

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

سمیرا یوسف‌زاده*

دانشکده علوم پایه مهندسی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۱۰/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: 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 الکتروفوریتیک 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. الکتروکاتالیست لایه‌نشانی شده در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه، به چگالی جریان 10 mA/cm^2 در پتانسیل (vs RHE) -0.210 V رسید و پایداری نسبتاً خوبی پس از ۹۰۰ چرخه از خود نشان داد. براساس نتایج حاصل، لایه‌نشانی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن بر روی پارچه کربنی فعال شده به روش الکتروفوریتیک، 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.

۱- مقدمه

روش‌های مختلفی مانند لایه‌نشانی بخار شیمیایی، هیدروترمال و چکاندن جوهر آن به کار 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 الکتروفوریتیک است که برای لایه‌نشانی نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن با ضخامت کم یا زیاد بر روی بستر رسانا می‌توان از آن بهره جست [۸و۵].

در این تحقیق، نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن برای ایجاد موقعیت‌های فعال بیشتر و بهره‌گیری از آنها در فعالیت الکتروکاتالیستی از پودر توده^۲ 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 الکتروفوریتیک 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 MoS₂/Acc طبق مراحل زیر انجام پذیرفت:

۱-۲- طرز تهیه سوسپانسیون نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن

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، نیتربدها و دی‌چالکوجناید‌های فلزات واسطه به عنوان ماده مناسب در این زمینه مطرح شده‌اند [۲]. در این میان، دی-سولفید مولیبدن (MoS₂) 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 الکتروود و در نتیجه، بهبود انجام واکنش تولید هیدروژن بر روی سطح الکتروود کمک کرد [۴و۵]. زیرلایه‌های رسانای مختلفی مانند الکتروود کربن شیشه-ای، فوم نیکل، فویل تیتانیوم و پارچه کربنی^۱ 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،

² Bulk¹ Carbon cloth

۳-۲- لایه‌نشانی نانوصفحات MoS₂ بر روی پارچه کربنی فعال شده

برای لایه‌نشانی نانوصفحات MoS₂ بر روی پارچه کربنی فعال شده، از روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک استفاده شد. بدین منظور، الکتروُد پلاتین و پارچه کربنی فعال شده، با فاصله یک سانتی‌متر از هم در داخل سوسپانسیون نانوصفحات MoS₂ قرار گرفتند و سپس، ولتاژ ۱۰۰ ولت به مدت ۲۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه مابین آنها اعمال گردید. الکتروُد پلاتین و پارچه کربنی فعال شده 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 MoS₂، نانوصفحات MoS₂ بر روی پارچه کربنی فعال شده لایه‌نشانی شد (شکل ۱) و سپس، برای چسبندگی بهتر، لایه حاصل در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. الکتروُد‌های حاصل از لایه‌نشانی پارچه کربنی فعال شده در زمان‌های ۲۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه، به ترتیب MoS₂(60)/Acc، MoS₂(20)/Acc، MoS₂(120)/Acc و MoS₂(180)/Acc نامیده شدند. برای انتخاب زمان فعال‌سازی بهینه، لایه‌نشانی نانوصفحات MoS₂ بر روی پارچه کربنی آب‌گریز و فعال شده در دو زمان ۳۰۰ و ۸۰۰ ثانیه، به روش الکتروفوریتیک در مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام گردید و براساس نتایج الکتروشیمیایی، زمان فعال‌سازی بهینه پارچه کربنی انتخاب شد.

