

# نانوهیبرید گرافن-مس/پالادیوم به عنوان یک الکتروکاتالیست مؤثر برای اکسایش هیدرازین

مریم دردی محمدی، سید رضا حسینی زوار محله<sup>+</sup>، شهرام قاسمی میر

آزمایشگاه تحقیقاتی نانوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، نانوهیبریدهای گرافن اکسید کاهش یافته (گرافن-مس) ( $Cu-rGO$ )، گرافن-پالادیوم ( $Pd-rGO$ ) و گرافن-مس/پالادیوم ( $Pd/Cu-rGO$ ) تهیه شدند و به عنوان مواد الکترودی برای الکتروکاتالیز اکسایش هیدرازین مورد استفاده قرار گرفتند. بدین منظور، نخست  $GO$  به روش هامر اصلاح شده، تهیه شد. در ادامه، برای تهیه نانوهیبرید  $GO$ ،  $Cu-rGO$  و پیش ماده فلزی با استفاده از هیدرازین مونوهیدرات، همزمان به طور شیمیایی کاهش یافتند. سپس، نانوهیبرید  $Pd/Cu-rGO$  از روش واکنش شیمیایی بین نانوهیبرید  $Cu-rGO$  و محلول اسیدی واجد پالادیوم کلرید، به وسیله جابه‌جایی گالوانی نانوذره‌های  $Cu$  با  $Pd^{II}$  به دست آمد. ریخت‌شناسی و اندازه ذره‌ها با استفاده از میکروسکوپی الکترون روبشی-گسیل میدانی ( $FE-SEM$ ) مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه‌های  $FE-SEM$ ، تشکیل نانوذره‌های  $Cu$  و  $Pd/Cu$  را به ترتیب با اندازه میانگین در حدود ۲۰ و ۱۵ nm بر سطح گرافن نشان داد. نقشه‌برداری عنصری از نانوهیبریدهای تهیه شده، پراکندگی یکنواخت نانوذره‌های  $Cu$  و  $Pd/Cu$  را بر روی بستر گرافنی به نمایش گذاشت. گروه‌های عاملی در  $GO$  و گرافن با استفاده از طیف‌بینی زیر قرمز تبدیل فوری تعیین شدند. با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس، ساختار نانوذره‌ها در نانوهیبریدها شناسایی شد. نتیجه‌های طیف‌بینی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که اصلاح الکتروکاتالیزور کربن شیشه‌ای ( $GCE$ ) با نانوهیبریدهای تهیه شده، به شیوه مؤثری مقاومت انتقال بار بین گونه‌های ردوکس و الکترودهای اصلاح شده را کاهش می‌دهد. قابلیت  $GCE$  اصلاح شده برای الکتروکاتالیز اکسایش هیدرازین در محلول بافر فسفات ۰/۱ M ( $pH=7$ ) مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده فعالیت الکتروکاتالیزی قابل پذیرش از الکتروکاتالیزور اصلاح شده در جهت اکسایش هیدرازین را نشان داد. همچنین، نانوهیبرید  $Pd/Cu-rGO$  افزون بر مساحت سطح بالا، به دلیل اثر هم‌افزایی بین  $Cu$  و  $Pd$ ، فعالیت الکتروکاتالیزی بالاتری را نسبت به اکسایش هیدرازین به نمایش گذاشت.

**واژگان کلیدی:** نانوهیبرید، گرافن، نانوذره‌های دوفلزی، الکتروکاتالیز، هیدرازین.

**KEYWORDS:** Nanohybrid; Graphene; Bimetallic nanoparticles; Electrocatalysis; Hydrazine.

## مقدمه

دارویی، به عنوان سوخت در پیل‌های سوختی هیدرازین مستقیم، سوخت موشک، عامل بازدارنده خوردگی در دیگ‌های بخار،

هیدرازین ( $N_2H_4$ ) به طور وسیعی به عنوان ماده خام در تهیه کودهای کشاورزی، مواد منفجره، رنگدانه‌ها، مواد شیمیایی عکاسی و

+Email: r.hosseini@umz.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات

دارد. بر اساس این یافته‌ها، به دلیل حضور اثر مشارکت در نتیجه حضور مس، فعالیت کاتالیستی Pd در الکتروکاتالیست اصلاح شده افزایش می‌یابد، که علت آن کاهش مرکز نوار d و در نتیجه جذب ضعیف گونه‌های جذب سطحی شونده کاتالیست پالادیوم می‌باشد [۱۵-۱۳].

گرافن<sup>۴</sup> یک تک لایه از اتم‌های کربن‌های با هیبریداسیون  $sp^2$  بوده و ساختار لانه زنبوری دارد [۱۶]. گرافن به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بی‌نظیری که دارد، کاربرد گسترده‌ای را در دارورسانی، دستگاه‌های ذخیره انرژی و حسگرها دارا می‌باشد [۱۷]. این امر به دلیل ویژگی‌های استثنایی گرافن شامل بی‌اثر بودن شیمیایی، هدایت گرمایی بالا، عبور نوری و آبدوستی فوق‌العاده در مقیاس نانو است [۱۸]. نانورقه‌های گرافن به عنوان بستری مناسب برای بارگزاری، تثبیت و پایدارسازی نانوذره‌ها برای تهیه نانوهیبریدهای با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بهتر نسبت به گرافن و نانوذره‌های انفرادی، با توجه به برتری‌های یگانه خود مانند ارزان بودن و تولید ساده از گرافیت، انحلال‌پذیری در آب و عامل‌دار کردن آسان، به کار گرفته می‌شوند.

استفاده از نانوهیبریدها به عنوان مواد اصلاح‌کننده سطح الکتروکاتالیست، سبب بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی مانند افزایش چگالی جریان و سرعت انتقال الکترون می‌شود. در نانوهیبریدها با ترکیب کردن مواد یا قراردادن واحدهای معدنی در یک چارچوب آلی با ویژگی‌های گوناگون، می‌توان به ترکیب‌هایی با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بهتر دست یافت [۱۹]. هیبرید کردن نانوذره‌ها با مواد کربنی مانند نانولوله‌های کربنی و نانورقه‌های گرافن به دلیل افزایش سطح مؤثر و به دنبال آن بهبود فعالیت الکتروکاتالیزی، در ساخت حسگرها و زیست حسگرهای الکتروشیمیایی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۰، ۲۱]. گرافن به دلیل مساحت سطح بالا و هدایت الکتریکی چشمگیری که دارد گزینه بسیار مناسبی برای استفاده به عنوان اصلاحگر برای الکتروکاتالیست هیدرازین می‌باشد. همچنین، استفاده از کاتالیست‌های مبتنی بر فلزهای ارزان مانند نانوذره‌های مس با کارایی کاتالیزی بالا مورد توجه قرار گرفته است. از سویی، هیبرید کردن این نانوذره‌ها با ورقه‌های گرافن منجر به افزایش کارایی هیبرید این ترکیب‌ها نسبت به حالت تک آن‌ها برای کاربردهای کاتالیزی می‌شود. افزون بر این، هیبرید کردن نانوذره‌های چندفلزی با مواد گوناگون کربنی به ویژه گرافن افزون بر افزایش بی‌نظیر خاصیت کاتالیزی، از میزان مصرف فلزهای نجیب می‌کاهد [۲۲]. استراتژی‌های جدیدی بر مبنای تهیه ساختارهای دوفلزی

حداوسط در تهیه صنعتی آفت‌کش‌ها، کاتالیست در واکنش‌های پلیمریزاسیون و آنتی‌اکسیدان مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱-۵]. از این رو، اندازه‌گیری آن در نمونه‌های زیست محیطی به روش‌های ساده الکتروشیمیایی و یا بررسی پتانسیل الکتروکاتالیست آن در پیل‌های سوختی از اهمیت زیادی برخوردار است. متأسفانه، سینتیک اکسایش الکتروشیمیایی هیدرازین در سطح الکتروکاتالیست‌ها و به اضافه ولتاژ زیادی نیازمند است. اصلاح سطح الکتروکاتالیست با عنوان الکتروکاتالیست اصلاح شده شیمیایی<sup>۱</sup> رویکردی مناسب به منظور افزایش سرعت انتقال الکترون و کاهش اضافه ولتاژ است [۶-۹]. بنابراین، باید از ترکیباتی با گزینش‌پذیری و حساسیت بالا به عنوان مواد الکتروکاتالیست، جهت افزایش سرعت انتقال الکترون و کاهش اضافه ولتاژ استفاده شود. مطالعه‌ها نشان داده است که فلزهای نجیب<sup>۲</sup> به‌ویژه پالادیوم، از بهترین کاتالیست‌های مورد استفاده در الکتروکاتالیست هیدرازین می‌باشند [۱۱، ۱۰]. به دلیل قیمت بالای فلزهای نجیب، برای کاهش میزان مصرف این دسته از فلزها و با توجه به اثر هم‌افزایی<sup>۳</sup> کاتالیست‌ها، الکتروکاتالیست‌ها اصلاح شده به‌وسیله نانوذره‌های فلزی به‌وجود آمدند.

نانوذره‌ها، به دلیل داشتن نسبت بالای سطح به حجم، سرعت زیاد انتقال الکترون و رسانایی الکتریکی بالا، قابلیت کاتالیستی مناسبی دارند به طوری که برای ساخت الکتروکاتالیست‌های تکرارپذیر، انتخاب‌گر و قابل اطمینان مفید می‌باشند. برای الکتروکاتالیست‌های اصلاح شده به‌وسیله نانوذره‌ها سه برتری وجود دارد که شامل افزایش فعالیت کاتالیزی، بهبود انتقال جرم و سطح مؤثر زیاد می‌باشد که دقت بیشتر و حساسیت زیادتری را نسبت به الکتروکاتالیست‌های اصلاح نشده از خود نشان می‌دهند [۱۲]. همچنین، الکتروکاتالیست‌های اصلاح شده به‌وسیله نانوذره‌های دوفلزی، برتری‌هایی مانند عملکرد الکتروکاتالیزی بهتر، حساسیت و پایداری بیشتر نسبت به سامانه‌های الکتروکاتالیست اصلاح شده با سامانه‌های تک فلزی نشان می‌دهند. به‌طورمعمول سامانه‌های دوتایی و سه‌تایی فعالیت کاتالیزی بهبود یافته‌ای را بروز می‌دهند که این امر به اثر مشارکت مربوط می‌شود. مفهوم اثر مشارکت به بهبود خاصیت الکترونی یک فلز در کنار یک فلز دیگر (دارای برهمکنش لیگاند-الکترونی یا کشش) مربوط می‌شود. می‌توان از تئوری مرکز نوار- d فلز برای درک بهتر این اثر کمک گرفت. بر مبنای این نظریه، مرکز نوار d فلز پالادیوم یک نقش کنترل‌کننده‌ای در اندازه‌گیری میزان تمایل به جذب گونه‌های جذب شونده توسط فلزهای واسطه

(۱) Chemically modified electrodes

(۲) Noble metals

(۳) Synergistic effect

(۴) Graphene

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که تاکنون سنتز نانوهیبریدهای گرافن اکسید کاهش یافته-مس (Cu-rGO) و گرافن-مس/پالادیوم (Pd/Cu-rGO) برای بررسی الکترواکسایش هیدرازین گزارش نشده است. بدین منظور، با استفاده از GO به عنوان بستر، نانوهیبرید Cu-rGO به روش کاهش شیمیایی تهیه شد. سپس، با استفاده از GRR، نانوذره‌های مس تثبیت شده بر روی گرافن با پالادیوم، نانوهیبرید دوفلزی Pd/Cu-rGO به دست آمد. پس از مشخصه‌یابی نانوهیبریدهای تهیه شده، در ادامه برای اصلاح سطح GCE برای مطالعه الکترواکسایش هیدرازین مورد استفاده قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### مواد و واکنش‌دهنده‌ها

جدول ۱، مشخصه‌های مواد شیمیایی مورد استفاده را نشان می‌دهد.

