار گرفت. براساس شکل ۲ (الف)، پارچه کربنی از دسته الیاف کربنی به صورت تاروپود تشکیل شده است. تصویر داخلی، یکی از الیاف را به صورت منزوی نشان می‌دهد و تصویر حاصل با بزرگنمایی بالا (شکل ۲ (ب)) برای پارچه کربنی فعال نشده، سطح صافی را برای آن نمایان می‌سازد. هم‌چنین، براساس شکل ۲ (ج)، سطح الیاف پارچه کربنی فعال شده، دارای سطح نسبتا زبری می‌باشد که نشان‌دهنده تغییر سطح آنها با روش اکسیداسیون الکتروشیمیایی می‌باشد. برای بررسی اثر فعال-سازی پارچه کربنی، نانوصفحات $MoS_2$ تحت پتانسیل ۱۰۰ ولت به مدت ۶۰ دقیقه با روش الکتروفورتیک بر روی پارچه کربنی آب‌گریز و فعال شده در دو مدت زمان ۳۰۰ و ۸۰۰ ثانیه، لایه‌نشانی گردید. با توجه به شکل ۳ (الف و ب)، لایه نشانی نانوصفحات $MoS_2$ به عنوان کاتالیست بر روی پارچه کربنی به مقدار بیشتری نسبت به پارچه کربنی آب‌گریز صورت پذیرفت که در فعالیت الکتروکاتالیستی تولید هیدروژن، تاثیر به‌سزایی داشت. این امر ناشی از وجود گروه‌های عاملی آب-دوست حاصل از فعال‌سازی الکتروشیمیایی بر روی پارچه کربنی و افزایش جذب نانوصفحات $MoS_2$ بر روی آن، در فرآیند لایه‌نشانی می‌باشد.



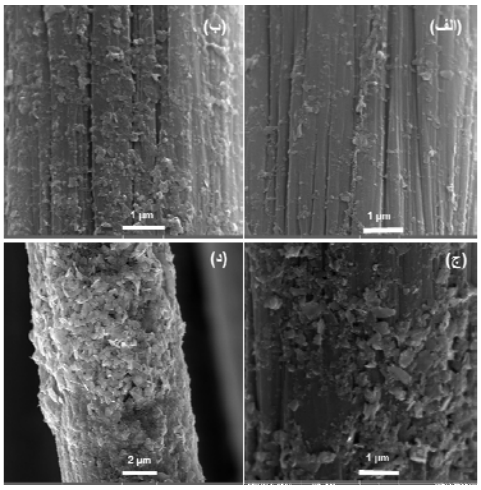

**شکل ۲.** تصویر FESEM (الف) و (ب) پارچه کربنی فعال نشده و (ج) پارچه کربنی فعال شده به روش الکتروشیمیایی.



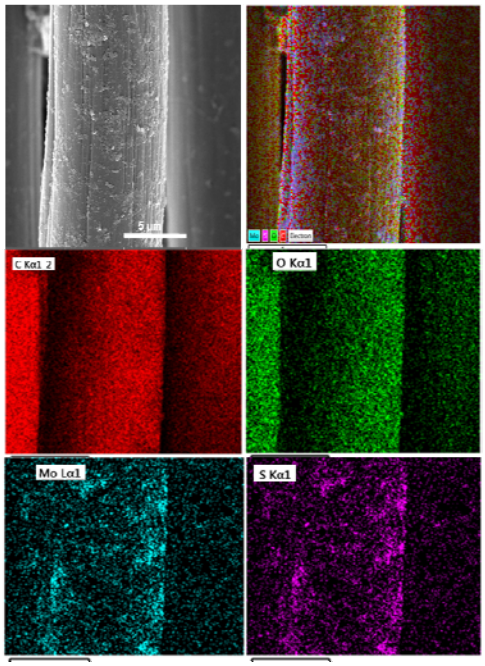

**شکل ۳.** تصویر FESEM پارچه کربنی پس از لایه‌نشانی با نانوصفحات $MoS_2$ در مدت زمان ۶۰ دقیقه. (الف) پارچه کربنی آب‌گریز و (ب) پارچه کربنی آب‌دوست.