۴-۲- مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی الکتروُد‌ها

مورفولوژی^۱ و ریخت‌شناسی الکتروُد‌های 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 الکتروُد‌ها و پراکندگی نانوصفحات MoS₂ بر روی پارچه کربنی استفاده گردید. قابلیت الکتروُد‌ها در انجام واکنش تولید هیدروژن، با اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه الکتروآنالیزر (SAMA500) در یک سلول الکتروشیمیایی سه الکتروودی

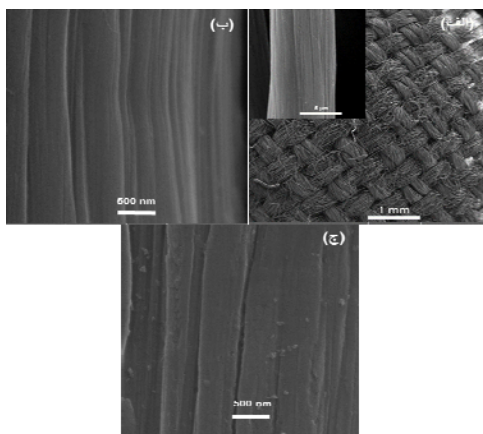
۲۰۰ mg از پودر توده دی‌سولفید مولیبدن به ۱۰۰ mL از مخلوط آب و اتانول با نسبت حجمی یکسان اضافه و به مدت یک ساعت به هم زده شد. سپس به مدت هفت ساعت در دمای اتاق در داخل حمام فراصوت (توان: ۲۰۰ W)، تحت تاثیر امواج فراصوت قرار گرفت که در نهایت، سوسپانسیون سیاه رنگی به دست آمد. سوسپانسیون حاصل، با سرعت ۲۴۰۰ rpm 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 ۸۵۰۰ rpm 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 ۱×۱ cm² 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 الکتروُد پلاتین و الکتروُد Ag/AgCl در یک سلول الکتروشیمیایی در مخلوطی از اسیدهای (۶۵٪) HNO₃ و (۹۸٪) H₂SO₄ با نسبت حجمی برابر قرار داده شد. سپس، با استفاده از دستگاه الکتروآنالیزر، 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 می‌شود و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی آن ایجاد می‌گردد.

¹ Morphology

به منظور مطالعه‌ی ساختار و مورفولوژی پارچه کربنی آب‌گریز، پارچه کربنی فعال شده و الکترودهای $\text{MoS}_2(20)/\text{Acc}$ ، $\text{MoS}_2(60)/\text{Acc}$ ، $\text{MoS}_2(120)/\text{Acc}$ و $\text{MoS}_2(180)/\text{Acc}$ 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 نسبتاً 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 الکتروفوریتیک 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.

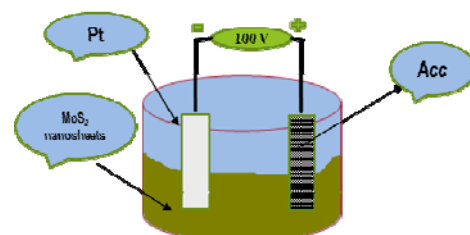


شکل ۲. تصویر FESEM (الف) و (ب) پارچه کربنی فعال نشده و (ج) پارچه کربنی فعال شده به روش الکتروشیمیایی.

شامل الکتروود پلاتین (الکتروود کمکی)، الکتروود Ag/AgCl (الکتروود مرجع) و پارچه‌های کربنی لایه‌نشانی شده با نانوصفحات MoS_2 (الکتروود کار) مورد بررسی قرار گرفت. از محلول $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ به عنوان محلول الکترولیت استفاده شد و همه اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق انجام پذیرفت. آزمایش‌های ولتامتری روبشی خطی (LSV) در بازه صفر تا -0.6 ولت نسبت به الکتروود هیدروژن بازگشت‌پذیر (RHE) با سرعت روبش 0.005 V/s انجام شد. برای بررسی پایداری الکترودهای تهیه شده در واکنش تولید هیدروژن، از روش ولتامتری چرخه-ای (CV) در بازه صفر تا -0.4 ولت به سرعت روبش 0.05 V/s به تعداد ۹۰۰ سیکل استفاده شد. پس از انجام آزمایش‌های CV، آنالیز LSV تکرار گردید.

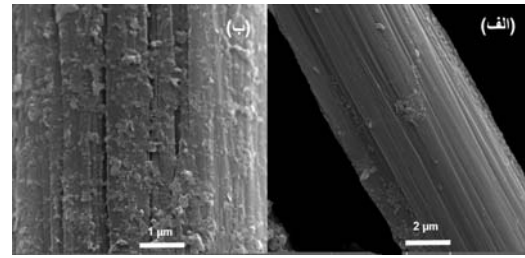
۳- نتایج و بحث

با توجه به اینکه روش الکتروفوریتیک، امکان نشان دادن 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 الکتروود، 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 الکتروفوریتیک.