#### دستگاه‌وری

ریخت‌شناسی نانوهیبریدها و قطر متوسط ذرها با استفاده از FE-SEM مدل Mira2TESCAN مجهز به طیف‌بینی پراکنش انرژی<sup>۷</sup> و نقشه برداری عنصری پرتو X بررسی شد. گروه‌های عاملی موجود در GO با استفاده از دستگاه FT-IR مدل Tensor۲۷ از شرکت Bruker، آلمان شناسایی شدند. فاز بلوری نانوذره‌ها با استفاده از دستگاه XRD، مدل PW۱۷۱۳ از شرکت Philips، هلند مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات Autolab مدل PGSTAT 302 N دارای بسته نرم‌افزاری Nova از شرکت متروهم، هلند و دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات از شرکت سما، ایران انجام شدند. برای انجام مطالعه‌های طیف بینی آمپدانس الکتروشیمیایی (EIS) از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات Palmsense دارای بسته نرم افزاری ۴.۲.۲ PSTrace، هلند استفاده شد. دستگاه‌های میکروسانتزیفیوژ (D.T.A.P. Instrument مدل T32، ایران) و متر pH (Aqualytic-AL10PH، آلمان) و حمام فراصوت (Bandelin-DT 31، آلمان) نیز مورد استفاده قرار گرفتند. برای کاهش افت اهمی از یک سامانه سه الکترودی شامل GCE اصلاح شده، نقره/نقره کلرید/پتاسیم کلرید و میله پلاتین به ترتیب به عنوان الکترودهای کار، مرجع و کمکی استفاده شد.

جدول ۱ - مشخصه‌های مواد شیمیایی

ردیف	نام ترکیب	فرمول شیمیایی	درصد خلوص	نام شرکت سازنده
۱	پودر گرافیت	C	قطر ذره‌ها: ۰/۱۰mm	فلوکا <sup>۱</sup>
۲	مس سولفات پنج آبه	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	۹۹	مرک <sup>۲</sup>
۳	سولفوریک اسید	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	>۹۸	مرک
۴	نیتریک اسید	HNO <sub>3</sub>	>۷۵	مرک
۵	هیدروژن پراکسید	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	>۳۰	مرک
۶	پالادیوم کلرید	PdCl <sub>2</sub>	>۸۵	مرک
۷	پتاسیم دی هیدروژن فسفات	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	۹۹	سیگما آلدریچ <sup>۳</sup>
۸	دی پتاسیم هیدروژن فسفات	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	۹۹	سیگما آلدریچ
۹	هیدرازین مونوهیدرات	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	>۸۰	مرک
۱۰	پتاسیم هگزاسیانوفرات (II)	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	> ۹۹	مرک
۱۱	پتاسیم هگزاسیانوفرات (III)	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	> ۹۹	مرک
۱۲	هیدروکلریک اسید	HCl	۳۷	مرک
۱۳	پتاسیم کلرید	KCl	>۹۹	مرک
۱۴	اتانول	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	۹۶	مرک
۱۵	نافیون	Nafion	۵ Wt% در اتانول	دوپانت <sup>۴</sup>
۱۶	سدیم هیدروکسید	NaOH	۹۹	مرک
۱۷	پتاسیم پرمنگنات	KMnO <sub>4</sub>	۹۹	مرک
۱۸	آلومینا	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>۹۹	مرک

به جای انواع تک فلزی توسعه داده شده‌اند. این ساختارها به دلیل اثر هم افزایی نانوذره‌های دوفلزی، ویژگی‌های کاتالیزی خوبی از خود نشان می‌دهند [۲۳، ۲۴]. برای کاهش میزان مصرف فلزهای نجیب و در نتیجه کاهش هزینه تمام شده برای تهیه کاتالیست‌های چندفلزی، روشی بر پایه جابه جایی خود به خودی فلز غیرنجیب به وسیله فلز نجیب دیگر ارایه شده است. به این فرایند واکنش جابه جایی گالوانی<sup>۵</sup> یا انتقال فلز<sup>۶</sup> می‌گویند [۲۵]. این استراتژی دارای برتری‌های زیادی از جمله کاهش بارگذاری فلز نجیب با اضافه کردن عنصر فلزی ارزان قیمت دیگر و همچنین افزایش فعالیت الکتروکاتالیزی می‌باشد.

(۱) Fluka

(۳) Sigma-aldrich

(۵) Galvanic replacement reaction (GRR)

(۷) Energy dispersive spectroscopy (EDS)

(۲) Merck

(۴) Dupont

(۶) Transmetalation

## اصلاح الکتروود

سطح GCE با مواد الکتروودی تهیه شده، به روش قطره‌گذاری اصلاح شد. برای این منظور، نخست سطح الکتروود با دوغابی از پودر آلومینا (میانگین اندازه ذره‌ها  $0.5 \mu\text{m}$ ) بر روی پارچه مخصوص صیقل داده شد تا سطحی براق به دست آید. سپس، الکترودهای صیقل داده شده تحت امواج فراصوت به مدت ۲ دقیقه در اتانول خالص تمیز و با آب مقطر شسته شد. برای اطمینان از تمیز شدن سطح الکتروود، از روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول  $0.5 \text{ M}$  سولفوریک اسید در بازه پتانسیلی  $0.1-0 \text{ V}$  نسبت به الکتروود شاهد با سرعت روبش پتانسیل  $50 \text{ mV s}^{-1}$  استفاده شد. سپس، الکتروود توسط آب مقطر شسته و قطره‌گذاری در سطح آن انجام پذیرفت. در روش قطره‌گذاری، نخست سوسپانسیون همگنی از مواد تهیه شده در آب یون‌زدایی شده ( $2 \text{ mg/mL}$ ) تهیه شد. به دنبال آن،  $10 \mu\text{L}$  از سوسپانسیون تهیه شده در سطح الکتروود قرار داده شد. پس از خشک شدن سوسپانسیون، سطح الکتروود با  $2 \mu\text{L}$  از محلول نافیون رقیق شده با اتانول، به عنوان چسب<sup>۱</sup> پوشانده شد.

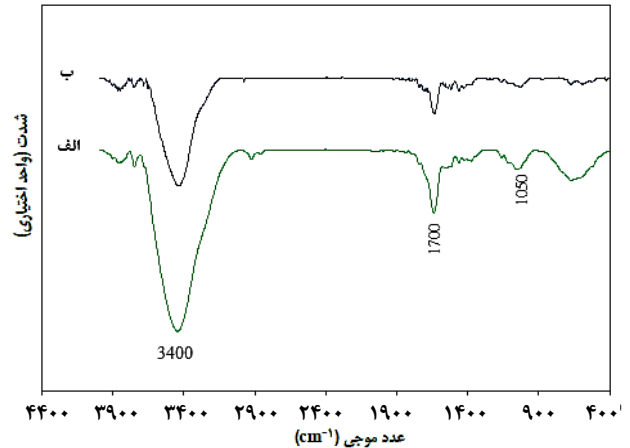
## نتیجه‌ها و بحث

## مطالعه FT-IR

طیف‌بینی زیرقرمز یکی از پرکاربردترین روش‌های کیفی در شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار یک گونه می‌باشد. به منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در GO و rGO از طیف‌های FT-IR استفاده شد (شکل ۱). وجود یک پیک پهن و شدید در  $\text{cm}^{-1}$   $3400$  مربوط به ارتعاش‌های کششی OH است که نشان‌دهنده گروه‌های OH موجود بر روی گرافن و همچنین رطوبت موجود در نمونه یا KBr می‌باشد. پیک‌های جذبی مشاهده شده در شکل (الف) در  $1700$  و  $1050 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش‌های کششی گروه‌های C=O و C-O-C می‌باشد. ضعیف شدن این پیک‌ها در شکل (ب)، نشان‌دهنده کاهش شیمیایی گرافن اکسید به گرافن است.

## بررسی FE-SEM، مطالعه EDS و نقشه‌برداری عنصری

در شکل ۲ قسمت الف، تصویرهای FE-SEM از rGO تهیه شده به روش کاهش شیمیایی گرافن اکسید را نشان می‌دهد که شامل صفحه‌های گرافنی ورقه‌ای شکل و چروک خورده می‌باشد. ماهیت چروک‌خوردگی گرافن باعث افزایش مساحت سطح مؤثر الکتروود مفید می‌شود، زیرا چروک‌خوردگی ورقه‌های گرافن مانع از



شکل ۱- طیف‌های FT-IR از GO (الف) و rGO (ب)