تصاویر FESEM مربوط به پارچه‌های کربنی فعال شده و لایه‌نشانی شده با نانوصفحات $MoS_2$ در مدت زمان مختلف (شکل ۴ (الف–د))، نمایانگر حضور نانوصفحات $MoS_2$ بر روی آن می‌باشد. براساس تصاویر شکل ۴، پوشش و ضخامت لایه نانوصفحات $MoS_2$ بر روی پارچه کربنی فعال شده در لایه‌نشانی الکتروفورتیک، قابل کنترل می‌باشد. به‌طور کلی، سطح همه پارچه‌های کربنی با نانوصفحات $MoS_2$ تقریبا یکنواخت پوشانده شده است. الکترود $MoS_2(20)/Acc$، به دلیل مدت زمان کم لایه‌نشانی، دارای پوشش کمتری نسبت به الکترودهای دیگر می‌باشد. با افزایش مدت زمان لایه‌نشانی، اندازه پوشش نانوصفحات $MoS_2$ افزایش می‌یابد. هم‌چنین، برای تایید حضور نانوصفحات $MoS_2$ از لحاظ شیمیایی، از آنالیز نقشه رنگی برای الکترود $MoS_2(60)/Acc$ استفاده گردید که براساس نتایج، علاوه بر عناصر اکسیژن و کربن ناشی از پارچه کربنی، وجود عناصر Mo و S در آن تایید می‌شود (شکل ۵).

خواص الکتروشیمیایی الکترودهای تهیه شده در واکنش تولید هیدروژن، براساس اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی مورد ارزیابی گرفت. همان‌گونه که اشاره شد، با توجه به لزوم کنترل آب‌دوستی پارچه کربنی در لایه‌نشانی الکتروفورتیک، پارچه کربنی فوق‌آب‌گریز استفاده شد تا بتوان با روش الکتروشیمیایی به‌طور کنترل‌پذیر آن را فعال نمود. در این روش، با استفاده از یک سلول الکتروشیمیایی سه‌الکترودی شامل پلاتین، Ag/AgCl و پارچه کربنی به ترتیب به عنوان الکترود کمکی، الکترود مرجع و الکترود کار استفاده گردید که در یک محلول اسیدی با اعمال پتانسیل سه ولت در زمان‌های مختلف، فعال-سازی پارچه کربنی انجام شد. فعال‌سازی پارچه کربنی، باعث ایجاد گروه‌های عاملی مانند گروه‌های اکسیژنی و نیتروژنی بر روی سطح پارچه می‌شود [۹و۱۰]. برای یافتن زمان بهینه برای فعال‌سازی، پارچه‌های کربنی فعال نشده و فعال شده در زمان های ۳۰۰ و ۸۰۰ ثانیه با روش الکتروفورتیک به مدت ۶۰ دقیقه لایه‌نشانی شدند. شکل ۶ نشان می‌دهد که پتانسیل مازاد آستانه الکترود $MoS_2(60)/Acc$ (300) نسبت به الکترودهای دیگر کمتر می‌باشد. هم‌چنین، الکترود $MoS_2(60)/Acc$ (300) به چگالی جریان $-10\ mA/cm^2$ در پتانسیل مازاد (V vs RHE) ۰٫۳۲۰– می‌رسد، در حالی‌که در این چگالی جریان، پتانسیل مازاد برای الکترودهای $MoS_2(60)/cc$ و $MoS_2(60)/Acc(800)$ به ترتیب در حدود (V (vs RHE ۰٫۵۱۶– و ۰٫۴۲۳– می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل از تصاویر FESEM برای الکترودهای $MoS_2(60)/cc$ و $MoS_2(60)/Acc$ (300)، فعال‌سازی الکتروشیمیایی پارچه کربنی باعث آب‌دوستی آن و در نتیجه، بهبود لایه‌نشانی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن بر روی آن می‌شود. بنابراین، با افزایش نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن به عنوان ماده الکتروکاتالیست بر روی پارچه کربنی فعال‌شده، پتانسیل مازاد تولید هیدروژن نسبت به $MoS_2(60)/cc$ کاهش می‌یابد. با افزایش زمان فعال‌سازی تا ۸۰۰ ثانیه، گروه‌های عاملی سطح پارچه کربنی نسبت به سطح پارچه کربنی فعال شده در ۳۰۰ ثانیه افزایش می‌یابد و در نتیجه، از رسانندگی سطح پارچه کربنی می‌کاهد. این رویداد باعث می‌شود تا مقاومت انتقال بار بین پارچه کربنی و الکتروکاتالیست و در نتیجه، پتانسیل مازاد تولید هیدروژن الکترود $MoS_2(60)/Acc(800)$ نسبت به الکترود $MoS_2(60)/Acc$ (300) افزایش یابد. بر این اساس، فعال‌سازی الکتروشیمیایی پارچه کربنی، روشی سریع، ساده و قابل استفاده در مقیاس بزرگ می‌باشد. این روش می‌تواند فراوانی گروه‌های عاملی و آب‌دوستی پارچه‌های کربنی را کنترل کند و زیرلایه منعطف و مناسب برای لایه‌نشانی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن به روش الکتروفورتیک ایجاد کند. براساس نتایج حاصل، برای بررسی زمان لایه‌نشانی، از پارچه کربنی فعال شده در مدت زمان ۳۰۰ ثانیه استفاده گردید.

