



Semnan University

## Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

# Synthesis and Investigation of Properties of Reduced Graphene Oxide Modified Using L-lysine and Copper for Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions

Fateme Rahnemaye Rahsepar<sup>a,\*</sup>, Sirwan Muhammed Al-Dalawi<sup>b</sup>, Mustafa Farajzadeh<sup>a</sup>

<sup>a</sup> School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran 1417614411, Iran

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Alborz Campus University of Tehran, Tehran, Iran

## PAPER INFO

**Article history:**

Received: 01/Aug/2023

Revised: 12/Dec/2023

Accepted: 13/Dec/2023

**Keywords:**

Electrocatalyst, L-lysine,  
Graphene oxide  
nanocomposite, Hydrogen  
evolution reaction, Oxygen  
evolution reaction

## ABSTRACT

In this study, the electrocatalytic activity of the functionalized graphene oxide (GO) using L-lysine (GO-Lys) as well as L-lysine and copper (GO-Lys-Cu) was investigated for oxygen and hydrogen evolution reactions. Identification and characterization of GO, GO-Lys and GO-Lys-Cu were done using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM) and elemental mapping images. Also, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear sweep voltammetry (LSV) were used to investigate the electrochemical properties and electrocatalytic activities. The obtained results not only confirmed the decoration of the GO surface by Lys and Lys-Cu, but also revealed the reduction of graphene oxide (rGO) sheets. EIS results confirmed the lowest charge transfer resistance for Lys-rGO hybrid nanocomposite compared to other synthesized samples. The results obtained of LSV show that the functionalization of GO with Lys-Cu leads to efficient and stable electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction (OER) and hydrogen evolution reaction (HER) with the lowest overpotential (375 and 732 mV, respectively) at the current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> (1 M KOH) and the smallest Tafel slope is 346 and 160 mV/dec, respectively, compared to GO, L-Lys, GO-Lys and Lys-Cu samples.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.31412.2197>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\*.Corresponding author: Assistant Professor of Physical Chemistry. E-mail address: [frahsepar@ut.ac.ir](mailto:frahsepar@ut.ac.ir)

**How to cite this article:** Rahnemaye Rahsepar, F., Al-Dalawi, S. M., & Farajzadeh, M. (2024). Synthesis and Investigation of Properties of Reduced Graphene Oxide Modified Using L-lysine and Copper for Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions. *Applied Chemistry Today*, 19(71), 201-222. (in Persian)

## سنترز و بررسی خصوصیات اکسید گرافن کاهیده اصلاح شده با استفاده از ال - لیزین

## و مس برای واکنش های تولید اکسیژن و هیدروژن

فاطمه رهنمای رهسپار<sup>۱\*</sup>، سیروان محمد الدلوی<sup>۲</sup> و مصطفی فرج زاده<sup>۱</sup><sup>۱</sup>دانشکده شیمی، دانشکده‌گان علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران<sup>۲</sup>دانشکده شیمی، پردیس البرز، دانشگاه تهران، تهران، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۵/۱۰	در این پژوهش، فعالیت الکتروکاتالیستی اکسید گرافن (GO) عامل دار شده با استفاده از اسید آمینه ال - لیزین (GO-Lys) و همچنین ال - لیزین و مس (GO-Lys-Cu) برای واکنش های تولید اکسیژن و هیدروژن مورد ارزیابی قرار گرفت. شناسایی و مشخصه یابی نمونه های GO، GO-Lys و GO-Lys-Cu با استفاده از فناوری های پراش پرتو ایکس، طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه، طیف بینی رامان، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و تصاویر نقشه برداری عنصری انجام شد. همچنین به منظور بررسی خواص الکتروشیمیایی و فعالیت های الکتروکاتالیستی نمونه ها از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و ولتامتری روبش خطی (LSV) استفاده شد. نتایج بدست آمده نه تنها ترتیب سطح اکسید گرافن توسط Lys و GO-Lys را تایید کرده است، بلکه همچنین کاهش صفحات اکسید گرافن و تبدیل آن به اکسید گرافن کاهیده (rGO) را نشان داده است. از طرف دیگر، نتیجه های EIS کمترین مقاومت انتقال بار برای نانوکامپوزیت هیبریدی Lys-rGO در مقایسه با سایر نمونه ها را تایید کرده است. نتیجه های بدست آمده از LSV نشان می دهد که عامل دار کردن GO با گروه عاملی آمین Lys-Cu منجر به فعالیت الکتروکاتالیستی کارآمد و پایدار برای واکنش تولید اکسیژن (OER) و واکنش تولید هیدروژن (HER) با کمترین پتانسیل مازاد (۳۷۵ mV و ۷۳۲، به ترتیب) در چگالی جریان ۱۰ mA/cm <sup>2</sup> در محیط قلیایی و کوچک ترین شیب تافل ۳۴۶ mV/dec و ۱۶۰، به ترتیب برای OER و HER در مقایسه با نمونه های GO، Lys، L-Lys و GO-Lys شده است.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۹/۲۱	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۹/۲۲	
<b>کلمات کلیدی:</b> الکتروکاتالیست، ال - لیزین، نانو کامپوزیت اکسید گرافن، واکنش تولید هیدروژن، واکنش تولید اکسیژن.	
DOI: <a href="https://doi.org/10.22075/chem.2024.31412.2197">https://doi.org/10.22075/chem.2024.31412.2197</a>	
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. ( <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/</a> )	

## ۱- مقدمه

امروزه کاهش سریع سوخت های فسیلی تجدیدناپذیر و آلودگی های زیست محیطی ناشی از آن به یکی از چالش های جدی در سطح جهانی تبدیل شده است، از این رو تقاضا و تلاش برای یافتن منابع انرژی پاک و تجدیدپذیر از نظر زیست محیطی و اقتصادی بسیار حیاتی است. به همین دلیل در سال های اخیر سیستم ها و روش های متعدد (از جمله سلول های خورشیدی، سلول های سوختی، باتری های فلزی-هوا، شکافت آب و بسیاری از موارد دیگر) هم از نظر تجربی و هم از نظر تئوری برای تأمین انرژی پاک مورد بررسی قرار گرفته اند [۱-۶]. در راستای تلاش های انجام گرفته جهت دستیابی به انرژی پاک، هیدروژن (H<sub>2</sub>) به عنوان یک گزینه عالی پیشنهاد شده است که به دلیل دارا بودن ویژگی هایی همچون چگالی انرژی بالا، سازگاری با محیط زیست و

فراوانی به عنوان یک انرژی پاک و امیدوارکننده مطرح می‌شود. از آنجایی که شکافت الکتروشیمیایی آب می‌تواند انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریسیته سازگار با محیط زیست تبدیل کند و همچنین قادر است با سایر منابع جایگزین جفت شده و راه حلی امیدوارکننده برای تولید هیدروژن با خلوص بالا ارائه نماید، از بین رویکردهای گوناگون برای دستیابی به  $H_2$  یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌ها می‌باشد [۷-۱۳]. به طور کلی شکافت آب از دو نیم واکنش یعنی واکنش تولید هیدروژن<sup>۱</sup> (HER) و واکنش تولید اکسیژن<sup>۲</sup> (OER) تشکیل می‌شود.

در سال‌های اخیر، اصلاحات سطح با استفاده از عامل‌دار کردن کنترل شده و مهندسی سطح به منظور بهبود خصوصیات سطحی در حوزه‌های کاربردی گوناگون به ویژه بسترهای کاتالیستی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین دستیابی به سطوح اصلاح شده با کارایی و پایداری الکتروکاتالیستی بالا برای واکنش تولید اکسیژن و واکنش تولید هیدروژن همواره مورد علاقه پژوهشگران بوده است. از طرف دیگر نوآوری در طراحی و سنتر نانو ساختارهای هیبریدی مبتنی بر پایه‌های کربنی و اجزای فعال فلزی و زیست مواد به منظور افزایش اثر هم افزایی می‌تواند نقش کلیدی و اساسی در زمینه فعالیت‌های الکتروکاتالیستی داشته باشد. در گستره وسیع، مواد و ساختارهایی بر پایه فلزات نجیب به دلیل دارا بودن خواص الکتریکی، نوری و مولکولی استثنایی، به عنوان یکی از مهم‌ترین مواد الکتروکاتالیستی شناخته شده‌اند، که از جمله آن می‌توان به سیستم‌های الکتروکاتالیستی مبتنی بر پلاتین (برای HER) و اکسیدهای مبتنی بر Ir و Ru (برای OER) اشاره کرد. اما به دلیل محدودیت‌هایی از جمله پایداری، قیمت و مشکل تجاری سازی آن‌ها، پژوهشگران به دنبال جایگزینی بر اساس اکسیدهای فلزات واسطه فراوان و ارزان هستند [۱۴]. از این دیدگاه، پژوهش‌های انجام شده در حوزه الکتروکاتالیست‌های حاوی اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها و هیدروکسیدهای دولایه بر پایه فلزات (نیکل، منگنز، کبالت، مس و آهن) که اکسیدهای فلزات واسطه هستند، راندمان بالایی را نشان داده‌اند. در این بین، کاتالیست‌های مبتنی بر مس به دلیل مزیت‌هایی از قبیل هزینه کم، سمیت پایین، رسانایی الکتریکی خوب و استحکام بالا در مقایسه با سایر مواد مبتنی بر فلزات واسطه (آهن، کبالت و نیکل) توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۵]. نه تنها ریزساختارها و ترکیبات مختلف از مس برای HER مورد بررسی قرار گرفته است، بلکه  $CuO$  یکی از مواد امیدوارکننده برای استفاده در زمینه OER و اکسیداسیون الکتروشیمیایی متانول نیز است [۱۶]. در یکی از جدیدترین مطالعات، MOF-199 به عنوان الگو برای تهیه کاتالیزورهای  $RuO_2$  دوپ شده با مس مورد استفاده قرار گرفت که توسط تبادل یونی Cu-MOF در پیش ساز Ru برای تشکیل یک نمونه RuCu آمورف و سپس بازپخت در دماهای مختلف در شرایط اتمسفر هوا ایجاد شد. در این مطالعه با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، عملکرد کاتالیزورهای Cu-RuO<sub>2</sub> آماده شده به شدت به دمای بازپخت وابسته است. از این روی کاتالیست Cu-RuO<sub>2</sub>-300 (دمای بازپخت ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد)، کمترین پتانسیل مازاد (۲۰۱ mV) و