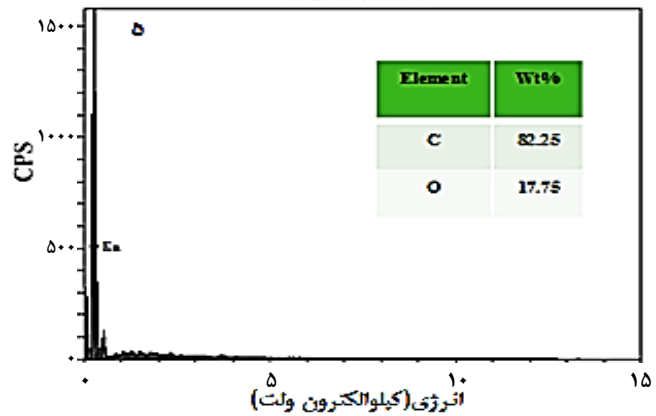
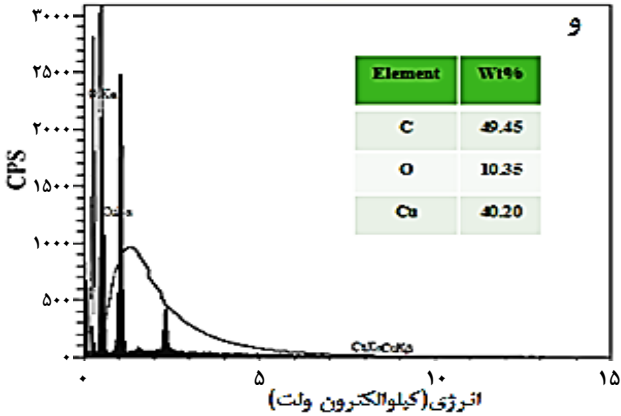
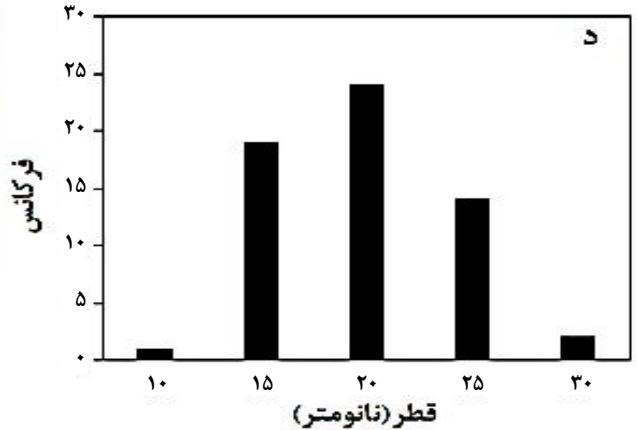
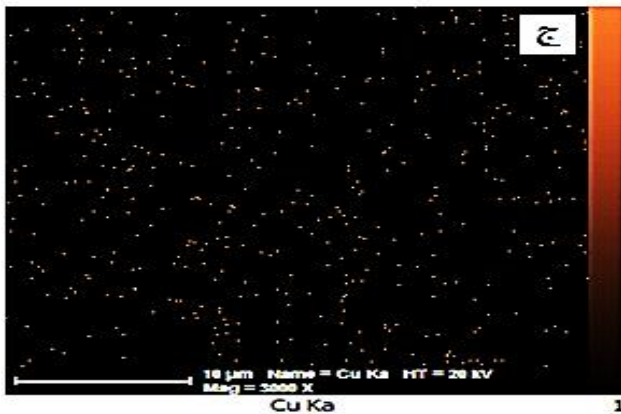
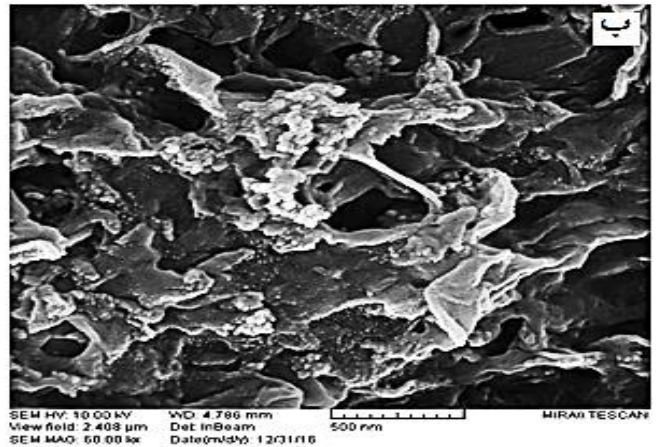
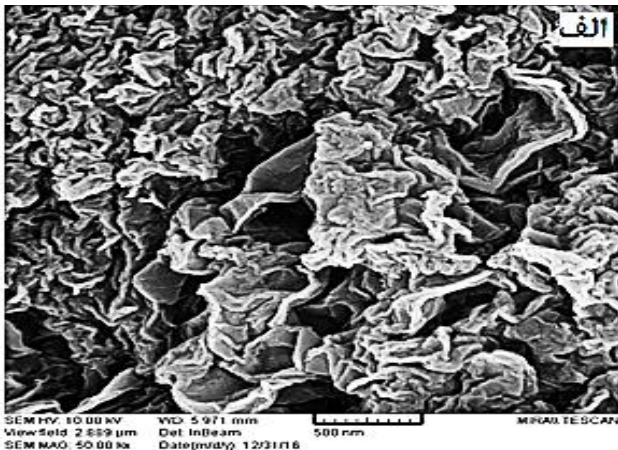
## سنتر نانوهیبرید Pd/Cu-rGO

در نخست، گرافیت اکسید به روش هامر اصلاح شده، تهیه شد [۲۶].  $0.25 \text{ g}$  گرم از پودر گرافیت اکسید تهیه شده به آب یون‌زدایی شده اضافه شده و به مدت ۱ ساعت درون حمام فراصوت قرار گرفت تا ورقه‌های گرافیت اکسید از هم جدا شده و به GO تبدیل گردند. در بشر دیگر، مقدار  $0.4 \text{ g}$  از مس سولفات در  $10 \text{ mL}$  آب مقطر حل شده و قطره قطره به سوسپانسیون GO در حال هم‌زده شدن، افزوده شد تا یون‌های مس بر سطح ورقه‌های گرافنی جذب سطحی شوند. سپس،  $2 \text{ mL}$  هیدرازین مونوهیدرات غلیظ، قطره قطره به سوسپانسیون مزبور اضافه شده تا GO موجود در نانوهیبرید به گرافن و یون‌های مس به حالت فلزی کاهش یابند. در پایان، رسوب نانوهیبرید Cu-rGO جداسازی، شسته و خشک شد.  $0.14 \text{ g}$  از پودر نانوهیبرید Cu-rGO به آرامی به  $50 \text{ mL}$  محلول  $0.1 \text{ M}$  HCl دارای  $10^{-3} \text{ M}$   $\text{PdCl}_2$  افزوده شده و در درون حمام فراصوت پراکنده شد. نانوهیبرید Pd/Cu-rGO از GRR بین نانوذره‌های مس و یون‌های پالادیوم سنتر می‌شوند.

## سنتر نانوهیبرید Pd-rGO

$0.25 \text{ g}$  گرم از پودر گرافیت اکسید به  $90 \text{ mL}$  آب یون‌زدایی شده افزوده شد و به مدت ۱ ساعت درون حمام فراصوت قرار گرفت. در بشر دیگری، مقدار  $0.17 \text{ g}$  از  $\text{PdCl}_2$  در  $50 \text{ mL}$  آب یون‌زدایی شده حل شده و قطره قطره به سوسپانسیون GO در حال هم‌زدن افزوده شد. سپس،  $2 \text{ mL}$  از هیدرازین مونوهیدرات غلیظ به سوسپانسیون مزبور افزوده شد و به مدت ۴۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. رسوب نانوهیبرید Pd-rGO جداسازی، شسته و خشک شد.

(۱) Binder



شکل ۲- تصویرهای FE-SEM از rGO (الف) و نانوهیبرید Cu-rGO تهیه شده (ب). (ج) نقشه برداری عنصری از Cu در Cu-rGO. (د) نمودار توزیع فراوانی اندازه ذره‌های مس در نانوهیبرید Cu-rGO. طیف‌های EDS از rGO (ه) و Cu-rGO (و)

خوب بر سطح گرافن مشهود است. برای تعیین محل دقیق عناصر و توزیع آن‌ها از فن نقشه برداری عنصری استفاده شد. این نقشه‌ها برای هر عنصر با رنگ متفاوت تهیه می‌شوند. تصویر (ج) نتیجه به دست آمده از نقشه برداری عنصری را برای مس در نانوهیبرید Cu-rGO نشان می‌دهد. نقشه گرفته شده از نانوذره‌های مس، پراکندگی نسبتاً یکنواخت این نانوذره‌ها را بر روی بستر گرافنی تأیید

به هم پیوستن این ورقه‌ها شده و از تشکیل ساختار گرافیتی شکل جلوگیری می‌کند [۲۷]. ظهور این چروک خوردگی‌ها می‌تواند به علت خروج حلال از صفحه‌های گرافنی و یا برقراری پیوند هیدروژنی بین گروه‌های عاملی اکسیژن دار باقی مانده بر سطح گرافن باشد. تصویر (ب)، تصویر FE-SEM از نانوهیبرید Cu-rGO را نشان می‌دهد. حضور نانوذره‌های بسیار ریز مس با پراکندگی به نسبت

نانوذره‌های Pd را در نانوهیبرید Pd-rGO اثبات می‌کنند. این خطها به علت انتقال‌های مجاز از ترازهای بالاتر به تراز L پالادیوم می‌باشد. وجود دو عنصر کربن و اکسیژن نیز نشان‌دهنده ساختار گرافنی می‌باشد. همچنین، با توجه به نتیجه‌های EDS به دست آمده برای Pd/Cu-rGO در شکل (و) خطهای طیفی Pd L $\alpha$  و Pd L $\beta$  حضور ذره‌های Pd و همچنین خطهای پرتوی Cu K $\alpha$ ، Cu L $\alpha$  و Cu K $\beta$  حضور ذره‌های Cu را اثبات می‌کنند. مطابق داده‌های EDS مقدار Cu و Pd به ترتیب برابر با ۲۰/۸ و ۲۹/۶ wt% تعیین شد. بر اساس نسبت عناصر پالادیوم-مس می‌توان گفت که تقریباً نیمی از ذره‌های مس در اثر GRR با نانوذره‌های پالادیوم تعویض شده‌اند و منجر به تشکیل نانوذره‌های دوفلزی Pd/Cu بر روی بستر گرافن می‌شوند. همچنین، ترسیب نانوذره‌های پالادیوم به میزان مس موجود در نانوهیبرید بستگی دارد.

### مطالعه‌های XRD

برای مطالعه و بررسی ساختار بلوری rGO و نانوهیبرید Cu-rGO از الگوی XRD پودری در بازه  $2\theta = 7-80^\circ$  استفاده شد (شکل ۴). همان‌گونه که در (الف) دیده می‌شود، وجود پیک‌های شاخص در موقعیت‌های  $(002)$  و  $(001)$  ( $25.8^\circ$  و  $42.4^\circ$ ) مربوط به کربن، بر حضور ساختار گرافنی دلالت دارند [۲۸]. همچنین، پیک‌های اصلی در (ب) که در موقعیت‌های  $(111)$  ( $43.25^\circ$ )،  $(200)$  ( $50.4^\circ$ ) و  $(220)$  ( $74.3^\circ$ ) ظاهر شده‌اند، بر ساختار مکعبی در Cu مطابقت دارند [۲۹، ۳۰].

می‌توان اندازه بلورکها را با استفاده از معادله دبی-شرر<sup>۱</sup> (۱) به دست آورد:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