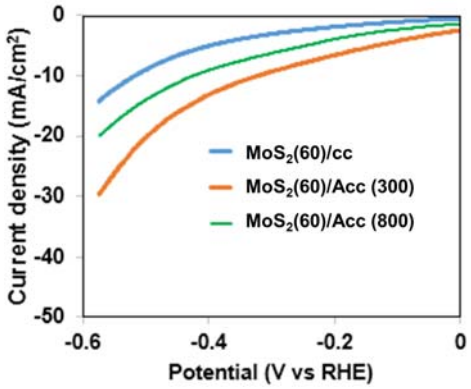



**شکل۴.** تصویر FESEM الکترودهای (الف) $MoS_2(20)/Acc$، (ب) $MoS_2(60)/Acc$، (ج) $MoS_2(120)/Acc$ و (د) $MoS_2(180)/Acc$.

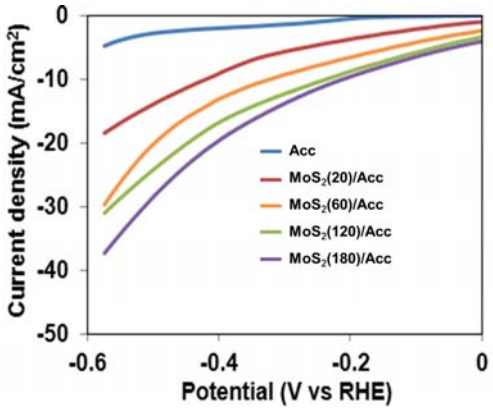



**شکل۵.** آنالیز نقشه رنگی الکترود $MoS_2(60)/Acc$.

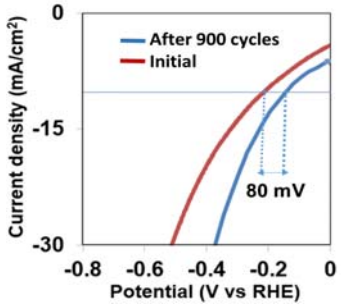
برای کنترل ضخامت لایه و مقدار ماده دی‌سولفید مولیبدن بر روی پارچه کربنی فعال شده، لایه‌نشانی در زمان مختلف ۲۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه انجام شد. با توجه به نتایج به‌دست آمده (شکل ۷)، با افزایش زمان لایه‌نشانی، پتانسیل مازاد آستانه کاهش می‌یابد و پتانسیل مازاد الکترودهای $MoS_2(20)/Acc$، $MoS_2(60)/Acc$، $MoS_2(120)/Acc$ و $MoS_2(180)/Acc$ در چگالی جریان $mA/cm^2$ ۱۰- به ترتیب در حدود (V vs RHE) ۰٫۴۱۸-، ۰٫۳۲۰-، ۰٫۲۳۴- و ۰٫۲۱۰- می‌باشد. براساس نتایج حاصل از تصاویر FESEM، افزایش زمان لایه‌نشانی، باعث افزایش مقدار نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن به عنوان ماده الکتروکاتالیستی در تولید هیدروژن بر روی پارچه کربنی فعال‌شده می‌شود و بنابراین، پتانسیل مازاد تولید هیدروژن با افزایش نانوصفحات $MoS_2$، کاهش می‌یابد. ساختار به‌هم‌پیوسته سه‌بعدی رسانای پارچه کربنی فعال‌سازی شده، رسانندگی الکتریکی الکترود را بهبود می‌بخشد و انتقال بار را تسریع می‌کند. هم‌چنین، لایه‌نشانی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن بر روی آن، به