فعال‌سازی، پارچه‌های کربنی فعال نشده و فعال شده در زمان های ۳۰۰ و ۸۰۰ ثانیه با روش الکتروفوریتیک به مدت ۶۰ دقیقه لایه‌نشانی شدند. شکل ۶ نشان می‌دهد که پتانسیل مازاد آستانه الکتروُد $\text{MoS}_2(60)/\text{Acc}$ (300) نسبت به الکترودهای دیگر کمتر می‌باشد. همچنین، الکتروُد $\text{MoS}_2(60)/\text{Acc}$ (300) به چگالی جریان 10 mA/cm^2 - در پتانسیل مازاد (V vs RHE) 0.320 - می‌رسد، در حالی که در این چگالی جریان، پتانسیل مازاد برای الکترودهای $\text{MoS}_2(60)/\text{cc}$ و $\text{MoS}_2(60)/\text{Acc}(800)$ به ترتیب در حدود (vs RHE) 0.516 V و 0.423 - می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل از تصاویر FESEM برای الکترودهای $\text{MoS}_2(60)/\text{cc}$ و $\text{MoS}_2(60)/\text{Acc}$ (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 $\text{MoS}_2(60)/\text{cc}$ 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 الکتروُد $\text{MoS}_2(60)/\text{Acc}$ (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 الکتروفوریتیک ایجاد کند. براساس نتایج حاصل، برای بررسی زمان لایه‌نشانی، از پارچه کربنی فعال شده در مدت زمان ۳۰۰ ثانیه استفاده گردید.

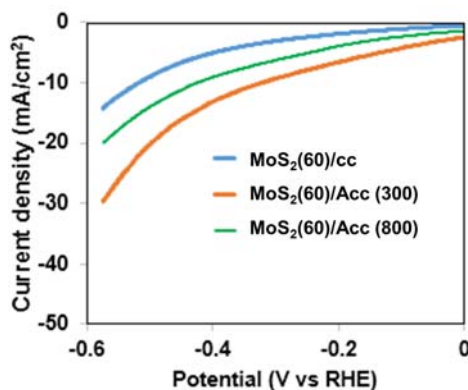


شکل ۳. تصویر FESEM پارچه کربنی پس از لایه‌نشانی با نانوصفحات MoS_2 در مدت زمان ۶۰ دقیقه. (الف) پارچه کربنی آب‌گریز و (ب) پارچه کربنی آب‌دوست.

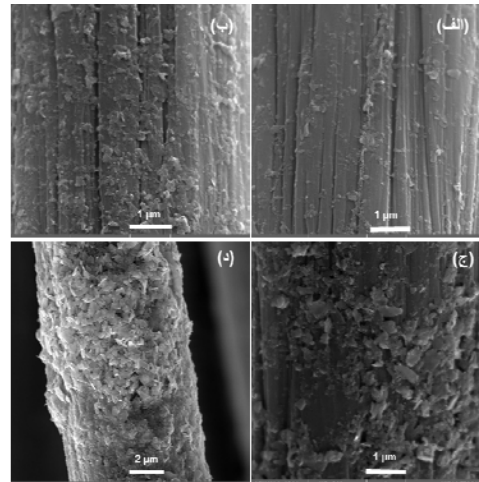
تصاویر FESEM مربوط به پارچه‌های کربنی فعال شده و لایه‌نشانی شده با نانوصفحات MoS_2 در مدت زمان مختلف (شکل ۴ (الف-د))، نمایانگر حضور نانوصفحات MoS_2 بر روی آن می‌باشد. براساس تصاویر شکل ۴، پوشش و ضخامت لایه نانوصفحات MoS_2 بر روی پارچه کربنی فعال شده در لایه‌نشانی الکتروفوریتیک، قابل کنترل می‌باشد. به طور کلی، سطح همه پارچه‌های کربنی با نانوصفحات MoS_2 تقریباً یکنواخت پوشانده شده است. الکتروُد $\text{MoS}_2(20)/\text{Acc}$ ، 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 الکتروُد $\text{MoS}_2(60)/\text{Acc}$ استفاده گردید که براساس نتایج، علاوه بر عناصر اکسیژن و کربن ناشی از پارچه کربنی، وجود عناصر S و Mo 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 الکتروفوریتیک، 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 الکتروُد کمکی، الکتروُد مرجع و الکتروُد کار استفاده گردید که در یک محلول اسیدی با اعمال پتانسیل سه ولت در زمان‌های مختلف، فعال‌سازی پارچه کربنی انجام شد. فعال‌سازی پارچه کربنی، باعث ایجاد گروه‌های عاملی مانند گروه‌های اکسیژنی و نیتروژنی بر روی سطح پارچه می‌شود [۹ و ۱۰]. برای یافتن زمان بهینه برای