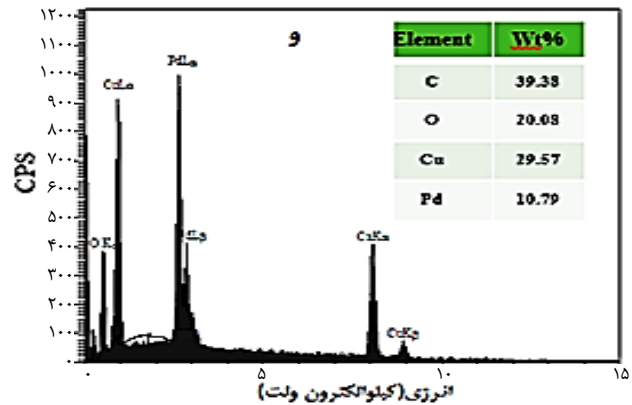
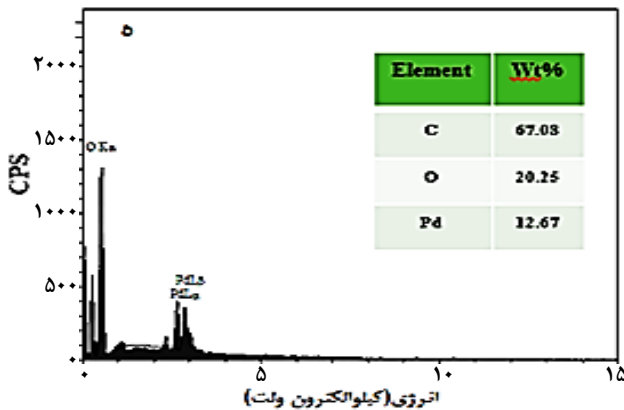
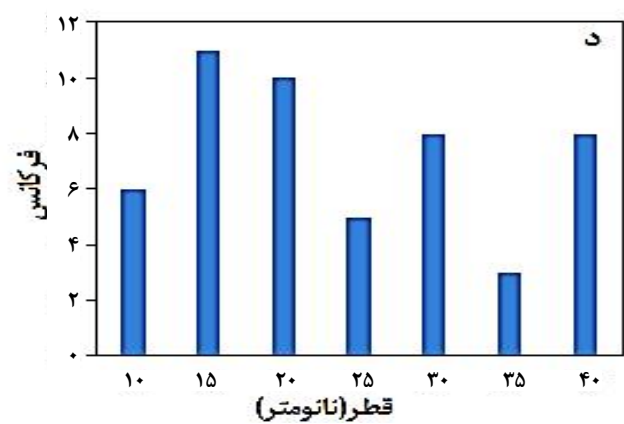
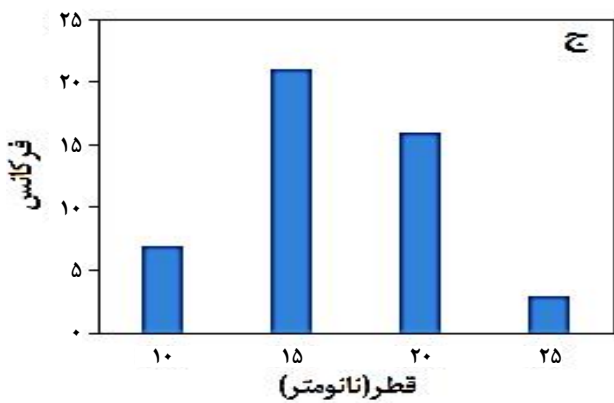
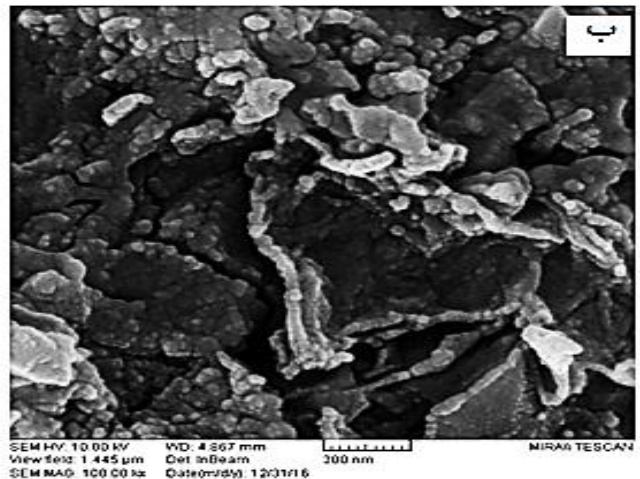
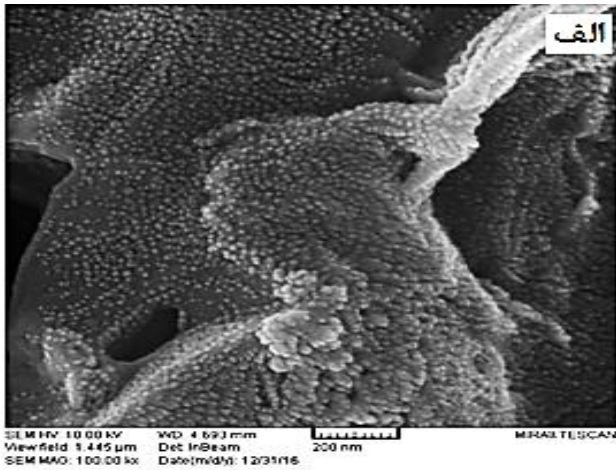
که در آن d اندازه بلورک بر حسب نانومتر،  $(A^\circ)$  طول موج پرتو X، k ضریب شکل بلور ( $0.89$ )،  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع (FWHM) بر حسب رادیان و  $\theta$  زاویه پراکندگی براگ بر حسب درجه است. با استفاده از بلندترین پیک موجود در طیف اندازه بلورک به دست آمده ۱۷ nm می‌آید. همان‌گونه که دیده می‌شود، اندازه بلورک به دست آمده از داده‌های XRD کوچک‌تر از اندازه ذره‌ها به دست آمده از FE-SEM است. دلیل چنین امری، تخمین اندازه ذره‌ها از پیک شاخص در معادله دبی-شرر می‌باشد زیرا پیک شاخص، ذره‌های با اندازه‌های کوچک‌تر و بزرگ‌تر را دربر نمی‌گیرد. همچنین،

می‌کند. برای بررسی آماری قطر نانوذره‌ها، نمودار توزیع فراوانی نانوذره‌ها برای نانوهیبرید Cu-rGO در شکل (د) آورده شده است. برای رسم نمودار توزیع فراوانی، به طور اتفاقی ذره‌ها از قسمت‌های گوناگون نمونه انتخاب و قطر آن‌ها با نرم‌افزار دیجی‌مایزر<sup>۱</sup> اندازه‌گیری شد. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، اندازه ذره‌های مس در بازه ۱۰-۳۰ nm متغیر و بیشترین فراوانی مربوط به ذره‌هایی با قطر ۲۰ nm می‌باشد. برخی از میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی دارای سامانه EDS هستند که می‌توان از آن برای شناسایی و تعیین درصد عناصر موجود در نمونه استفاده کرد. همان‌گونه که در طیف مربوط به rGO دیده می‌شود (شکل ه)، وجود تنها دو عنصر کربن و اکسیژن در طیف نشانگر خلوص بالای گرافن سنتز شده می‌باشد. وجود اکسیژن در طیف می‌تواند به علت حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار کاهش نیافته در سطح گرافن و یا رطوبت موجود در نمونه باشد. شکل (و)، طیف EDS مربوط به نانوهیبرید Cu-rGO را با ترکیب درصدی وزنی در حدود ۴۹/۴، ۱۰/۴ و ۴۰/۲ به ترتیب برای C، O و Cu نشان می‌دهد. خطوط طیفی Cu K $\alpha$ ، Cu L $\alpha$  و Cu K $\beta$  نشان داده شده در تصویر، حضور گونه‌های مس در ترکیب را تأیید می‌کنند. این خطوط به علت انتقال‌های مجاز از ترازهای بالاتر به ترازهای پایین‌تر مس می‌باشند. خطوط کربن و اکسیژن نیز نشان‌دهنده وجود ساختار گرافنی می‌باشند.

شکل ۳-الف، تصویر FE-SEM از نانوهیبرید Pd-rGO را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصویر مشخص است، نانوذره‌های پالادیوم که به صورت نقاط سفید رنگ دیده می‌شوند، به صورت به‌طور کامل یکنواخت بر صفحه‌های گرافن تثبیت شده‌اند. شکل (ب) تصویر FE-SEM حضور نانوذره‌های دوفلزی مس-پالادیوم را روی ساختار ورقه‌ای شکل گرافن در نانوهیبرید Pd/Cu-rGO نشان می‌دهد. شکل (ج) نمودار توزیع اندازه ذره‌های Pd را در بازه ۱۰-۲۵ nm موجود در نانوهیبرید Pd-rGO نشان می‌دهد. شکل (د)، نمودار توزیع اندازه ذره‌های دوفلزی Pd/Cu را در نانوهیبرید Pd/Cu-rGO نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، طی GRR نانوذره‌های مس با یون‌های پالادیوم و ترسیب نانوذره‌های Pd/Cu، پراکندگی اندازه ذره‌ها افزایش یافته است. به منظور شناسایی و تعیین درصد عناصر تشکیل دهنده نمونه‌های مورد نظر از EDS استفاده شد. همان‌گونه که در شکل (ه) مشاهده می‌شود، خطوط طیفی Pd L $\alpha$  و Pd L $\beta$ ، حضور

(۱) Digimizer

(۲) Debye-Scherrer



شکل ۳- تصاویرهای FE-SEM از Pd-rGO (الف) و نانوهیبرید Pd/Cu-rGO (ب). نمودار توزیع فراوانی اندازه ذره‌های Pd-rGO (ج) و Pd/Cu-rGO (د). طیف‌های EDS از Pd-rGO (ه) و Pd/Cu-rGO (و)

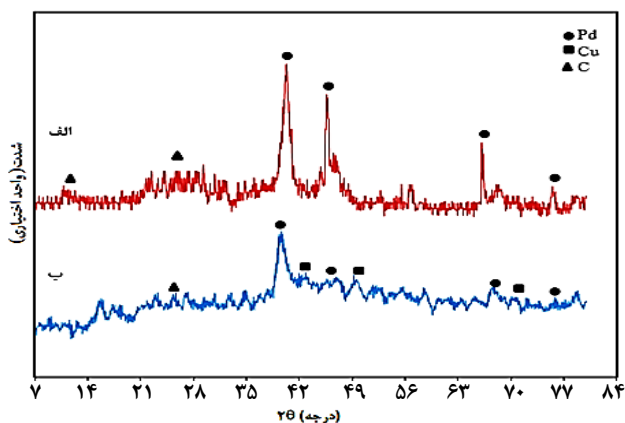
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

که در آن  $h, k$  و  $l$  نشان‌دهنده شاخص‌های میلر<sup>۲</sup> می‌باشند. مقدار پارامتر شبکه  $a$  برای Cu با استفاده از معادله (۲) در حدود ۳/۶ به دست آمد.

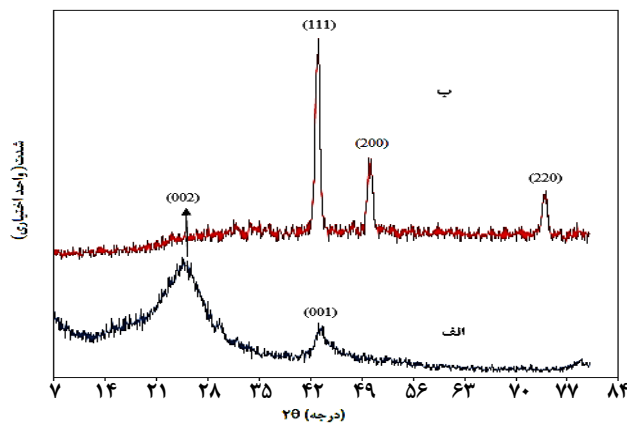
پارامتر شبکه را می‌توان از داده‌های XRD محاسبه کرد. پارامتر شبکه برای Cu با استفاده از فاصله  $d^{(111)}$  برای صفحه‌های (۱۱۱) که توسط نرم‌افزار Xpert به دست می‌آید و با استفاده از معادله (۲) که مربوط به سامانه مکعبی می‌باشد، محاسبه می‌شود:

(۱) d-spacing

(۱) Miller indices



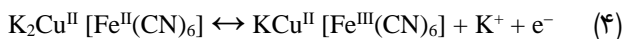
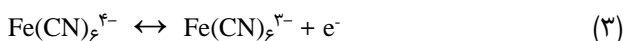
شکل ۵- الگوی XRD از Pd-rGO (الف) و Pd/Cu-rGO (ب)



شکل ۴- الگوهای XRD پودری از rGO (الف) و Cu-rGO (ب)

شکل ۵، الگوی XRD پودری را برای Pd-rGO و Pd/Cu-rGO نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل (الف) مشاهده می‌شود، وجود پیک‌های شاخص در (۱۱۱)  $40/40^\circ$ ، (۲۰۰)  $45/79^\circ$ ، (۲۲۰)  $66/33^\circ$ ، (۳۱۱)  $75/58^\circ$  بر وجود ساختار بلوری Pd (که در شکل با دایره مشخص شده است) دلالت دارند [۳۱]. اندازه بلورکها با استفاده از معادله دبی-شرر، ۱۸ nm تخمین زده شد. پیک‌های کربن موجود در شکل به علت وجود ساختار گرافنی در نانوهیبرید تهیه شده می‌باشد. همچنین، در شکل (ب) افزون بر پیک‌های Pd، پیک‌های مربوط به مس نیز به طور خیلی ضعیف دیده می‌شوند [۲۹،۳۰]. در طی GRR، اتم‌های Pd که به تازگی کاهش یافته، از روش واکنش با اتم‌های مس، ترسیب می‌شوند و سرانجام یک ناحیه بین سطحی دوفلزی را تولید می‌کند. اگر این ناحیه به شدت در میزان و عمق پایین باشد، XRD قادر به نمایش حضور آن نخواهد بود. این موضوع نشان می‌دهد که چرا تمایل به آلیاژشدگی چشمگیری در الگوی پراش مکعبی مرکز وجوه پر دیده نمی‌شود [۳۲]. پارامترهای شبکه برای Pd در Pd-rGO با استفاده از فاصله d برای صفحه‌های (۱۱۱) و با استفاده از معادله ۲ که مربوط به سامانه مکعبی می‌باشد، ۲/۸ به دست آمد.