دلیل مساحت سطح زیاد آن، موقعیت‌های فعال در دسترس بیشتری برای جذب هیدروژن در اختیار قرار می‌گیرد. برای پایداری الکترود $MoS_2(180)/Acc$ پس از ۹۰۰ چرخه با روش CV با آنالیز LSV بررسی شد. شکل ۸، منحنی LSV الکترود $MoS_2(180)/Acc$ را قبل و بعد از ۹۰۰ چرخه با روش CV نشان می‌دهد. بر این اساس، الکترود $MoS_2(180)/Acc$ پایداری خوبی دارد و پتانسیل مازاد آن در چگالی جریان $mA/cm^2$ ۱۰-، کاهشی کمتر از ۱۰ درصد دارد. کاهش پتانسیل مازاد بعد از ۹۰۰ چرخه، نشان‌دهنده فعال شدن برخی از موقعیت‌ها با گذشت زمان در محلول الکترولیت می‌باشد. براساس نتایج حاصل، استفاده از پارچه کربنی فعال شده به عنوان زیرلایه و بستر رسانا، مساحت سطح بزرگ در سه‌بعد ایجاد می‌کند. لایه‌ی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن بر روی پارچه کربنی با شبکه سه‌بعدی، نه تنها موقعیت‌های فعال و دسترس برای تولید هیدروژن را افزایش می‌دهد، بلکه انتقال بار بین کاتالیست و سطح الکترود را بهبود می‌بخشد. لایه‌نشانی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن بر روی پارچه کربنی به روش الکتروفورتیک، ساختار الکتروکاتالیست سه‌بعدی مناسب و بدون اتصال‌دهنده برای واکنش تولید هیدروژن معرفی می‌کند.




**شکل ۶.** منحنی‌های LSV برای الکترودهای لایه‌نشانی شده در مدت زمان ۶۰ دقیقه بر روی پارچه کربنی فعال نشده ($MoS_2(60)/cc$) و فعال شده در زمان‌های ۳۰۰ و ۸۰۰ ثانیه (($MoS_2(60)/Acc$ (300) و ($MoS_2(60)/Acc(800)$).