<sup>1</sup> Hydrogen Evolution Reaction

<sup>2</sup> Oxygen Evolution Reaction

همچنین بالاترین پایداری را برای OER در ۰/۵ مولار سولفوریک اسید نشان داد که دارای عملکرد بهتری نسبت به اکثر الکتروکاتالیست‌های OER گزارش شده است [۱۷]. همچنین در پژوهشی دیگر، الکتروکاتالیست CuO/Ni که از رسوب الکتروشیمیایی ریزساختارهای CuO به طور مستقیم بر روی فوم نیکل رسانا به دست آمد برای اکسیداسیون الکتروشیمیایی متانول و OER استفاده شد. الکتروکاتالیست CuO/Ni@400 دارای پتانسیل مازاد ۳۶۴ mV در چگالی جریان  $10 \text{ mA/cm}^2$  برای واکنش تولید اکسیژن می‌باشد [۱۶].

از طرف دیگر، مواد مبتنی بر کربن به دلیل نقش مهمی که در توسعه علم مواد دارند سال‌های زیادی است که مورد توجه قرار گرفته‌اند. مواد کربنی (مانند گرافن، نانولوله‌های کربنی، نانوگرافیت، فولرن‌ها و مواد هیبرید کربنی) به‌عنوان جایگزین‌های عالی که فعالیت کاتالیستی خوب و پایداری بسیار بالایی در شرایط عملیات شکافت آب از خود نشان می‌دهند، تکامل یافته‌اند [۱۸]. در بین موارد ذکر شده، گرافن به عنوان یک ماده کربنی به دلیل دارا بودن خواص الکتروشیمیایی منحصر به فرد از جمله توانایی جذب و هدایت حرارتی بالا، سطح ویژه بزرگ، تحرک الکترونیکی و پایداری مکانیکی شگفت‌انگیز، رسانایی الکتریکی بالا، خواص نوری خوب و فاصله باند قابل تنظیم [۱۴]، جریان بالا، آب‌گریزی بسیار بالا [۱۹] و زیست‌سازگاری بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۰]. این ویژگی‌های خاص، گرافن را به ماده‌ای امیدوارکننده برای عملکرد الکترودی تبدیل می‌کند و می‌تواند برای استفاده در کاربردهای الکتروکاتالیستی تنظیم یا اصلاح شود [۲۱].

به طور سنتی، در بسیاری از واکنش‌های کاتالیستی فلزات نجیب بکار می‌روند که موجب پشتیبانی مکانیکی و همچنین تعدیل افزایش سرعت واکنش و بهره‌وری می‌شوند. از سوی دیگر، گرافن به‌عنوان یک ماده شیمیایی بی اثر عمل می‌کند، زیرا در خالص‌ترین شکل آن هیچ پیوند آزادی وجود ندارد. با این حال، افزودن گروه‌های عاملی، ویژگی‌های گرافن را تغییر می‌دهد و آن را برای عمل به عنوان یک پشتیبان کاتالیزوری مناسب می‌سازد. علاوه بر این، مشخص شده است که سطح مسطح و یکنواخت گرافن برهمکنش‌های سطحی بین بستر و کاتالیزور را افزایش می‌دهد. به دلیل ریخت‌شناسی سطح دو بعدی، کاتالیست‌های فلزی می‌توانند به درستی بر روی سطح گرافن قرار گیرند و بهترین عملکرد ممکن را ارائه دهند. به طور مشابه، پس‌زمینه مکانیکی کارآمد و ظرفیت حمل بار خارق‌العاده گرافن به تبادل بار در طی واکنش‌ها از طریق مشارکت حداکثری در بستر کاتالیست کمک می‌کند [۲۲].

از طرف دیگر، مولکول‌های زیستی از جمله اسیدهای آمینه، پروتئین‌ها و آنزیم‌ها [۲۴ و ۲۳]، با توانایی خود برای عامل‌دار کردن سطح نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر کربن، با داشتن قابلیت افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی، یکی از حوزه‌های مورد علاقه اخیر در تحقیقات هستند [۲۵ و ۲۶]. برخلاف تحقیقات متنوع و گسترده‌ای که در زمینه بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی نمونه‌های حاوی مس در زمینه‌ی واکنش‌های تولید اکسیژن و هیدروژن انجام شده، مطالعات در زمینه الکتروکاتالیست‌های حاوی اسید

آمینه بسیار کم بوده است. در جدیدترین تحقیقات انجام شده در زمینه اکسید گرافن عامل‌دار شده برای کاربردهای الکتروکاتالیستی می‌توان به استفاده از اسیدهای آمینه از زیر مجموعه مولکول‌های زیستی اشاره کرد.

لازم به ذکر است که الکتروکاتالیست‌های GO در کنار اسید آمینه ال-لیزین دارای کاربرد برجسته OER در محیط قلیایی هستند، زیرا گروه‌های عاملی چند منظوره آن‌ها ( $\text{COO}^-$  و  $\text{NH}_2$ ) نقش مهمی در واکنش‌های انتقال الکترون دارند و می‌توانند عملکرد OER را افزایش دهند. وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل، اپوکسی و کربوکسیل در سطح GO مانع از فعالیت OER شده و پاسخ الکتروشیمیایی را کاهش می‌دهد. عامل‌دار کردن اکسید گرافن توسط ال-لیزین باعث می‌شود که گروه‌های عاملی کاهش یابند و GO را به اکسید گرافن کاهش یافته (rGO) تبدیل کند. در الکتروکاتالیست اکسید گرافن اصلاح شده با اسید آمینه ال-لیزین، فعالیت OER به دلیل کاهش گروه‌های عاملی حاوی O و افزایش مکان‌های هسته دوست انتهایی حاوی N به جای الکتروفیل‌ها افزایش می‌یابد [۲۵].

در یکی از جدیدترین تحقیقات صورت گرفته در زمینه بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی اکسید گرافن اصلاح شده توسط اسید آمینه ال-لیزین، نتایج نشان داد که بستر کربنی اصلاح شده مکان‌های فعال بهبود یافته بیشتر، سطح قابل تنظیم‌تر و بزرگ‌تری را برای انجام واکنش تولید اکسیژن در اختیار قرار می‌دهد. در واقع، عامل‌دار کردن GO با گروه‌های حاوی نیتروژن انتهایی ال-لیزین منجر به فعالیت الکتروکاتالیستی کارآمد و پایدار برای OER با پتانسیل مازاد  $330 \text{ mV}$  در چگالی جریان  $10 \text{ mA/cm}^2$  و شیب تافل  $80 \text{ mV/dec}$  می‌شود [۲۵].

در این پژوهش تلاش بر آن است که دو دیدگاه نوآورانه شامل خلاقیت در طراحی و روش سنتز مربوط به عامل‌دار کردن سطح اکسید گرافن و دیگری انتخاب مناسب عوامل اصلاح سطحی به منظور افزایش کارایی در زمینه فعالیت الکتروکاتالیستی واکنش‌های تولید هیدروژن و اکسیژن مورد بررسی و ارزیابی قرار گیرد. همان‌طور که اشاره شد، ال-لیزین نه تنها می‌تواند در کاهش گروه‌های عاملی صفحات اکسید گرافن عامل موثری باشد، بلکه همچنین به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن می‌تواند به عنوان الکتروکاتالیست کارآمد نقش مهمی را در واکنش تولید اکسیژن ایفا نماید. همچنین حضور عنصر مس در کنار ال-لیزین و بستر اکسید گرافن می‌تواند نقش کلیدی در واکنش الکتروکاتالیستی تولید هیدروژن و اثر هم افزایی داشته باشد. بنابراین، برای اولین بار نانوکامپوزیت هیبریدی شامل اسید آمینه ال-لیزین و فلز مس بر روی بستر اکسید گرافن برای بررسی فعالیت‌های الکتروکاتالیستی واکنش‌های OER و HER تهیه و مشخصه‌یابی گردید. جدول ۱ خلاصه‌ی نتیجه‌های به دست آمده از دیگر الکتروکاتالیست‌های مورد استفاده در واکنش‌های تولید هیدروژن و اکسیژن در مقایسه با این مطالعه را نشان می‌دهد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی

پودر گرافیت، سولفوریک اسید، پرمنگنات پتاسیم، نیترات سدیم، هیدروکلریک اسید، هیدروژن پراکسید، دی متیل فرمامید، تیونیل کلرید، متیلن کلراید، ال- لیزین، مس سولفات (II)، پتاسیم هیدروکسید و سدیم بورهیدرید از شرکت مرک خریداری شدند و بدون هیچ گونه خالص سازی از این مواد استفاده گردید.