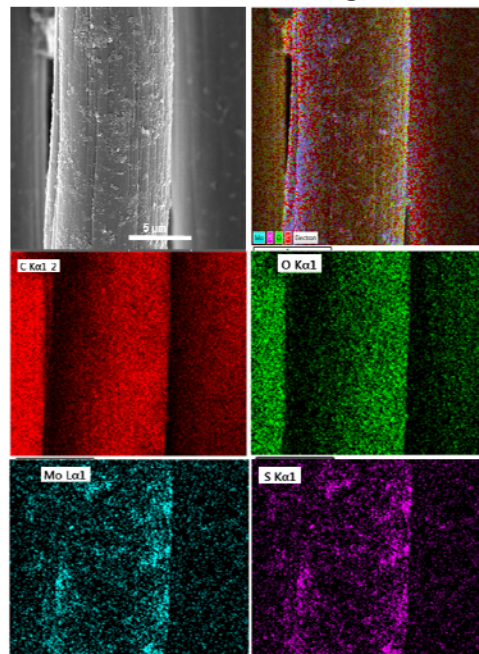
روی پارچه کربنی فعال شده می شود و بنابراین، پتانسیل مازاد تولید هیدروژن با افزایش نانوصفحات MoS_2 ، کاهش می یابد. ساختار به هم پیوسته سه بعدی رسانای پارچه کربنی فعال سازی شده، رسانندگی الکتریکی الکتروود را بهبود می بخشد و انتقال بار را تسریع می کند. هم چنین، لایه نشانی نانوصفحات دی-سولفید مولیبدن بر روی آن، به دلیل مساحت سطح زیاد آن، موقعیت های فعال در دسترس بیشتری برای جذب هیدروژن در اختیار قرار می گیرد. برای پایداری الکتروود LSV بررسی شد. شکل ۸، منحنی LSV الکتروود $\text{MoS}_2(180)/\text{Acc}$ را قبل و بعد از ۹۰۰ چرخه با روش CV با آنالیز نشان می دهد. بر این اساس، الکتروود $\text{MoS}_2(180)/\text{Acc}$ پایداری خوبی دارد و پتانسیل مازاد آن در چگالی جریان 10 mA/cm^2 -۱۰، کاهش کمی از ۱۰ درصد دارد. کاهش پتانسیل مازاد بعد از ۹۰۰ چرخه، نشان دهنده فعال شدن برخی از موقعیت ها با گذشت زمان در محلول الکتروولیت می باشد. براساس نتایج حاصل، استفاده از پارچه کربنی فعال شده به عنوان زیرلایه و بستر رسانا، مساحت سطح بزرگ در سه بعد ایجاد می کند. لایه-ی نانوصفحات دی سولفید مولیبدن بر روی پارچه کربنی با شبکه سه بعدی، نه تنها موقعیت های فعال و دسترس برای تولید هیدروژن را افزایش می دهد، بلکه انتقال بار بین کاتالیست و سطح الکتروود را بهبود می بخشد. لایه نشانی نانوصفحات دی-سولفید مولیبدن بر روی پارچه کربنی به روش الکتروفوریتیک، ساختار الکتروکاتالیست سه بعدی مناسب و بدون اتصال دهنده برای واکنش تولید هیدروژن معرفی می کند.