**شکل ۷.** منحنی‌های LSV برای الکترودهای Acc، $MoS_2$(20)/Acc، $MoS_2$(60)/Acc، $MoS_2$(120)/Acc و $MoS_2$(180)/Acc.




**شکل ۸.** منحنی بررسی پایداری الکترود $MoS_2$(180)/Acc پس از ۹۰۰ چرخه با روش CV.

## ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوصفحات $MoS_2$ با استفاده از روش الکتروفورتیک به عنوان روش ساده، عاری از اتصال‌دهنده و کنترل‌پذیر در مدت زمان‌های مختلف بر روی پارچه کربنی فعال شده لایه‌نشانی شدند. براساس نتایج حاصل، با افزایش زمان لایه‌نشانی، پتانسیل مازاد تولید هیدروژن کاهش یافت. با استفاده از پارچه کربنی فعال شده به عنوان زیرلایه رسانا، مساحت سطح بزرگ در سه‌بعد برای لایه‌نشانی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن در اختیار قرار گرفت که باعث افزایش موقعیت‌های فعال و دسترس برای تولید هیدروژن و بهبود انتقال بار بین کاتالیست و سطح الکترود گردید. با توجه به بررسی‌های انجام یافته، الکترودهای حاصل از لایه‌نشانی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن بر روی پارچه کربنی فعال شده به روش الکتروفورتیک، الکترودی با ساختار سه‌بعدی و عاری از اتصال‌دهنده برای تولید هیدروژن به‌دست می‌دهد.

## سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه صنعتی سهند تبریز انجام پذیرفته است.

## مراجع

1. Elmas, S., Beelders, W., Bradley, S. J., Kroon, R., Laufersky, G., Andersson, M., and Nann, T., Platinum terpyridine metallopolymer electrode as cost-effective replacement for bulk platinum catalysts in oxygen reduction reaction and hydrogen evolution reaction, *ACS Sustainable Chemistery & Engineering*, 2017 (5)10206-10214.
2. Zeng, M., and Li, Y., Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015 (3) 14942-14962.
3. Yu, H., Yu, X., Chen, Y., Zhang, Sh., Gao, P., and Li, Ch., A strategy to synergistically increase the number of active edge sites and the conductivity of $MoS_2$ nanosheets for hydrogen evolution, *Nanoscale*, 2015 (7), 8731-8738.
4. Zang, X., Zhou, Ch., Shao, Q., Yu, S., Qin, Y., Lin, X., and Cao, N., One-step synthesis of $MoS_2$ nanosheet arrays on 3D carbon fiber felts as a highly efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction, *Energy Technology*, 2019 (7) 1900052-1900059.
5. Liu, Y., Ren, L., Zhang, Zh., Qi, X., Li, H., and Zhong, J., 3D binder-free $MoSe_2$ nanosheets/carbon cloth electrodes for efficient and stable hydrogen evolution prepared by simple electrophoresis deposition strategy, *Scientific reports*, 2016 (6) 22516-22524.
6. Wang, J., He, Y., Yang, Q., Li, H., Xie, Zh., Fan, Y., and Chen, J., Self-standing and efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting under alkaline media enabled by $Mo_{1-x}Co_xS_2$ nanosheets anchored on carbon fiber paper, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019 (44) 13205-13213.
7. Sangeetha, D. N., Krishna Bhat, D., Senthil Kumar, S., and Selvakumar, M., Improving hydrogen evolution reaction and capacitive properties on CoS/$MoS_2$ decorated carbon fibers, *International Journal of Hydrogen*, 2019, In press.
8. Lin, J.-Yu., Chan, Ch.-Yi., and Chou, Sh. W., Electrophoretic deposition of transparent $MoS_2$–graphene nanosheet composite films as counter electrodes in dye-sensitized solar cells, *Chemical Communication*, 2013 (49) 1440-1442.
9. Han, Y., Quan, X., Chen, Sh., Wang. Sh., and Zhang, Y., Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterization, *Electrochimica Acta*, 2007 (52) 3075–3081.
10. Wang, W., Liu, W., Zeng, Y., Han, Y., Yu, M., Lu, X., and Tomg, Y., A novel exfoliation strategy to significantly boost the energy storage capability of commercial carbon cloth, *Advanced Materials*, 2015 (27) 3572–3578.