### ۲-۲- دستگاهها

برای تصویربرداری از نانوساختارها به منظور مطالعه ریخت شناسی و ساختار سطح ماده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل Mira 3-XMU استفاده گردید. همچنین تعیین ساختار و بررسی گروه‌های عاملی در نانوساختارها با استفاده از دستگاه‌های طیف بینی پراش پرتوی ایکس مدل Philips PW-1730، طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه مدل Thermo AVATAR و طیف بینی رامان مدل UniDRON انجام شد. در نهایت از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات/EIS برای بررسی رفتار الکتروکاتالیستی مواد سنتز شده بهره‌برداری شد.

### ۲-۳- سنتز اکسید گرافن (GO) و گرافن اکسید عامل دار شده با ال-لیزین (GO-Lys)

اکسید گرافن از پودر گرافیت و از طریق یک واکنش اکسیداسیون با استفاده از روش اصلاح شده هامرز<sup>۱</sup> و آفمن<sup>۲</sup> سنتز شد [۲۷]. جهت سنتز GO-Lys، ۱۰۰ میلی‌گرم از GO تهیه شده در DMF (۵ میلی‌لیتر) به مدت ۲۰ دقیقه توسط حمام اولتراسونیک پراکنده شد، و سپس مخلوط با تیونیل کلراید (۲۵ میلی‌لیتر) در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت رفلکس گردید که منجر به عامل‌دار شدن صفحات اکسید گرافن با آسیل کلراید (GO-COCl) شد. در مرحله بعدی، مخلوط واکنش جهت حذف SOCl<sub>2</sub> اضافی تقطیر و پودر GO-COCl حاصل با متیلن کلراید شستشو شد و سپس در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت خشک گردید. پودر حاصل با محلول ال-لیزین (۱۰۰ میلی‌گرم از پودر ال-لیزین در ۱۵ میلی‌لیتر DMF) هم زده شد و در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت پراکنده گردید، سپس GO-Lys به دست آمده فیلتر شد و بعد از شستشو با متیلن کلراید و آب دیونیزه در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک گردید [۲۸ و ۲۵].

### ۲-۴- سنتز اکسید گرافن عامل دار شده با ال-لیزین و مس (GO-Lys-Cu)

ابتدا، پودر ال-لیزین (۱ گرم) در آب دیونیزه (۲۰ میلی‌لیتر) حل شد و pH نمونه در حدود ۱ به دست آمد. از طرف دیگر، مس سولفات ۵ آبه (۰/۸۵ گرم) در آب دیونیزه (۱۰ میلی‌لیتر) حل گردید، و در ادامه با اضافه کردن چند قطره سولفوریک اسید، جهت جلوگیری از هیدرولیز، pH نمونه از ۳/۴ به حدود ۱/۶ کاهش پیدا کرد. محلول مس سولفات تهیه شده به صورت تدریجی

<sup>1</sup> Hummers

<sup>2</sup> Hofmann

به محلول ال- لیزین اضافه گردید و با اضافه کردن محلول آمونیاک به صورت قطره قطره pH نمونه تا ۹ افزایش یافت و ثابت گردید. در نهایت محلول به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد تا جایی که محلول آبی روشن به تدریج به آبی تیره تغییر رنگ داد. در نهایت نمونه به دست آمده بعد از شستشو با اتانول به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید تا پودر آبی رنگ Lys-Cu به دست آید.

در ادامه برای نشان دادن پودر حاصل بر روی بستر کربنی اکسید گرافن، GO (۱ گرم) در آب دیونیزه (۱۰ میلی‌لیتر) با استفاده از حمام فراصوت به مدت ۱/۵ ساعت لایه برداری شد تا یک محلول قهوه‌ای روشن تشکیل شود (محلول ۱). سپس Lys-Cu (۰/۳ گرم) آماده شده از مرحله قبل به محلول شماره ۱ اضافه گردید و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد و در عین حال برای تنظیم pH نمونه از محلول پتاسیم هیدروکسید استفاده شد تا به ۱۰ برسد. در مرحله بعد، مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به شدت هم زده شد و سپس سدیم بور هیدرید (۱ گرم) به منظور کاهش گروه‌های عاملی اپوکسی و هیدرکسیل موجود در صفحات اکسید گرافن اضافه شد. واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد و بعد از چندین بار شستشو با آب کامپوزیت مورد نظر در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید [۲۹].

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی الکتروکاتالیست‌ها

به منظور شناسایی و مشخصه‌یابی پودر ال- لیزین و نمونه‌های GO، GO-Lys، Lys-Cu و GO-Lys-Cu از فناوری‌های مختلف از جمله پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>۱</sup>، طیف‌بینی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR)<sup>۲</sup>، طیف‌بینی رامان (Raman)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)<sup>۳</sup> همراه با تصاویر نقشه‌برداری عنصری<sup>۴</sup> استفاده شد.

همانطور که در الگوی XRD نشان داده شده در شکل ۱ (a) مشاهده می‌شود، حضور پیک تیز و بسیار واضح اکسید گرافن در ۲θ برابر ۱۱/۷ درجه مؤید تشکیل موفقیت آمیز GO است که این پیک مربوط به صفحات کریستالی (۰۰۱) می‌باشد. همچنین یک پیک نسبتاً ضعیف در زاویه ۲۶/۲ درجه ظاهر شده است که به صفحات گرافن انباشته شده نسبت داده می‌شود [۳۰-۳۳]. الگوهای پراش به دست آمده برای پودر خالص ال- لیزین (Lys) مطابق با الگوهای استاندارد XRD این ترکیب است (JCPDS card No. 39-1984)، به طوری که حضور پیک‌های شاخص و اصلی در زوایه‌های ۱۷/۳۵، ۲۱/۵، ۲۶/۱۰، ۲۸/۷۰، ۳۲/۸۰،

<sup>1</sup> X-Ray Diffraction

<sup>2</sup> Fourier Transform Infrared

<sup>3</sup> Field-Emission Scanning Electron Microscopy

<sup>4</sup> Elemental Mapping

۳۴/۷۵، و ۴۱/۴۵ درجه به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۲۱۱)، (۲۲۱)، (۲۳۰)، (۳۱۲)، (۶۲۰)، (۲۰۳)، و (۶۰۲) این اسید آمینه است [۳۴].

در ادامه مقایسه پیک‌های GO و Lys با GO-Lys نشان می‌دهد که پیک شاخص اکسید گرافن در ۲θ حدود ۱۱ حذف شده است که تاییدی برای کاهش صفحات GO توسط Lys و تبدیل آن به rGO است. همچنین پیک پهن مشاهده شده در ناحیه ۲۰-۳۰ درجه، مربوط به همپوشانی پیک شاخص rGO و همچنین Lys است [۳۵ و ۳۶].

علاوه بر این، با توجه به الگوی XRD ترکیب دوتایی Lys-Cu در مقایسه با الگوی مربوط به پودر Lys، به خوبی قابل ملاحظه است که تعدادی از پیک‌های شاخص لیزین به صورت همپوشانی شده قابل مشاهده هستند. همچنین پیک‌های مشخصه مس (II) نیز در زوایای ۴۳/۸، ۵۰/۹ و ۷۳/۸۹ قابل مشاهده است که به ترتیب به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) عنصر مس (II) مرتبط است (JCPDS card No. 85-1326) [۳۷ و ۳۸]. در استدلال این الگو می‌توان به این نکته اشاره کرد که وجود مس (II) ساختار زنجیره‌ای در Lys را از بین می‌برد و نظم ساختاری و بلورینگی آن را کاهش می‌دهد. این امر را می‌توان به جایگزینی جزئی، پیوند بین مولکولی یا پیوند درون مولکولی در Lys، و یا به پیوند شیمیایی بین مس (II) و Lys نسبت داد [۲۸].