شکل ۵، الگوی XRD پودری را برای Pd-rGO و Pd/Cu-rGO نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل (الف) مشاهده می‌شود، وجود پیک‌های شاخص در (۱۱۱)  $40/40^\circ$ ، (۲۰۰)  $45/79^\circ$ ، (۲۲۰)  $66/33^\circ$ ، (۳۱۱)  $75/58^\circ$  بر وجود ساختار بلوری Pd (که در شکل با دایره مشخص شده است) دلالت دارند [۳۱]. اندازه بلورکها با استفاده از معادله دبی-شرر، ۱۸ nm تخمین زده شد. پیک‌های کربن موجود در شکل به علت وجود ساختار گرافنی در نانوهیبرید تهیه شده می‌باشد. همچنین، در شکل (ب) افزون بر پیک‌های Pd، پیک‌های مربوط به مس نیز به طور خیلی ضعیف دیده می‌شوند [۲۹،۳۰]. در طی GRR، اتم‌های Pd که به تازگی کاهش یافته، از روش واکنش با اتم‌های مس، ترسیب می‌شوند و سرانجام یک ناحیه بین سطحی دوفلزی را تولید می‌کند. اگر این ناحیه به شدت در میزان و عمق پایین باشد، XRD قادر به نمایش حضور آن نخواهد بود. این موضوع نشان می‌دهد که چرا تمایل به آلیاژشدگی چشمگیری در الگوی پراش مکعبی مرکز وجوه پر دیده نمی‌شود [۳۲]. پارامترهای شبکه برای Pd در Pd-rGO با استفاده از فاصله d برای صفحه‌های (۱۱۱) و با استفاده از معادله ۲ که مربوط به سامانه مکعبی می‌باشد، ۲/۸ به دست آمد.

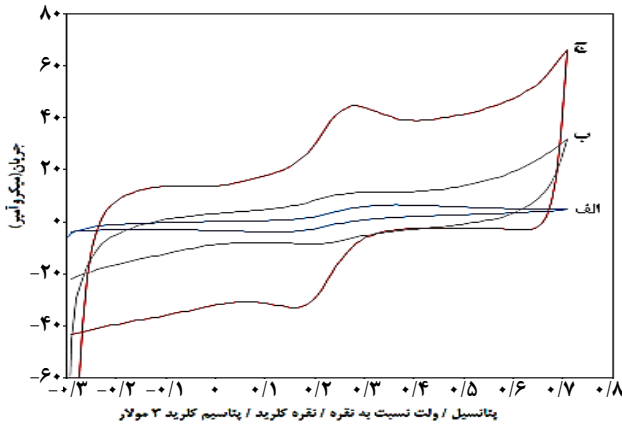


پاسخ الکتروشیمیایی Pd-rGO/GCE و Pd-Cu-rGO/GCE در محلول ۰/۱ M KCl دارای ۱/۰ mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  در شکل ۷ نشان داده شده است. مقدار  $\Delta E_p$  برای زوج ردوکس  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  در سطح Pd/Cu-rGO/GCE حدود ۱۰۰ mV به دست آمد. همچنین، میزان شدت جریان دماغه آندی در سطح Pd/Cu-rGO/GCE

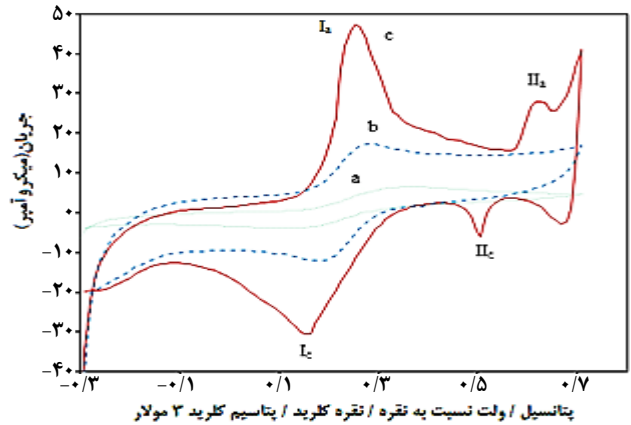
### بررسی رفتار الکتروشیمیایی

به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی GCE اصلاح نشده، rGO/GCE و Cu-rGO/GCE، فن ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۰/۱ M KCl دارای ۱/۰ mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  برای Cu-rGO/GCE مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۶). همان‌گونه که در شکل (الف) مشاهده می‌شود، در سطح GCE اصلاح نشده، یک زوج ردوکس با اختلاف پتانسیل دماغه‌های آندی و کاتدی ( $\Delta E_p$ ) حدود

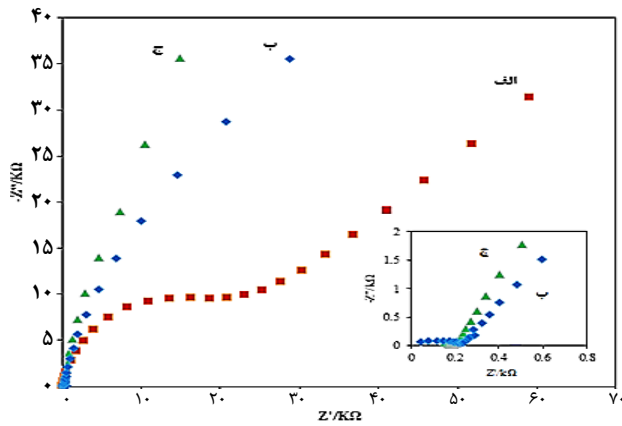




شکل ۷- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای (الف) GCE برهنه، (ب) Pd-rGO/GCE و (ج) Pd/Cu-rGO/GCE در محلول 0.1 M KCl دارای 1/0 mM [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>۴-۳</sup> در  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$



شکل ۶- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای (a) GCE اصلاح نشده، (b) rGO/GCE و (c) Cu-rGO/GCE در محلول 0.1 M KCl دارای 1/0 mM [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>۴-۳</sup> در  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$



شکل ۸- نمودارهای نایکوئیست مربوط به (الف) GCE اصلاح نشده، (ب) rGO/GCE و (ج) Cu-rGO/GCE در محلول 0.1 M KCl دارای 1/0 mM [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>۴-۳</sup>

همچنین، نیم‌دایره در نمودار نایکوئیست Cu-rGO/GCE به تقریب از بین می‌رود. دلیل این امر نیز اثر هم‌افزایی ویژگی‌های نانورقه‌های گرافنی و نانوذره‌های فلزی در هیبرید Cu-rGO/GCE می‌باشد. از سویی، شیب ناحیه خطی در Cu-rGO/GCE بیشتر از rGO/GCE است که نشان‌دهنده بهبود انتقال یون و افزایش جرم در سطح Cu-rGO/GCE است.

به منظور بررسی ویژگی‌های سطح مشترک الکترو-الکترولیت و انتقال بار در سطح GCE، Pd-rGO/GCE و Pd/Cu-rGO/GCE، EIS مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۹). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، قطر نیم‌دایره در نمودار نایکوئیست مربوط به GCE

حدود ۳/۵ برابر Pd/rGO/GCE می‌باشد که نشان می‌دهد حضور نانوذره‌های دوفلزی تا حد زیادی سرعت انتقال الکترون را بین گونه‌های ردوکس و سطح الکتروود افزایش داده‌اند.

### مطالعه‌های EIS

EIS روشی ساده و کارآمد برای مطالعه رفتار سطح الکتروود می‌باشد که می‌توان از این فن برای بررسی سرعت انتقال بار و یون در سطح مشترک الکتروود-الکترولیت استفاده کرد [۳۵]. بخش نیم‌دایره امپدانس در فرکانس‌های بالا مربوط به فرایندهای کنترل شده با انتقال الکترون و بخش خطی در فرکانس‌های پایین که مربوط به فرایند کنترل شده با انتشار می‌باشد. قطر نیم‌دایره برابر با مقاومت انتقال بار<sup>۱</sup> می‌باشد. از این رو، هرچه R<sub>ct</sub> کمتر باشد، قطر نیم‌دایره کوچک‌تر می‌شود. همچنین، هر چه شیب قسمت خطی زیادتر باشد، مقاومت واربورگ<sup>۲</sup> برای ورود و خروج یون کمتر است. نمودارهای نایکوئیست برای GCE برهنه، rGO/GCE و Cu-rGO/GCE در محلول 0.1 M KCl دارای 1/0 mM [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>۴-۳</sup> در پتانسیل مدار باز<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸). همان‌گونه که دیده می‌شود، قطر نیم‌دایره در نمودار نایکوئیست مربوط به GCE بزرگ است در حالی که این قطر در نمودار نایکوئیست rGO/GCE نسبت به GCE، کاهش چشمگیری نشان می‌دهد. این امر نشان‌دهنده کاهش مقاومت در برابر انتقال الکترون گونه الکتروفعال [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>۴-۳</sup> در سطح rGO/GCE است که به دلیل مساحت سطح زیاد و هدایت الکتریکی بالای گرافن می‌باشد.