شکل ۶. منحنی های LSV برای الکتروودهای لایه نشانی شده در مدت زمان ۶۰ دقیقه بر روی پارچه کربنی فعال نشده ($\text{MoS}_2(60)/\text{cc}$) و فعال شده در زمان های ۳۰۰ و ۸۰۰ ثانیه ($\text{MoS}_2(60)/\text{Acc (300)}$) و ($\text{MoS}_2(60)/\text{Acc (800)}$).



شکل ۴. تصویر FESEM الکتروودهای (الف) $\text{MoS}_2(20)/\text{Acc}$ ، (ب) $\text{MoS}_2(60)/\text{Acc}$ ، (ج) $\text{MoS}_2(120)/\text{Acc}$ و (د) $\text{MoS}_2(180)/\text{Acc}$.



شکل ۵. آنالیز نقشه رنگی الکتروود $\text{MoS}_2(60)/\text{Acc}$.

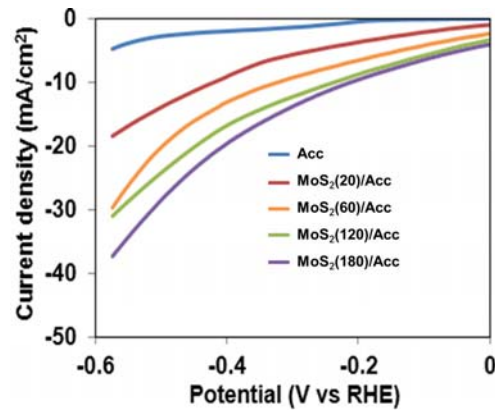
برای کنترل ضخامت لایه و مقدار ماده دی سولفید مولیبدن بر روی پارچه کربنی فعال شده، لایه نشانی در زمان مختلف ۲۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه انجام شد. با توجه به نتایج به دست آمده (شکل ۷)، با افزایش زمان لایه نشانی، پتانسیل مازاد آستانه کاهش می یابد و پتانسیل مازاد الکتروودهای $\text{MoS}_2(20)/\text{Acc}$ ، $\text{MoS}_2(60)/\text{Acc}$ ، $\text{MoS}_2(120)/\text{Acc}$ و $\text{MoS}_2(180)/\text{Acc}$ در چگالی جریان 10 mA/cm^2 -۱۰ به ترتیب در حدود (V vs RHE) -0.418 ، -0.320 ، -0.234 و -0.210 می باشد. براساس نتایج حاصل از تصاویر FESEM، افزایش زمان لایه نشانی، باعث افزایش مقدار نانوصفحات دی سولفید مولیبدن به عنوان ماده الکتروکاتالیستی در تولید هیدروژن بر

سیاسگزاری

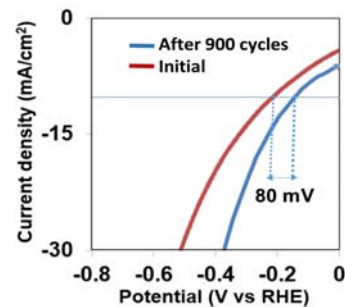
این پژوهش با حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه صنعتی سهند تبریز انجام پذیرفته است.

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 Chemistry & 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 MoS₂ 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 MoS₂ 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 MoSe₂ 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_xS₂ 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/MoS₂ 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 MoS₂-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.



شکل ۷. منحنی‌های LSV برای الکترودهای Acc، MoS₂(20)/Acc، MoS₂(60)/Acc، MoS₂(120)/Acc و MoS₂(180)/Acc.



شکل ۸. منحنی بررسی پایداری الکترود MoS₂(180)/Acc پس از ۹۰۰ چرخه با روش CV.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوصفحات MoS₂ با استفاده از روش الکتروفوریتیک 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 الکتروفوریتیک، الکترودی با ساختار سه‌بعدی و عاری از اتصال‌دهنده برای تولید هیدروژن به‌دست می‌دهد.