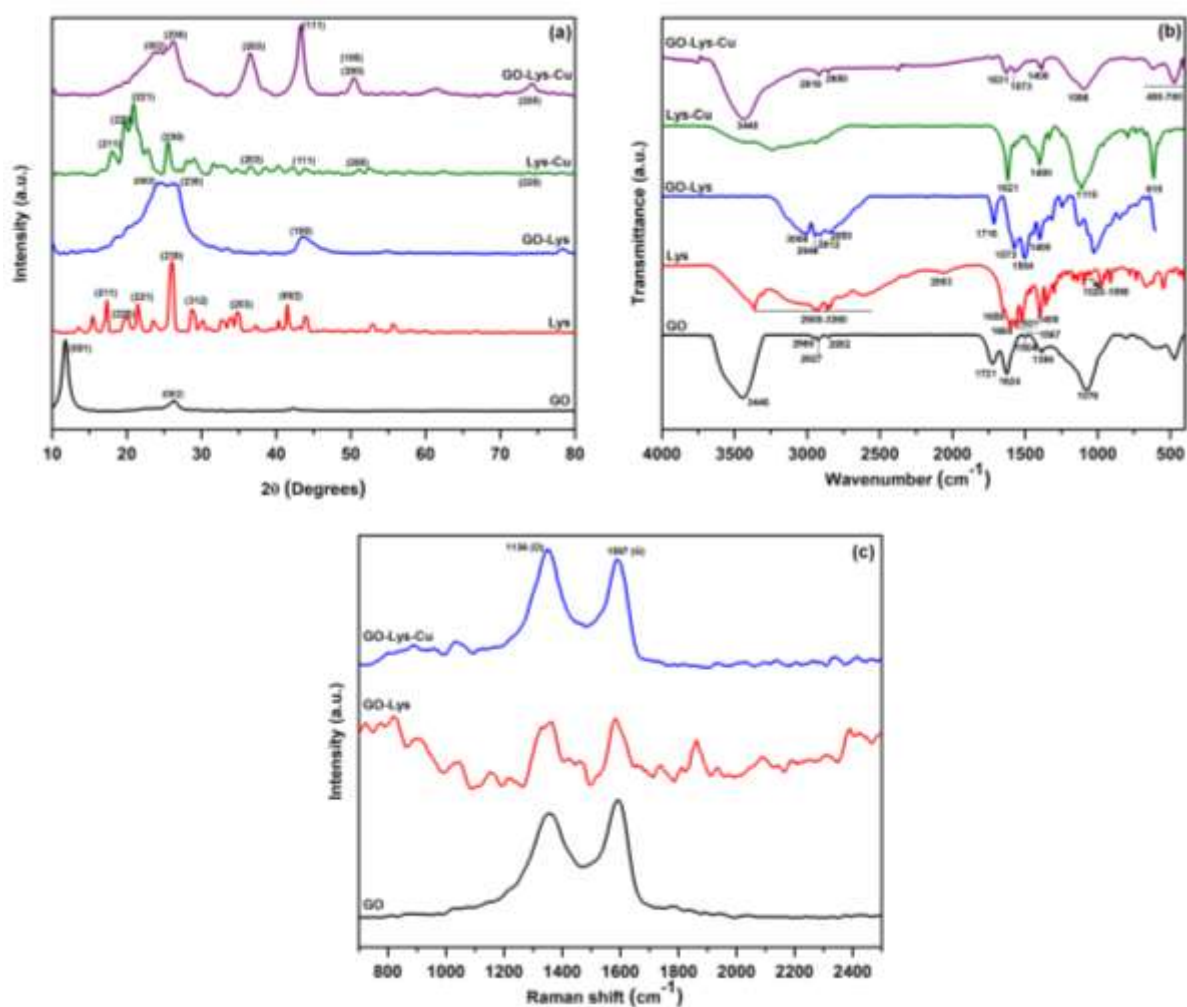
از طرف دیگر در الگوی XRD نانوکامپوزیت هیبریدی GO-Lys-Cu پیک‌های مشخصه مس (II)، GO و Lys به وضوح بیانگر تشکیل ساختار GO-Lys-Cu است. در واقع با مقایسه الگوهای XRD نمونه‌های GO-Lys و GO-Lys-Cu به وضوح می‌توان پیک‌های شاخص مس (II) مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) را ملاحظه کرد. بنابراین با توجه به الگوی XRD نمونه GO-Lys-Cu می‌توان پیک پهن مشاهده شده در ناحیه ۲۰-۳۰ درجه (۲۴/۳۴ و ۲۶/۱۰ درجه) را به همپوشانی پیک‌های شاخص بستر کربنی rGO و Lys ارتباط داد. همچنین می‌توان پیک موجود در ۳۶/۵۵ و ۲۶/۱۰ درجه را به ال-لیزین و پیک‌های ۴۳/۲۹، ۵۰/۳۴ و ۷۴/۱۹ درجه را به همپوشانی مس و ال-لیزین (Lys-Cu) نسبت داد. به این ترتیب داده‌های حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس به خوبی قرارگیری اسید آمینه ال-لیزین و ذرات مس بر روی بستر کربنی اکسید گرافن که در حین سنتز به اکسید گرافن کاهیده شده تبدیل شده است را نشان می‌دهد.

برای بررسی حضور گروه‌های عاملی در هر نمونه، شکل ۱ (b) طیف FT-IR پودر ال-لیزین و نمونه‌های GO، GO-Lys، Lys-Cu و GO-Lys-Cu را نشان می‌دهد. در طیف‌بینی مادون قرمز تبدیل فوریه GO نشان داده شده در شکل ۱ (b)، پیک قوی و گسترده‌ای که در عدد موجی  $3446\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود مربوط به پیوند O-H است که در واقع اکسیداسیون گرافیت و تبدیل آن به اکسید گرافن را تایید می‌کند [۳۹ و ۴۰]. علاوه بر این، پیک‌های دیگری که در اعداد موجی  $1721\text{cm}^{-1}$ ،  $1624\text{cm}^{-1}$ ،  $1384\text{cm}^{-1}$  و  $1076\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند به ترتیب با گروه‌های پیوندی C=O، C=C، C-OH و C-O-C موجود در اکسید گرافن مطابقت دارند [۴۱-۴۳ و ۲۵].