(۱) Charge transfer resistance (R<sub>ct</sub>)

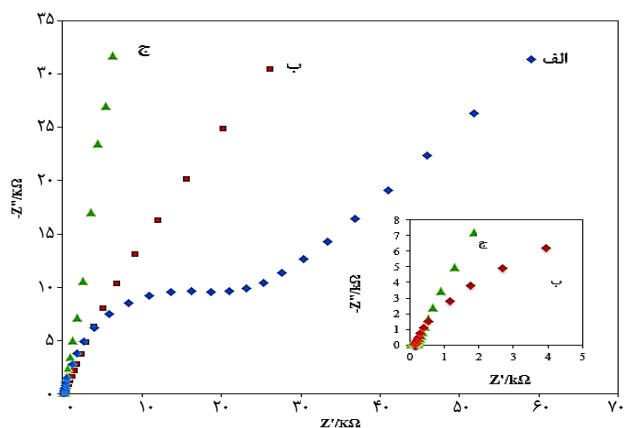
(۲) Warburg

(۳) Open circuit potential (OCP)

پتانسیل اکسایش هیدرازین در حدود  $V/48$  ظاهر می‌شود که نشان‌دهنده توانایی rGO/GCE برای اکسایش هیدرازین است. علت چنین امری حضور گرافن با مساحت سطح زیاد و هدایت الکتریکی بالا است که سینتیک انتقال الکترون هیدرازین را افزایش می‌دهد. وجود تنها یک دماغه اکسایش در روبش رفت پتانسیل حاکی از برگشت‌ناپذیر بودن فرایند اکسایش هیدرازین در سطح الکترواست. همچنین، با اصلاح سطح الکتروست با نانوهیبرید Cu-rGO، شدت جریان افزایش یافته و دماغه‌ی اکسایش هیدرازین در پتانسیل  $V/35$  ظاهر می‌شود (جزء (c) در شکل ب). کاهش در پتانسیل اکسایش هیدرازین و افزایش در شدت جریان، از تسهیل فرایند انتقال الکترون در سطح الکتروست ناشی می‌شود. گرافن با ویژگی‌های ویژه همچون مساحت سطح بالا، سطح بیشتری را برای ترسیب فلز فراهم می‌آورد [۳۶]. از این‌رو، هیبرید کردن گرافن با نانوذره‌های مس باعث افزایش هر چه بیشتر مساحت سطح فعال و اثر هم‌افزایی می‌شود. سازوکار پیشنهادی برای اکسایش هیدرازین در محلول‌های آبی با pH خنثی همان‌گونه که در معادله‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است، به صورت یک واکنش ۴ الکترونی می‌باشد [۳۷].



به منظور بررسی و مقایسه رفتار الکتروشیمیایی GCE اصلاح نشده، Pd-rGO/GCE و Pd/Cu-rGO/GCE در الکتروکاتالیز اکسایش هیدرازین، از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در محلول  $0.1 M$  بافر فسفات با (pH=7) در غیاب هیدرازین (شکل ۱۱-الف) و در حضور غلظت  $1 mM$  هیدرازین (شکل ۱۱-ب) استفاده شد. همان‌گونه که در شکل (الف) مشاهده می‌شود، برای GCE یک جریان زمینه کم دیده می‌شود، در حالی که جریان زمینه مربوط به Pd-rGO/GCE بیشتر از GCE است، که این امر به دلیل وجود ورقه‌های گرافنی با مساحت سطح زیاد، هدایت خوب و همچنین هیبرید شدن آن‌ها با نانوذره‌های پالادیوم است. همچنین، جریان زمینه Pd/Cu-rGO/GCE به دلیل اثر هم‌افزایی نانوذره‌های دوفلزی، بیشتر از Pd-rGO/GCE است. در حضور هیدرازین، GCE اصلاح نشده، توانایی اکسایش هیدرازین را در بازه پتانسیلی به‌کار گرفته شده ندارد (منحنی a). همان‌گونه که در منحنی b دیده می‌شود، در سطح Pd-rGO/GCE دماغه اکسایش هیدرازین در پتانسیل  $V/0.7$  دیده می‌شود. از طرفی دیگر، وجود تنها دماغه اکسایش، حاکی از برگشت‌ناپذیر بودن فرایند است. با اصلاح سطح

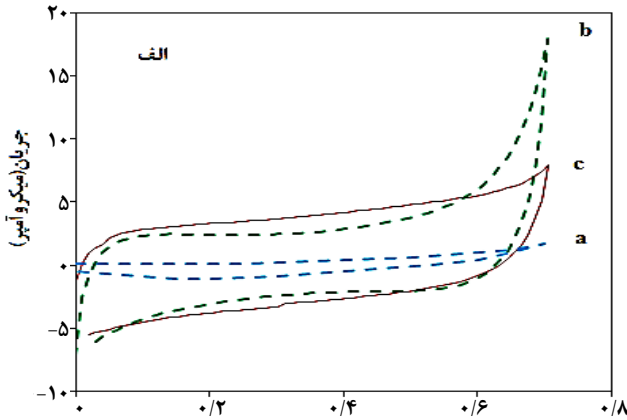


شکل ۹- نمودارهای نایکوئیست مربوط به (الف) GCE اصلاح نشده، (ب) Pd-rGO/GCE و (ج) Pd/Cu-rGO/GCE در محلول  $0.1 M$  OCP دارای  $1 mM [Fe(CN)_6]^{3-/4-}$

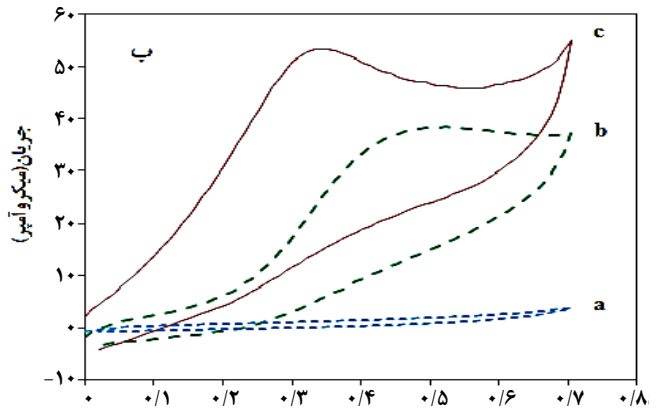
بزرگ است در حالی که این قطر در نمودار نایکوئیست Pd/Cu-rGO/GCE و Pd-rGO/GCE ناپدید می‌شود. این امر نشان‌دهنده این است که مقاومت در برابر انتقال الکترون گونه الکتروفعال  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  در سطح Pd-rGO/GCE و Pd/Cu-rGO/GCE به طور چشمگیری نسبت به GCE اصلاح نشده، کاهش پیدا کرده است. همچنین، افزایش شیب بخش خطی نمودار نایکوئیست مربوط به Pd/Cu-rGO/GCE نسبت به Pd-rGO/GCE و GCE اصلاح نشده، نشان‌دهنده مقاومت واربورگ کم‌تر برای ورود و خروج یون است.

### مطالعه الکتروکاتالیز اکسایش هیدرازین

رفتار الکتروشیمیایی GCE اصلاح نشده، rGO/GCE و Cu-rGO/GCE در محلول بافر فسفات (PBS)  $0.1 M$  با pH=7 در غیاب و در حضور هیدرازین به روش ولتامتری چرخه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۱۰). همان‌گونه که در شکل (الف) مشاهده می‌شود، برای GCE اصلاح نشده یک جریان زمینه بسیار کم دیده می‌شود، در حالی که جریان زمینه مربوط به rGO/GCE بیشتر از GCE اصلاح نشده و برای Cu-rGO/GCE بیش‌تر از rGO/GCE است. این امر به دلیل حضور ورقه‌های گرافنی و همچنین هیبرید شدن این ورقه‌ها با نانوذره‌های مس است که منجر به افزایش سطح فعال الکتروست می‌شود. افزایش جریان محسوسی در سطح GCE اصلاح نشده در حضور  $1 mM$  هیدرازین مشاهده نمی‌شود (جزء (a) در شکل ب) که نشان‌دهنده سرعت پایین انتقال الکترون در سطح GCE برهنه است. با اصلاح سطح GCE با نانورقه‌های گرافن،

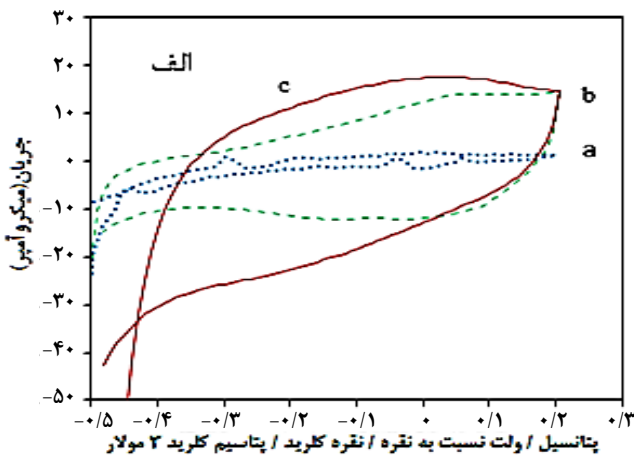


پتانسیل / ولت نسبت به نقره / نقره کلرید / پتاسیم کلرید ۳ مولار

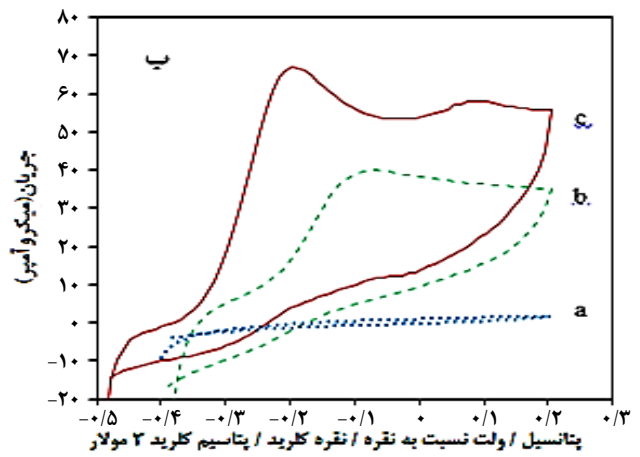


پتانسیل / ولت نسبت به نقره / نقره کلرید / پتاسیم کلرید ۳ مولار

شکل ۱۰- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای با  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  در  $0.1 \text{ M}$  PBS  $\text{pH}=7$ ، (الف) در غیاب و (ب) در حضور  $1 \text{ mM}$  هیدرازین برای GCE (a) اصلاح نشده، (ب) rGO/GCE (c) و Cu-rGO/GCE



پتانسیل / ولت نسبت به نقره / نقره کلرید / پتاسیم کلرید ۳ مولار



پتانسیل / ولت نسبت به نقره / نقره کلرید / پتاسیم کلرید ۳ مولار

شکل ۱۱- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  از GCE (a) اصلاح نشده، (ب) Pd-rGO/GCE و (c) Pd-Cu-rGO/GCE در  $0.1 \text{ M}$  PBS  $\text{pH}=7$ ، (الف) در غیاب و (ب) در حضور هیدرازین

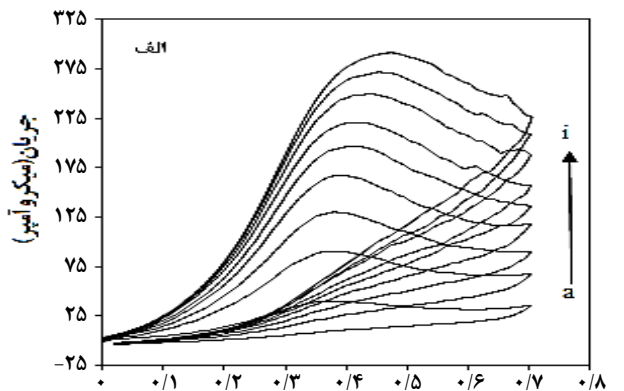
انتشار بوده و از معادله راندلس-سوسیک پیروی می‌کند [۳۸]. همچنین، با افزایش سرعت روبش پتانسیل، پتانسیل دماغه اکسایش به سمت مقادیرهای مثبت‌تر جابه‌جا شده است که نشان‌دهنده وجود محدودیت در سینتیک انتقال بار در سطح الکتروود است.

تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر اکسایش هیدرازین در سطح Pd/Cu-rGO/GCE نیز به‌وسیله‌ی ولتامتری چرخه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۱۳). با افزایش سرعت روبش پتانسیل، شدت جریان دماغه افزایش یافته و پتانسیل اکسایش هیدرازین به سمت مقادیرهای مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود که نشان‌دهنده وجود محدودیت سینتیکی در فرایند انتقال بار است. خطی بودن نمودار تغییرهای شدت جریان الکتروکاتالیزی بر حسب  $v^{1/2}$  نشان می‌دهد که شدت جریان اکسایش هیدرازین توسط انتشار آن از درون محلول به سطح الکتروود کنترل می‌شود.

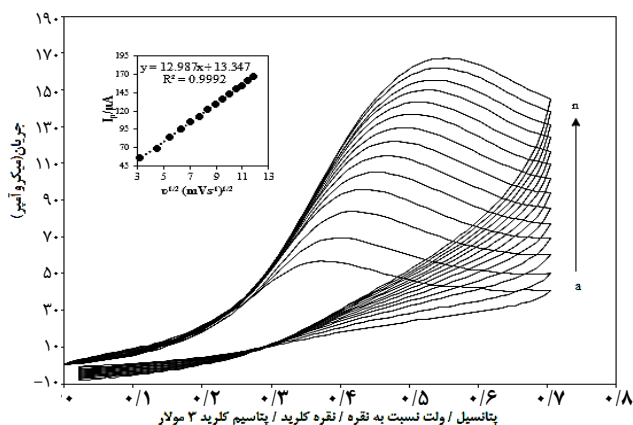
الکتروود با نانوهیبرید Pd/Cu-rGO، شدت جریان افزایش یافته و دماغه اکسایش هیدرازین در پتانسیل  $-0.18 \text{ V}$  دیده می‌شود (منحنی c در شکل ب). کاهش چشمگیری در پتانسیل اکسایش هیدرازین نسبت به Pd-rGO/GCE نشان می‌دهد که به اثر هم‌افزایی بین گرافن و نانوذره‌های دوفلزی Pd/Cu نسبت داده می‌شود.

### بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل

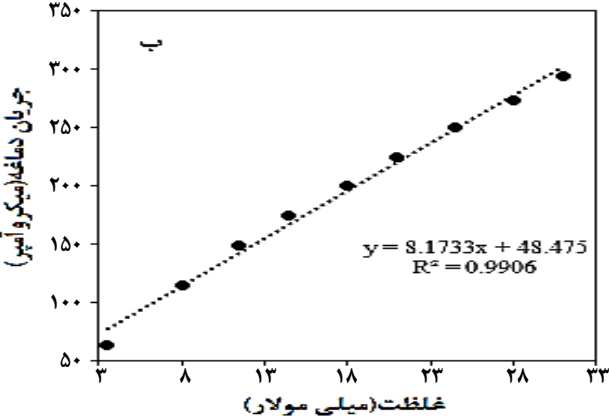
اثر سرعت روبش پتانسیل بر اکسایش الکتروکاتالیزی هیدرازین به روش ولتامتری چرخه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۱۲). خطی بودن نمودار تغییرهای شدت جریان الکتروکاتالیزی بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل ( $v^{1/2}$ ) نشان‌دهنده آن است که فرایند الکترواکسایش هیدرازین در سطح الکتروود اصلاح شده تحت کنترل



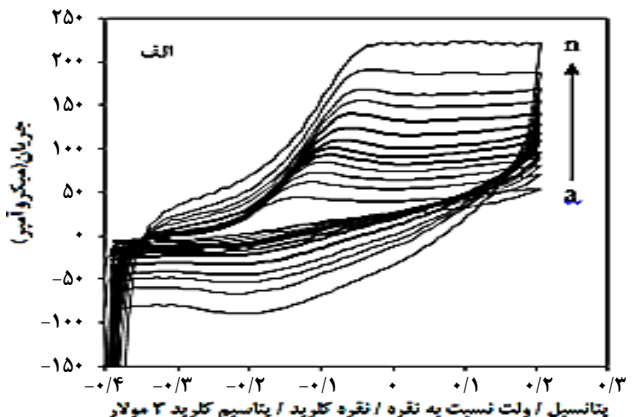
شکل ۱۲- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Cu-rGO/GCE در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با pH=۷ دارای ۸ mM هیدرازین در سرعت‌های روبش پتانسیل گوناگون (a→n) = (۱۰ → ۱۸۰ mV s<sup>-1</sup>). ضمیمه:



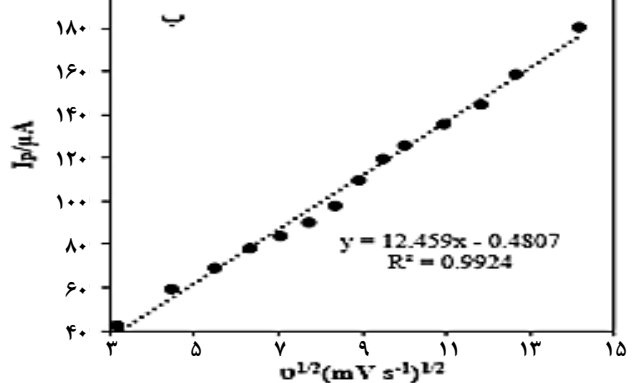
شکل ۱۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Pd/Cu-rGO/GCE در محلول بافر فسفات ۰/۱ M دارای ۸/۰ mM هیدرازین در سرعت روبش‌های گوناگون (a→n) = (۱۰ → ۱۸۰ mV s<sup>-1</sup>). (ب) نمودار وابستگی شدت جریان دماغه به جذر سرعت روبش پتانسیل



شکل ۱۴- (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Cu-rGO/GCE در غلظت‌های گوناگون هیدرازین در بازه غلظتی ۳-۳۱ mM (a→i) در v=۵۰ mV s<sup>-1</sup> و (ب) منحنی جریان دماغه-غلظت



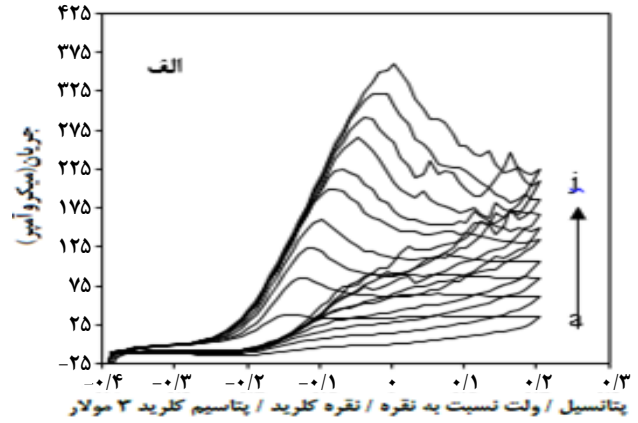
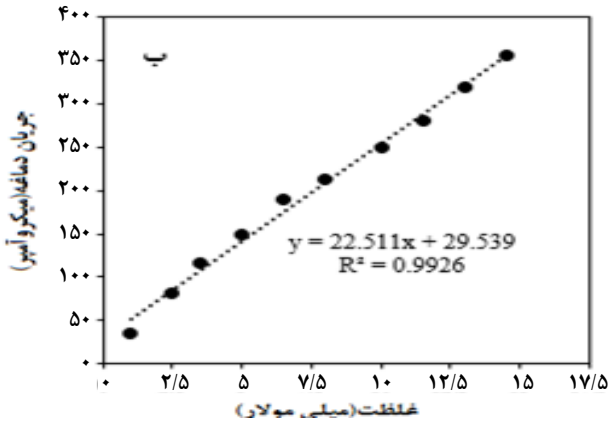
شکل ۱۳- (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Pd/Cu-rGO/GCE در محلول بافر فسفات ۰/۱ M دارای ۸/۰ mM هیدرازین در سرعت روبش‌های گوناگون (a→n) = (۱۰ → ۱۸۰ mV s<sup>-1</sup>). (ب) نمودار وابستگی شدت جریان دماغه آندی به v<sup>1/2</sup>



**تأثیر غلظت هیدرازین**

ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ثبت شده برای Cu-rGO/GCE در محلول ۰/۱ M PBS در غلظت‌های گوناگون هیدرازین در شکل ۱۴ نشان داده شد. برای تعیین بازه خطی غلظتی، نمودار تغییرهای شدت جریان دماغه آندی بر حسب غلظت هیدرازین رسم شد. همان گونه که دیده می‌شود، شدت جریان دماغه اکسایش هیدرازین در بازه غلظتی ۳-۳۱ mM با ضریب همبستگی R<sup>2</sup>=۰/۹۹۰۶ به صورت خطی تغییر می‌کند.

همچنین، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای Pd/Cu-rGO/GCE در حضور غلظت‌های فزاینده هیدرازین در شکل ۱۵ نشان داده شده است. با افزایش غلظت هیدرازین در محیط واکنش به دلیل تولید گاز نیتروژن و ایجاد حباب در سطح الکتروده، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای به دست آمده ناصاف شده و در دماغه‌های آندی برجستگی‌ها و فرورفتگی‌هایی نمایان



شکل ۱۵- الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Pd/Cu-rGO/GCE در غلظت‌های گوناگون هیدرازین در بازه غلظتی ۱-۱۴ (a→z) در بافر فسفات ۰/۱ M و ب) منحنی جریان دماغه-غلظت

نقشه‌برداری عنصری از نانوهیبرید Pd/Cu-rGO پراکندگی یکنواخت نانوذره‌های دوفلزی Pd/Cu را به نمایش گذاشت. همچنین، اندازه بلورک‌های به‌دست آمده از معادله دبی-شرر بیانگر اندازه نانومتری Cu و Pd/Cu می‌باشد. نتیجه‌های EIS نشان‌دهنده کاهش قطر نیم دایره نمودار نایکوئیست rGO/GCE نسبت به اصلاح نشده و از بین رفتن این نیم دایره در Cu-rGO/GCE می‌باشد که به علت کاهش چشمگیر  $R_{ct}$  در سطح الکترودهای اصلاح شده با نانوهیبرید می‌باشد. همچنین نتیجه‌های به‌دست آمده از EIS بیانگر حذف نیم‌دایره نمودارهای نایکوئیست مربوط به Pd-rGO/GCE و Pd/Cu-rGO/GCE بوده که به‌علت کاهش  $R_{ct}$  در سطح این الکترودها می‌باشد. نانوهیبرید Cu-rGO فعالیت الکتروکاتالیزی قابل قبولی برای اکسایش هیدرازین، با کاهش پتانسیل مازاد اکسایش و افزایش شدت جریان نشان می‌دهد. همچنین، Pd/Cu-rGO علاوه بر داشتن مساحت سطح بالا، به دلیل اثر هم افزایی بین Cu و Pd، فعالیت الکتروکاتالیزی بالاتری را در راستای اکسایش هیدرازین به نمایش گذاشت.

می‌شود. برای تعیین بازه خطی غلظت، نمودار تغییرهای جریان دماغه آندی بر حسب غلظت هیدرازین رسم شد. همان‌گونه که دیده می‌شود، جریان دماغه اکسایش الکتروشیمیایی هیدرازین در بازه غلظتی ۱-۱۴ mM به صورت خطی تغییر می‌کند.