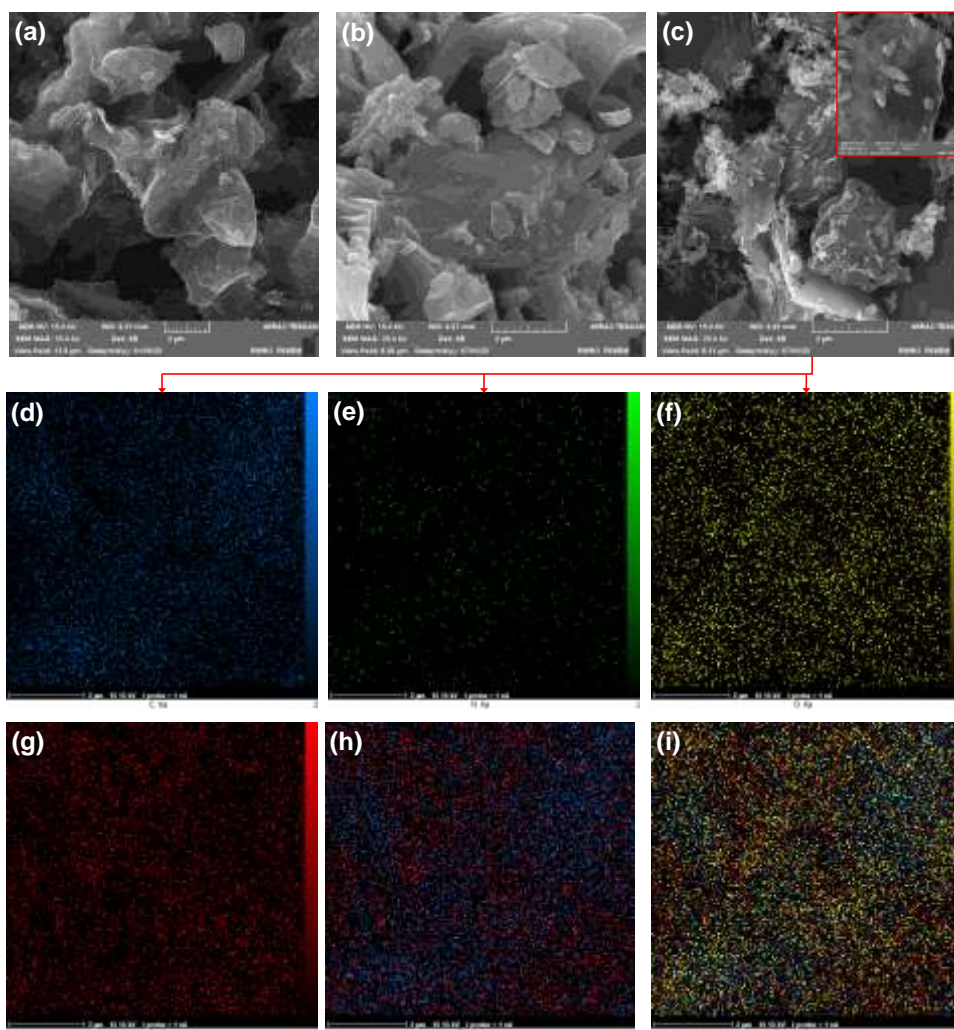


اسید آمینه ال- لیزین یک گروه آمین ( $-NH_2$ )، یک زنجیره جانبی لیزین  $[(CH_2)_4 NH_2]$  و یک گروه کربوکسیل ( $-COOH$ ) دارد که به عنوان یک اسید آمینه آلیفاتیک، باردار در pH فیزیولوژیک و قلیایی طبقه‌بندی می‌شود. در طیف FT-IR پودر لیزین، پیک‌های ضعیف مشاهده شده در محدوده عدد موجی  $1020\text{ cm}^{-1}$  تا  $1090\text{ cm}^{-1}$  به پیوند کششی C-N نسبت داده می‌شود. همچنین پیک‌های جذبی که در محدوده  $2600\text{ cm}^{-1}$  تا  $3360\text{ cm}^{-1}$  قرار دارند به ارتعاشات OH- موجود در لیزین مربوط هستند [۳۴ و ۳۶]. ال- لیزین دارای یک پیک جذب مشخصه در عدد موجی  $2063\text{ cm}^{-1}$  است که مربوط به ارتعاش کششی و ارتعاش خمشی پیوند N-H می‌باشد. بر اساس ساختار ال- لیزین، پیک‌های ظاهر شده در  $1573\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند N-H در آمیدها و پیک دیده شده در  $1716\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C=O موجود در صفحات GO است که در طیف GO-Lys مشاهده می‌شوند. همچنین پیک‌هایی که تقریباً در نواحی  $2850\text{ cm}^{-1}$  و  $2946\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند به پیوند کششی C-H موجود در اکسید گرافن نسبت داده می‌شوند. طیف‌های FT-IR نشان داده شده، پیک‌هایی در  $1400\text{ cm}^{-1}$  و  $1521\text{ cm}^{-1}$  برای پودر Lys و در  $1400\text{ cm}^{-1}$  و  $1504\text{ cm}^{-1}$  برای GO-Lys را نشان می‌دهند که مربوط به تقارن کششی  $NH_2-H^+$  و  $COO^-$  است (مربوط به ساختار زوئتریونیک اسید آمینه). حضور پیوند C=O و N-H به دلیل گروه‌های آمیدی ایجاد شده است که مربوط به پیوند بین گروه‌های حاوی اکسیژن در اکسید گرافن (COOH) و گروه  $-NH_2$  در لیزین است و به این صورت اتصال لیزین به اکسید گرافن را تایید می‌نماید [۴۴ و ۳۶]. همچنین ناپدید شدن پیک هیدروکسیل می‌تواند دلالت بر کاهش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار صفحات اکسید گرافن و تبدیل آن به اکسید گرافن کاهش یافته با استفاده از ال- لیزین داشته باشد. در واقع با استفاده از تیونیل کلرید، گروه‌های کربوکسیلیک GO (به واسطه گروه‌های هیدروکسیل) با Cl تیونیل کلرید جایگزین شده است و سپس NH- لیزین از طریق این گروه‌های موجود در لبه‌های صفحات اکسید گرافن به صورت کووالانسی متصل می‌شود. مطابق با طیف FT-IR کامپوزیت‌های Lys-Cu و GO-Lys-Cu (شکل ۱ (b)) پیک ظاهر شده در عدد موجی  $615\text{ cm}^{-1}$  در کامپوزیت Lys-Cu مربوط به Cu-O موجود در این نمونه است [۴۵ و ۴۱]. لازم به ذکر است که در کامپوزیت‌های Lys-Cu و GO-Lys-Cu، به این دلیل که  $Cu^{2+}$  موجود در  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  با گروه آمین در لیزین واکنش داده است تا یک پیوند کوئوردینانسی ایجاد کند، پیک ضعیف موجود در  $2063\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند N-H در لیزین ناپدید شده است [۳۴]. همان‌طور که در شکل مشخص است پیک‌های مربوط به کامپوزیت هیبریدی GO-Lys-Cu هم شامل قله‌های جذبی موجود در GO و هم شامل قله‌های جذبی موجود Lys-Cu است که نشان‌دهنده عامل‌دار شدن موثر و تشکیل گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن بر روی صفحات اکسید گرافن می‌باشد که تاییدی بر تشکیل کامپوزیت GO-Lys-Cu است. به دلیل استفاده از گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن روی سطح GO و آمین انتهایی Lys-Cu که دارای ممانعت فضایی کمتری است، می‌توان آمین انتهایی Lys-Cu را با جایگزینی هسته دوست به گروه‌های اپوکسی باقی‌مانده GO متصل کرد. پیکی که در  $1110\text{ cm}^{-1}$  برای Lys-Cu و در  $1096\text{ cm}^{-1}$  برای GO-Lys-Cu قرار دارد به پیوند کششی C-N نسبت داده می‌شود که به دلیل اشتراک الکترون‌ها در

اتم‌های نیتروژن موجود در لیزین با اتم‌های مس منجر به افزایش دوقطبی پیوند C-N می‌شود [۴۶]. علاوه بر این، قله‌های جذبی که تقریباً در اعداد موجی  $1621\text{ cm}^{-1}$  و  $1631\text{ cm}^{-1}$  قرار دارند، در کامپوزیت‌های Lys-Cu و GO-Lys-Cu مربوط به پیوند ارتعاشی  $\text{-NH}_2$  هستند. پیک‌های موجود در محدوده عدد موجی  $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  برای کامپوزیت سه تایی GO-Lys-Cu به دلیل ارتعاش کششی پیوند Cu-O است که ممکن است به حضور CuO و یا نانوذرات Cu متصل شده به اکسیژن موجود در GO نسبت داده شود [۴۷ و ۴۸]. به این ترتیب داده‌های حاصل از طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه به خوبی قرار گیری اسید آمینه ال- لیزین و ذرات مس بر روی بستر کربنی اکسید گرافن که در حین سنتز به اکسید گرافن کاهش داده شده تبدیل شده است را نشان می‌دهد.



شکل ۱. (a) الگوی‌های پراش پرتو ایکس، (b) طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه و (c) طیف‌های رامان پودر ال- لیزین و نمونه‌های GO، GO-Lys، GO-Lys-Cu و Lys-Cu.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه‌های (a) GO-Lys، (b) Lys-Cu و (c) GO-Lys-Cu (به همراه تصویر بزرگنمایی شده)، (d)، (e)، (f)، (g)، (h) و (i) تصاویر نقشه‌برداری عنصری، به ترتیب، مربوط به توزیع عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، مس، پراکندگی همزمان دو عنصر کربن و مس و پراکندگی همزمان عناصر اکسیژن، کربن و مس مربوط به نمونه GO-Lys-Cu.

به عنوان مکمل داده‌های FTIR، طیف‌بینی رامان می‌تواند اطلاعات کافی برای توصیف مواد مبتنی بر گرافن ارائه دهد. طیف رامان نمونه GO، کامپوزیت‌های GO-Lys و GO-Lys-Cu در شکل ۱ (c) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، طیف رامان اکسید گرافن توسط دو قله پراکندگی اصلی که مربوط به باندهای D و G هستند مشخص می‌شود [۴۹]. در باند D که در  $1361 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به مد مختل شده  $A1g$  اتم‌های کربن ناشی از نقص‌های ساختاری است و باند G که در  $1597 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به مد منظم  $E2g$  اتم‌های کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  در منطقه اول بریلوئن<sup>۱</sup> است [۵۰]. علاوه بر این، نسبت شدت پیک D/G به عنوان معیار اندازه دامنه  $sp^2$  صفحات گرافن حاوی پیوندهای  $sp^2$  و  $sp^3$  شناخته می‌شود [۵۱].

<sup>۱</sup> Brillouin

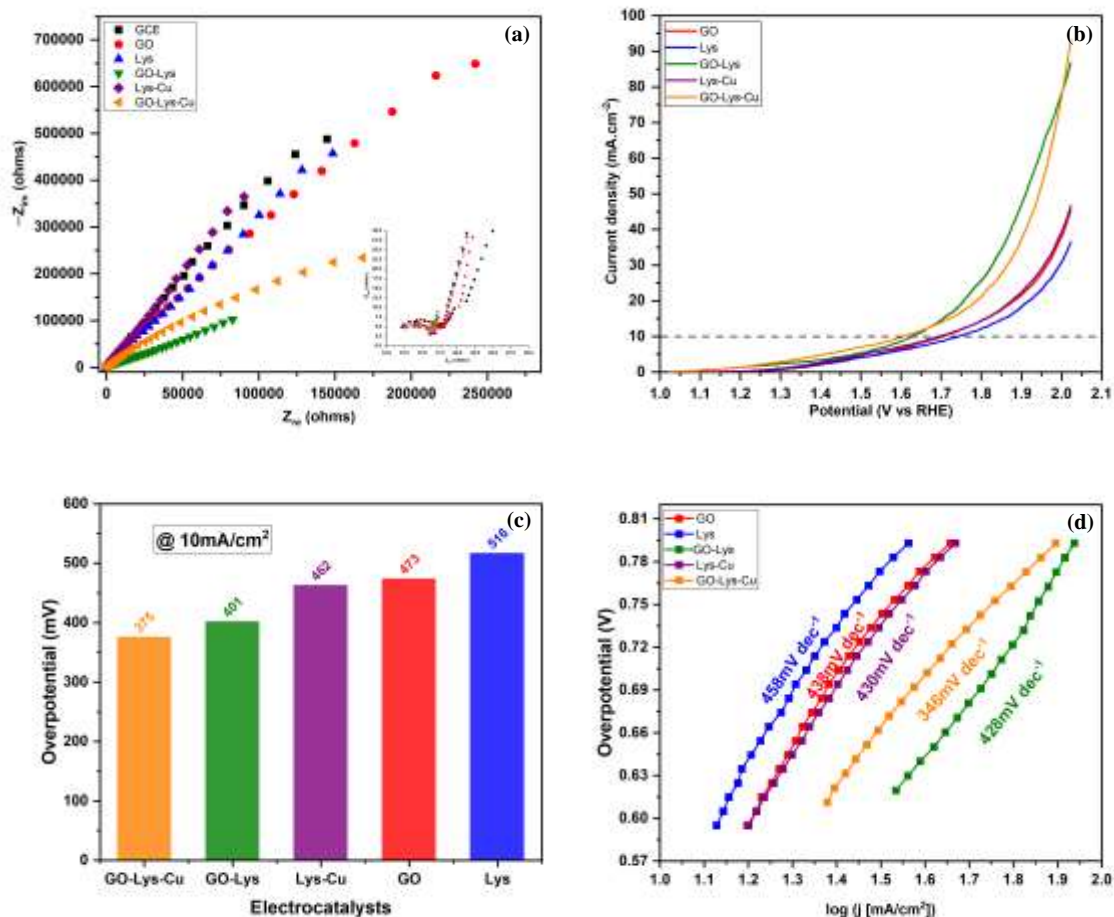
همچنین قله‌های شاخص مربوط به اکسید گرافن در کامپوزیت‌های دارای اکسید گرافن از جمله GO-Lys و GO-Lys-Cu به وضوح در طیف‌های رامان دیده می‌شوند. به دلیل برهمکنش بین لیزین و لیزین-مس با صفحات اکسید گرافن تا حدودی شدت قله‌های D و G مربوط به GO-Lys و GO-Lys-Cu نسبت به اکسید گرافن خالص کاهش یافته است. نسبت شدت پیک D/G از ۰/۸۹۹ برای GO به ۱/۰۲ برای GO-Lys و ۱/۰۶ برای GO-Lys-Cu تغییر می‌کند. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده نسبت شدت باندهای D به G نمونه‌های GO-Lys و GO-Lys-Cu بالاتر از نمونه‌های GO هستند، که می‌توان آن را به اصلاح جزئی گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن سطحی نسبت داد [۳۱] [۵۲].

در شکل ۲ با استفاده از تصاویر FE-SEM ریخت شناسی کامپوزیت‌های (a) GO-Lys، (b) Lys-Cu، و (c) GO-Lys-Cu مورد ارزیابی قرار گرفتند. تصویر (a) مربوط به کامپوزیت GO-Lys، سطوح چین‌دار اکسید گرافن همراه با تجمع‌های پلاکت مانند را نشان می‌دهد که برای موادی همچون اسید آمینه لیزین متداول است. همچنین در تصویر (b) به وضوح دیده می‌شود که ریزساختار Lys-Cu با ساختار GO-Lys متفاوت بوده و کامپوزیت Lys-Cu شبه-کریستال‌هایی با اندازه‌ها و شکل‌های غیر همسان هستند که در برخی نقاط به هم چسبیده‌اند. در نهایت در تصویر (c) برای کامپوزیت GO-Lys-Cu یک توزیع یکنواخت از نظر شکلی مشاهده می‌شود، مطابق با این تصویر کامپوزیت Lys-Cu از ساختارهای یکنواخت "برگ مانند" با ضخامتی در حدود نانومتری تشکیل شده است که بر روی صفحات اکسید گرافن توزیع شده‌اند. نتیجه‌های میکروسکوپ الکترونی به خوبی نشان می‌دهد که نمونه کامپوزیت GO-Lys-Cu دارای ریخت شناسی کاملاً متفاوت است که دلالت بر عامل‌دار شدن سطح اکسید گرافن دارد. همچنین تصاویر نقشه‌برداری عنصری به‌دست آمده از تصویر c، توزیع عناصر مورد نظر در نمونه را به خوبی نشان می‌دهد (تصاویر d-i).

### ۳-۲ بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌ها

با توجه به هدف این پژوهش، مقدار ۲ میلی گرم از نمونه‌های GO، GO-Lys، Lys-Cu، و GO-Lys-Cu و همچنین پودر آل-لیزین در ۲۰۰ میکرولیتر از مخلوط آب و اتانول (۱:۱) پخش شدند. سپس به منظور ارزیابی نحوه عملکرد الکتروشیمیایی آن‌ها در محیط قلیایی (۱ مولار پتاسیم هیدروکسید) بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای با استفاده از ولتامتری روبش خطی (برای ارزیابی کارایی این نمونه‌ها در محیط قلیایی برای واکنش‌های تولید هیدروژن و اکسیژن) و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند.

به منظور بررسی رفتار انتقال بار و خواص سطحی الکتروکاتالیز، آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای الکتروکاتالیزور GCE و همچنین الکتروکاتالیزورهای اصلاح شده با نمونه‌های سنتزی در محیط قلیایی انجام شد. در این آزمون قطر نیم دایره‌ها بیانگر مقاومت در برابر انتقال بار ( $R_{ct}^1$ ) نمونه‌ها می‌باشد و هرچه قطر نیم دایره کمتر باشد دلالت بر رسانایی بیشتر در سطح نمونه است.



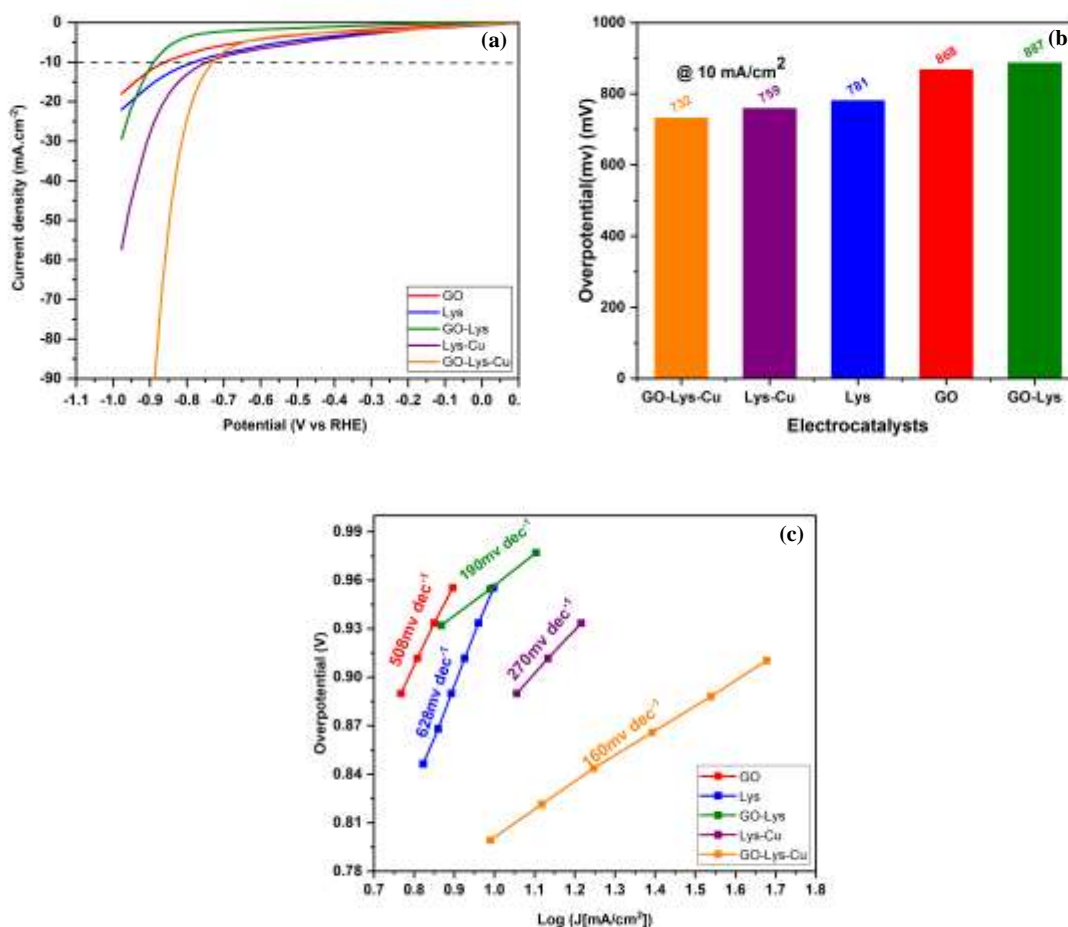
شکل ۳. (a) نمودار مقایسه‌ای EIS مربوط به نمونه‌های GO، Lys، GO-Lys، Lys-Cu و GO-Lys-Cu با GCE (ولتاژ AC ۵۰ میلی ولت، فرکانس ۱ AC تا ۱۰<sup>۶</sup> هرتز در الکترولیت ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید) به همراه نمودار بزرگنمایی شده مربوط به فرکانس‌های بالا، (b) نمودار پلاریزاسیون OER، (c) مقایسه پتانسیل مازاد OER در چگالی جریان ۱۰  $\text{mA cm}^{-2}$  و (d) منحنی تافل به دست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون OER مربوط به الکتروکاتالیزورهای اصلاح شده توسط نمونه‌های GO، Lys، GO-Lys، Lys-Cu و GO-Lys-Cu.

نتیجه‌های EIS مربوط به الکتروکاتالیزور GCE در مقایسه با الکتروکاتالیزورهای اصلاح شده توسط نمونه‌های GO، GO-Lys، Lys-Cu، GO-Lys-Cu و همچنین پودر ال-لیزین در شکل ۳ (a) نشان داده شده است (همچنین نمودار بزرگنمایی شده مربوط به فرکانس‌های بالا در قسمت پائین شکل گوشه سمت راست آورده شده است). با توجه به نتیجه‌های EIS الکتروکاتالیزورهای اصلاح شده GO-Lys-Cu/GCE با داشتن کوچکترین مقدار عددی  $R_{ct}$  بهترین فعالیت الکتروکاتالیستی را در مقایسه با بقیه الکتروکاتالیزورهای اصلاح شده دارد.