## نتیجه‌گیری

در این کار، نخست گرافن اکسید کاهش یافته (گرافن) و نانوهیبرید Cu-rGO به روش کاهش شیمیایی تهیه شدند. همچنین، Pd/Cu-rGO با استفاده از GRR بین یون‌های پالادیوم و ذره‌های مس در محلول اسیدی تهیه شده و به روش‌های گوناگون شناسایی و مشخصه‌یابی شد. با استفاده از طیف FT-IR گروه‌های عاملی موجود در GO و rGO شناسایی شده و تشکیل گرافن مورد تأیید قرار گرفت. تصویرها FE-SEM به‌دست آمده از گرافن، ساختار لایه‌ای از نانوذره‌های گرافن را که به صورت چین خورده درآمده‌اند، نشان می‌دهد. همچنین، تصویرها به‌دست آمده از Cu-rGO وجود نانوذره‌های مس را بر بستر گرافنی اثبات نمود. از طرفی، نقشه‌برداری از نانوهیبرید Cu-rGO پراکندگی یکنواخت نانوذره‌های مس را روی بستر گرافن به نمایش گذاشت. تصویرهای FE-SEM به‌دست آمده از Pd-rGO و Pd/Cu-rGO وجود نانوذره‌ها را بر روی ورقه‌های گرافن اثبات نمود. از طرفی،

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۵/۲۵

## مراجع

- [1] Guo S.H., Guo Z.Q., Wang C.Y., Shen Y., Zhu W.H., *An Ultrasensitive Fluorescent Probe for Hydrazine Detection and its Application in Water Samples and Living Cells*, *Tetrahedron*, **75(18)**: 2642-2646 (2019).

- [2] Zhang X., Zheng J., Controllable Synthesis of Highly Active Au@Ni Nanocatalyst Supported on Graphene Oxide for Electrochemical Sensing of Hydrazine, *Appl. Surf. Sci.*, **493**: 1159-1166 (2019).
- [3] Samanta S., Srivastava R., CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> based Economical Electrochemical Sensor for the Nanomolar Detection of Hydrazine and Metol, *J. Electroanal. Chem.*, **777**: 48-57 (2016).
- [4] Rothgery E.F., "Hydrazine and Its Derivatives", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology., Wiley, (2004).
- [5] Ma Y., Li H., Wang R., Wang H., Lv W., Ji S., Ultrathin Willow-Like CuO Nanoflakes as an Efficient Catalyst for Electro-Oxidation of Hydrazine, *J. Power Sour.*, **289**: 22-25 (2015).
- [6] Zhou H., Chen L., Li S., Huang S., Sun Y., Chen Y., Wang Z., Liu W., Li X., One-Step Electroreduction Preparation of Multilayered Reduced Graphene Oxide/Gold-Palladium Nanohybrid as a Proficient Electrocatalyst for Development of Sensitive Hydrazine Sensor, *J. Coll. Inter. Sci.*, **566**: 473-484 (2020).
- [7] Mani V., Vilian A.T.E., Chen S.M., Graphene Oxide Dispersed Carbon Nanotube and Iron Phthalocyanine Composite Modified Electrode for the Electrocatalytic Determination of Hydrazine, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7(12)**: 12774 (2012).
- [8] Hosseini S.R., Kamali-Rousta M., Preparation of Electro-Spun CuO Nanoparticle and Its Application for Hydrazine Hydrate Electro-Oxidation, *Electrochim. Acta*, **189**: 45-53 (2016).
- [۹] معارف ح.، فروغی م.م.، شیخ حسینی ع.، اخگر م.ر.، ساخت حسگر الکتروشیمیایی با استفاده از الکتروکود صفحه چاپی اصلاح شده با لیگاند شیف باز برای اندازه‌گیری همزمان هیدرازین و فنل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۹(۲)**: ۱۴۳-۱۳۳ (۱۳۹۹).
- [10] Das A.K., Kim N.H., Pradhan D., Hui D., Lee J.H., Electrochemical Synthesis of Palladium (Pd) Nanorods: An Efficient Electrocatalyst for Methanol and Hydrazine Electro-Oxidation, *Composite Part B: Eng.*, **144**: 11-18 (2018).
- [11] Wu L.S., Wen X.P., Wen H., Dai H.B., Wang P., Palladium Decorated Porous Nickel Having Enhanced Electrocatalytic Performance for Hydrazine Oxidation, *J. Power Sour.*, **4121**: 71-77 (2019).
- [12] Luo X., Morrin A., Killard A.J., Smyth M.R., Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors, *Electroanal.*, **18(4)**: 319-326 (2006).
- [13] Li S., Cheng D., Qiu X., Cao D., Synthesis of Cu@Pd Core-Shell Nanowires with Enhanced Activity and Stability for Formic Acid Oxidation, *Electrochim. Acta* **143**: 44-48 (2014).
- [14] Hu S., Scudiero L., Ha S., Electronic Effect on Oxidation of Formic Acid on Supported Pd-Cu Bimetallic Surface, *Electrochim. Acta* **83**: 354-358 (2012).
- [15] Zhao H., Zhao T.S., Highly Active Carbon Nanotube-Supported Pd Electrocatalyst for Oxidation of Formic Acid Prepared by Etching Copper Template Method, *Int. J. Hydrogen Energy* **38(3)**: 1391-1396 (2013).

- [16] Dao V.D., Choi Y., Yong K., Larina L.L., Choi H.S., [Graphene-based Nanohybrid Materials as the Counter Electrode for Highly Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells](#), *Carbon*, **84**: 383-389 (2015).
- [17] Hosseinzadeh A., Bidmeshkipour S., Abdi Y., Arzi E., Mohajerzadeh S., [Graphene based Strain Sensors: A Comparative Study on Graphene and its Derivatives](#), *Appl. Surf. Sci.* **448**: 71-77 (2018).
- [18] Chabot V., Higgins D., Yu A., Xiao X., Chen Z., Zhang J., [A review of Graphene and Graphene Oxide Sponge: Material Synthesis and Applications to Energy and the Environment](#), *Energy Environ. Sci.* **7**: 1564-1596 (2014).
- [19] Letaief S., Tonle I.K., Diaco T., Detellier C., [Nanohybrid Materials from Interlayer Functionalization of Kaolinite. Application to the Electrochemical Preconcentration of Cyanide](#), *Appl. Clay Sci.* **42(1-2)**: 95-101 (2008).
- [20] Neves M.M.P.S., García M.B.G., Delerue-Matos C., García A.C., [Nanohybrid Materials as Transducer Surfaces for Electrochemical Sensing Applications](#), *Electroanal.*, **23(1)**: 63-71 (2011).
- [21] Ghasemi S., Hosseini S.R., Hasanpoor F., Nabipour S., [Amperometric Hydrazine Sensor based on the use of Pt-Pd Nanoparticles Placed on Reduced Graphene Oxide Nanosheets](#), *Microchim. Acta* **186**: 601 (2019).
- [22] Yu D., Wei L., Jiang W., Wang H., Sun B., Zhang Q., Goh K., Si R., Chen Y., [Nitrogen Doped Holey Graphene as an Efficient Metal-Free Multifunctional Electrochemical Catalyst for Hydrazine Oxidation and Oxygen Reduction](#), *Nanoscale*, **5(8)**: 3457-3464 (2013).
- [23] Hosseini S.R., Ghasemi S., Kamali-Rousta M., [Preparation of CuO/NiO Composite Nanofibers by Electrospinning and their Application for Electro-Catalytic Oxidation of Hydrazine](#), *J. Power Sour.* **343**: 467-476 (2017).
- [24] Na H., Zhang L., Qiu H., Wu T., Chen M., Yang N., Li L., Xing F., Gao J., [A Two Step Method to Synthesize Palladium-Copper Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide and their Extremely High Electrocatalytic Activity for the Electrooxidation of Methanol and Ethanol](#), *J. Power Sour.* **288**: 160-167 (2015).
- [25] Mintsouli I., Georgieva J., Arnyanov S., Valova E., Avdeev G., Hubin A., Steenhaut O., Dille J., Tsiplakides D., Balomenou S., Sotiropoulos S., [Pt-Cu Electrocatalysts for Methanol Oxidation Prepared by Partial Galvanic Replacement of Cu/Carbon Powder Precursors](#), *Appl. Catal. B: Environ.*, **136-137**: 160-167 (2013).
- [26] Hummers W.S., Offeman R.E., [Preparation of Graphitic Oxide](#), *J. Am. Chem. Soc.* **80**: 1339 (1958).
- [27] Wang C., Zhang L., Guo Z., Xu J., Wang H., Zhai K., Zhuo X., [A Novel Hydrazine Electrochemical Sensor based on the High Specific Surface Area Graphene](#), *Microchim. Acta*, **169(1-2)**: 1-6 (2010).
- [28] Zhao Y., Song X., Song Q., Yin Z., [A Facile Route to the Synthesis Copper Oxide/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites and Electrochemical Detection of Catechol Organic Pollutant](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **14(20)**: 6710-6719 (2012).

- [29] Fan Y.J., Wu S.F., [A Graphene-Supported Copper-based Catalyst for the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Form Methanol](#), *J. CO<sub>2</sub> Utilization*, **16**: 150-156 (2016).
- [30] Kobayashi Y., Ishida S., Ihara K., Yasuda Y., Morita T., Yamada S., [Synthesis of Metallic Copper Nanoparticles Coated with Polypyrrole](#), *Coll. Poly. Sci.*, **287(7)**: 877-880 (2009).
- [31] Nasrollahzadeh M., Sajadi S.M., Rostami-Vartooni A., Alizadeh M., Bagherzadeh M., [Green Synthesis of the Pd Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide using Barberry Fruit Extract and its Application as a Recyclable and Heterogeneous Catalyst for the Reduction of Nitroarenes](#), *J. Coll. Inter. Sci.*, **466**: 360-368 (2016).
- [32] Hammer B., Nørskov J.K., [Theoretical Surface Science and Catalysis-Calculations and Concepts](#), *Adv. Catal.*, **45**: 71-129 (2000).
- [33] Yu H., Song S.W., Lian Y.Y., Liu Z.Y., Qi G.C., [Electrochemical Preparation of Copper Hexacyanoferrate Nanoparticles under the Synergic Action of EDTA and HAuCl<sub>4</sub>](#), *J. Electroanal. Chem.*, **650(1)**: 82-89 (2010).
- [34] Gholivand M.B., Khodadadian M., Omidi M., [Amperometric Sensor based on a Graphene/Copper Hexacyanoferrate Nano-Composite for Highly Sensitive Electrocatalytic Determination of Captopril](#), *Mater. Sci. Eng.: C*, **33(2)**: 774-781 (2013).
- [35] Katz E., Willner I., [Probing Biomolecular Interactions at Conductive and Semiconductive Surfaces by Impedance Spectroscopy: Routes to Impedimetric Immunosensors, DNA-Sensors, and Enzyme Biosensors](#), *Electroanal*, **15(11)**: 913-947 (2003).
- [36] Meng Y., Su F., Chen Y., [Synthesis of Nano-Cu/Graphene Oxide Composites by Supercritical CO<sub>2</sub>-Assisted Deposition as a Novel Material for Reducing Friction and Wear](#), *Chem. Eng. J.*, **281**: 11-19 (2015).
- [37] Zhang F., Zhang L., Xing J., Tang Y., Chen Y., Zhou Y., Lu T., Xia X., [Layer-by-Layer Self-Assembly of Sulphydryl-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes and Phosphate-Functionalized Gold Nanoparticles: Detection of Hydrazine](#), *Chem. Plus. Chem.*, **77(10)**: 914-922 (2012).
- [38] Bard A.J., Faulkner L.R., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", (2nd ed.) John Wiley & Sons (2001).