<sup>1</sup> Charge Transfer Resistance

در ادامه جهت بررسی OER، آزمون LSV برای الکتروکاتالیست گلسی کربن اصلاح شده با نمونه‌های GO، GO-Lys، Lys-Cu و GO-Lys-Cu و همچنین پودر ال-لیزین در الکتروکاتالیست قلیایی ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید با سرعت اسکن ۵ mV/s انجام گردید. منحنی‌های پلاریزاسیون OER بدست آمده در شکل ۳ (b) نشان داده شده است. همچنین پتانسیل مازاد به دست آمده برای هر کدام از نمونه‌ها در چگالی جریان ۱۰ mA/cm<sup>2</sup> در شکل ۳ (c) نمایش داده شده است. مطابق با منحنی پلاریزاسیون مربوط به GO-Lys و GO-Lys-Cu پتانسیل شروع برای هر دو نمونه در حدود ۱/۱ V است، در حالی که در پتانسیل اعمالی ۲/۰۲ V حداکثر چگالی جریان برای الکتروکاتالیست اصلاح شده با نمونه GO-Lys-Cu مقدار ۹۳/۰۹ mA/cm<sup>2</sup> و برای GO-Lys مقدار ۸۶/۸۹ mA/cm<sup>2</sup> است، که نشان‌دهنده کارایی خوب این الکتروکاتالیست در مقایسه با بقیه نمونه‌ها است. مابقی الکتروکاتالیست‌های اصلاح شده دارای پتانسیل شروع بالاتر و چگالی جریان پایین‌تری در پتانسیل اعمال شده هستند. همچنین داده‌های پتانسیل مازاد آورده شده در شکل ۳ (c)، کمترین مقدار (۳۷۵ mV) را برای نمونه هیبریدی GO-Lys-Cu در مقایسه با بقیه نمونه‌ها نشان می‌دهد. این نتیجه در کنار نتیجه‌های بدست آمده از آزمون‌های دیگر تایید می‌کند که GO-Lys-Cu یک نمونه الکتروکاتالیستی مؤثر برای عملکرد OER الکتروشیمیایی است. همانطور که از شکل‌های ۳ (b) و (c) استنباط می‌شود نمونه اکسید گرافن عامل‌دار شده با ال-لیزین با پتانسیل مازاد حدود ۴۰۱ mV نیز می‌تواند گزینه مناسبی برای OER باشد. در واقع می‌توان بیان کرد که پس از عامل‌دار شدن GO با Lys-Cu و یا Lys، فعالیت الکتروکاتالیستی GO به دلیل مساحت سطح بزرگ و افزایش مکان‌های اتصال، که مسئول نرخ‌های برداشت الکترون در محلول پتاسیم هیدروکسید هستند، افزایش می‌یابد و در نتیجه عملکرد OER را افزایش می‌دهد. همانطور که در شکل ۳ (d) مشخص شده است، شیب تافل به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون کمترین شیب برابر با ۳۴۶ mV/dec را برای نمونه GO-Lys-Cu که نشان‌دهنده سینتیک OER مطلوب‌تری می‌باشد را به نمایش گذاشته است.

همچنین برای سنجش فعالیت HER آزمون LSV برای الکتروکاتالیست گلسی کربن اصلاح شده توسط نمونه‌های GO، GO-Lys، Lys-Cu و GO-Lys-Cu و پودر ال-لیزین در الکتروکاتالیست قلیایی ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید با سرعت اسکن ۵ mV/s انجام گرفت. منحنی‌های پلاریزاسیون HER بدست آمده در شکل ۴ (a) و همچنین پتانسیل مازاد به دست آمده در چگالی جریان ۱۰ mA/cm<sup>2</sup> برای هر کدام از الکتروکاتالیست‌های اصلاح شده در شکل ۴ (b) نمایش داده شده‌اند. نتیجه‌های پتانسیل مازاد نشان می‌دهد که کمترین مقدار عددی این پارامتر مربوط به الکتروکاتالیست اصلاح شده توسط نمونه هیبریدی اکسید گرافن عامل‌دار شده توسط ال-لیزین و مس است. اما برخلاف داده‌های مربوط به پتانسیل مازاد واکنش تولید اکسیژن، از آنجایی که نمونه GO-Lys پتانسیل مازاد بزرگتری در مقایسه با مابقی نمونه‌ها دارد، فعالیت الکتروکاتالیستی بالایی برای واکنش تولید هیدروژن نشان نداده است.



شکل ۴. (a) نمودار پلاریزاسیون HER در الکترولیت ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید، (b) مقایسه پتانسیل مازاد HER در چگالی جریان  $10 \text{ mA/cm}^2$  و (c) منحنی تافل به دست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون HER مربوط به الکترودهای اصلاح شده توسط نمونه‌های GO، Lys، GO-Lys، Lys-Cu و GO-Lys-Cu.

همچنین نمودار تافل مربوط به منحنی HER در شکل ۴ (c) آورده شده است که در همین راستا، شیب تافل به دست آمده برای نمونه هیبریدی GO-Lys-Cu در مقایسه با مابقی نمونه‌های سنتزی کمترین مقدار را نشان داده است ( $160 \text{ mV/dec}$ ). شیب تافل به دست آمده برای نمونه‌های GO، Lys-Cu، GO-Lys و Lys به ترتیب،  $625$ ،  $508$ ،  $270$ ،  $190$ ،  $163$  و  $160 \text{ mV/dec}$  می‌باشد. از آنجایی که شیب تافل برای همه نمونه‌ها از  $120 \text{ mV/dec}$  به بالا است، نشان می‌دهد که مرحله ولمر مرحله تعیین کننده سرعت برای این نمونه‌ها در محیط قلیایی نیست [۵۳].

جدول ۱ مروری از پژوهش‌های انجام شده در سال‌های اخیر در زمینه الکترودهای اصلاح شده به عنوان الکترود کاتالیست واکنش-های تولید هیدروژن و اکسیژن در محیط قلیایی می‌باشد. در این مطالعه‌ها نمونه‌های حاوی مس، اسید آمینه ال-لیزین و بسترهای گوناگون مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است. بر اساس این بررسی‌ها می‌توان به این نتیجه رسید که عنصر مس در کنار فلزات غیر نجیب کبالت، منگنز، نیکل و آهن برای واکنش OER بسیار کارآمد است. همچنین دیده می‌شود که اثر هم‌افزایی

مس و اسید آمینه ال- لیزین در الکتروکاتالیست تهیه شده در این پژوهش در مقایسه با فلزات غیر نجیب کارایی قابل قبولی را نشان داده است که می تواند گزینه مناسبی برای جایگزینی با این دسته از فلزات باشد. علاوه بر این، با بررسی تغییر بسترها مشاهده می شود که استفاده از بستر  $g-C_3N_4$  در کنار عنصر مس فعالیت الکتروکاتالیستی نسبتاً مناسبی را برای HER نشان داده است. با توجه به جدول ۱، نتایج به دست آمده در این پژوهش با نتایج گزارش شده از کارهای پیشین قابل مقایسه می باشد.

جدول ۱- مقایسه‌ی نتیجه‌های این پژوهش با دیگر الکتروکاتالیست‌های همانند مورد استفاده در واکنش تولید هیدروژن و واکنش تولید اکسیژن

الکتروکاتالیست	کاربرد	پتانسیل مازاد (mA)	چگالی جریان (mA/cm <sup>2</sup> )	الکترولیت	رفرنس
Mn <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> /Ni-Bi	OER	230	10	1 M NaOH	[15]
CuO/Ni	OER	364	10	1 M KOH	[16]
Ly-rGO	OER	330	10	0.5 M KOH	[25]
Cu <sub>2</sub> O/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	HER	148.7	12.8	1 M NaOH	[54]
CuCo/CP	OER	80	10	1 M KOH	[55]
	HER	450	10		
FeNiCu-MOF	OER	260	10	1 M KOH	[56]
CuO-TCNQ/CF	OER	317	25	0.1 M KOH	[57]
GO-Lys-Cu	OER	375	10	1 M KOH	در این پژوهش
	HER	732	10		

#### ۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه در این پژوهش برای اولین بار، یک استراتژی برای توسعه فعالیت الکتروکاتالیستی (واکنش‌های تولید اکسیژن و هیدروژن) بستر اکسید گرافن عامل دار شده با استفاده از اسید آمینه ال- لیزین (GO-Lys) و همچنین ال- لیزین- مس (GO-Lys-Cu) با توجه به اثر هم افزایی و با بکارگیری نوآوری در طراحی و روش‌های سنتز مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از فناوری‌های XRD، FT-IR، طیف بینی رامان و FE-SEM همراه با تصاویر نقشه برداری عنصری تایید می کنند که اسید آمینه ال- لیزین و ال- لیزین همراه با مس با موفقیت بر روی سطح GO انجام گرفته است. با توجه به نتایج ارزیابی‌های الکتروشیمیایی انجام شده مشخص شد که نمونه‌ها در مخلوط حلال‌های آب و اتانول قابلیت پخش و توزیع بهتری را داشته و بزرگ‌ترین مقدار عددی پارامتر سطح الکترواکتیو مربوط به نمونه هیبریدی GO-Lys-Cu بوده است. در همین راستا، بررسی عملکرد الکتروکاتالیستی این نمونه برای OER در محیط قلیایی نشان داد که دارای کمترین پتانسیل مازاد (۳۷۵ میلی ولت) و شیب تافل (۳۴۶ mV/dec) در چگالی جریان ۱۰ mA/cm<sup>2</sup> است. همچنین این نانوکامپوزیت عملکرد الکتروکاتالیستی قابل قبولی را برای HER در مقایسه با دیگر نمونه‌ها نشان داده است که شامل پتانسیل مازاد ۷۳۲ mV میلی ولت با شیب تافل ۱۶۰ mV/dec است.



## ۵- مراجع

- [1] Ma, Y., Dai, X., Liu, M., Yong, J., Qiao, H., Jin, A., Li, Z., Huang, X., Wang, H., & Zhang, X. (2016). Strongly Coupled FeNi Alloys/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Carbonitride Layers-Assembled Microboxes for Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8 (50), 34396–34404.
- [2] Bruce, P.G., Freunberger, S.A., Hardwick, L.J., & Tarascon, J.M. (2012). Erratum: Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage. *Nature Materials*, 11 (172), 19-29.
- [3] Lewis, N.S., & Nocera, D.G. (2006). Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *The Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (43), 15729–15735.
- [4] Yan, J., Savenije, T.J., Mazzarella, L., & Isabella, O. (2022). Progress and challenges on scaling up of perovskite solar cell technology. *Sustainable Energy Fuels*, 6 (2), 243–266.
- [5] Aricò, A.S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-M., & van Schalkwijk, W. (2005). Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 4 (5), 366–377.
- [6] Jafari Foruzin, L., Rezvani, Z., & Nejati, K. (2021). Preparation of Ni-Fe-layered double hydroxide with high surface area as electrocatalyst for water oxidation in neutral media. *Applied Chemistry*, 17(64), 45-54. (in persion)
- [7] Guo, W., Sun, W., Lv, L.-P., Kong, S., & Wang, Y. (2017). Microwave-Assisted Morphology Evolution of Fe-Based Metal–Organic Frameworks and Their Derived Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructures for Li-Ion Storage. *ACS Nano*, 11 (4), 4198–4205.
- [8] Seh, Z.W., Kibsgaard, J., Dickens, C.F., Chorkendorff, I., Nørskov, J.K., & Jaramillo, T.F. (2017). Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*, 355 (6321), 4998.
- [9] Zhang, F.S., Wang, J.W., Luo, J. Liu, R.R., Zhang, Z.M., He, C.T., & Lu, T.B. (2018). Extraction of nickel from NiFe-LDH into Ni<sub>2</sub>P@NiFe hydroxide as a bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting. *Chemical Science*, 9 (5), 1375–1384.
- [10] Amirhosseiny, A., & Zarei, K. (2019). Electrochemical preparation of an electrocatalytical layer containing hollow platinum nanoparticles and reduced graphene oxide on the pencil graphite electrode for hydrogen evolving reaction. *Applied Chemistry*, 14(51), 135-146. (in persion)
- [11] Nozari-asbmarz, M., Amiri, M., Bezaatpour, A., & Arshi, S. (2020). The effect of nickel salt source and anion of electrolyte on electro-driven water oxidation activity using nickel hydroxide thin film. *Applied Chemistry*, 16(58), 137-148. (in persion)
- [12] Ghaffarinead, A., Tabatabaei, A., Sohrabi, B., & Salahandish, R. (2019). The effect of surfactants on electrochemical hydrogen production. *Applied Chemistry*, 14(50), 25-40. (in persion)
- [13] Mozafari, S. A., Bahmai, M., Mahdian, M., & Rahmanian, R. (2017). Electrochemical preparation of electrocatalytic layer of platinum nanoparticles of polymer fuel cell electrode and evaluation of its electrocatalytic activity in oxygen reduction reaction. *Applied Chemistry*, 10(34), 91-108. (in persion)
- [14] Halder, A., Zhang, M., & Chi, Q. (2016). *Advanced Catalytic Materials - Photocatalysis and Other*

*Current Trends* (Chapter 14). IntechOpen.

[15] Bhowmick, S., Alam, S., Shah, A.K., & Qureshi, M. (2021). Bimetallic cyclic redox couple in dimanganese copper oxide supported by nickel borate for boosted alkaline electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Sustain. Energy & Fuels*, 5 (9), 2517–2527.

[16] Roy, A., Jadhav, H.S., Cho, M., & Seo, J.G. (2019). Electrochemical deposition of self-supported bifunctional copper oxide electrocatalyst for methanol oxidation and oxygen evolution reaction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 515–523.

[17] Feng, Y. Y., Si, S., Deng, G., Xu, Z. X., Pu, Z., Hu, H. S., & Wang, C. B. (2022). Copper-doped ruthenium oxide as highly efficient electrocatalysts for the evolution of oxygen in acidic media. *Journal of Alloys and Compounds*, 892, 162113.

[18] Inamuddin, Boddula, R. & Asiri, A.M. (2020). *Methods for Electrocatalysis: Advanced Materials and Allied Applications* (Vol. 6). Springer Cham.

[19] Priyadarsini, S., Mohanty, S., Mukherjee, S., Basu, S., & Mishra, M. (2018). Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8(2), 123–137.

[20] Mousavi, S.M., Hashemi, S.A., Ghasemi, Y., Amani, A.M., Babapoor, A., & Arjmand, O. (2019). Applications of graphene oxide in case of nanomedicines and nanocarriers for biomolecules: review study. *Drug Metabolism Reviews*, 51(1), 12–41.

[21] Rathinam, N.K., Salem, D.R., & Sani, R.K. (2018). *Microbial Electrochemical Technology: Biofilm Engineering for Improving the Performance of Microbial Electrochemical Technologies* (Chapter 2.4). Elsevier.

[22] Tiwari, S.K., Sahoo, S., Wang, N., & Huczko, A. (2020). Graphene research and their outputs: Status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5(1), 10–29.

[23] Madhariya, G., Diwan, S., Chauhan, R., Chandrawanshi, N. K., & Mahish, P. K. (2023). *Handbook of Biomolecules: Current applications of biomolecules in biotechnology* (Chapter 20). Elsevier.

[24] Datta, L.P., Manchineella, S., & Govindaraju, T. (2020). Biomolecules-derived biomaterials. *Biomaterials*, 230, 119633.

[25] Sapner, V.S., Chavan, P.P., & Sathe, B.R. (2020). L -Lysine-Functionalized Reduced Graphene Oxide as a Highly Efficient Electrocatalyst for Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(14), 5524–5533.

[26] Sapner, V.S., Chavan, P.P., Munde, A. V., Sayyad, U.S., & Sathe, B.R. (2021). Heteroatom (N, O, and S)-Based Biomolecule-Functionalized Graphene Oxide: A Bifunctional Electrocatalyst for Enhancing Hydrazine Oxidation and Oxygen Reduction Reactions. *Energy and Fuels*, 35(8), 6823–6834.

[27] Hummers, W.S., & Offeman, R.E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.

- [28] Abdelhalim, A.O.E., Sharoyko, V. V., Meshcheriakov, A.A., Martynova, S.D., Ageev, S. V. Iurev, G.O., Al Mulla, H., Petrov, A. V., Solovtsova, I.L., Vasina, L. V., Murin, I. V., & Semenov, K.N. (2020). Reduction and functionalization of graphene oxide with L-cysteine: Synthesis, characterization and biocompatibility. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 29,102284.
- [29] Mo, Z., Gou, H., He, J., Yang, P., Feng, C., & Guo, R. (2012). Controllable synthesis of functional nanocomposites: Covalently functionalize graphene sheets with biocompatible L-lysine. *Applied Surface Science*, 258(22), 8623–8628.
- [30] Guo, Z., Huang, G.Q., Li, J., Wang, Z.Y., & Xu, X.F. (2015) Graphene oxide-Ag/poly-l-lysine modified glassy carbon electrode as an electrochemical sensor for the determination of dopamine in the presence of ascorbic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 759(2), 113–121.
- [31] Guo, W., Zhao, B., Zhou, Q., He, Y., Wang, Z., & Radacsi, N. (2019). Fe-Doped ZnO/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite with Synergic Enhanced Gas Sensing Performance for the Effective Detection of Formaldehyde. *ACS Omega*, 4(6), 10252-10262.
- [32] Mahmoud, N.E., & Abdelhameed, R.M. (2021). Plant Stress Superiority of modified graphene oxide for enhancing the growth , yield , and antioxidant potential of pearl millet ( Pennisetum glaucum L.) under salt stress. *Plant Stress*, 2, 100025.
- [33] Soomro, S.A., Gul, I.H., Naseer, H., Marwat, S., & Mujahid, M. (2018). Improved Performance of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO Nanohybrid as an Anode Material for Lithium-ion Batteries Prepared Via Facile One-step Method. *Current Nanoscience*, 15(4), 420-429.
- [34] Wu, Z., Fu, Z., Tian, Y., Hasan, M., Huang, L., Yang, Y., Li, C., Zafar, A., & Shu, X. (2022). Fabrication and characterization of lysine hydrochloride Cu (II) complexes and their potential for bombing bacterial resistance. *Green Processing and Synthesis*, 11 (1), 445–457.
- [35] Zhou, X., Huang, H., Zhu, R., Sheng, X., Xie, D., & Mei, Y. (2019). Progress in Organic Coatings Facile modification of graphene oxide with Lysine for improving anti-corrosion performances of water-borne epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings*, 136, 105200.
- [36] Prakash, V., Sharma, S., Kaur, J., & Mehta, S.K. (2018). Graphene oxide/lysine composite-a potent electron mediator for detection of diazepam. *Analytical Methods*, 10(41), 5038–5046.
- [37] Homayoun, A., Hamed, K., & Hojat, V. (2016). Green synthesis and characterization of spherical copper nanoparticles as organometallic antibacterial agent. *Applied Organometallic Chemistry*, 31(7), e3642.
- [38] Phul, R., Kaur, C., Farooq, U., & Ahmad, T. (2018). Ascorbic acid assisted synthesis , characterization and catalytic application of copper nanoparticles. *Material Science & Engineering International Journal*, 2(4), 90-94.
- [39] Hossain, O., Ahmed, S., Rahman, E., Roy, H., & Azam, S. (2021). Synthesis, characterization, and comparative assessment of antimicrobial properties and cytotoxicity of graphene-, silver-, and zinc-based nanomaterials. *Analytical Science Advances*, 3(1-2), 54–63.

- [40] Chireh, M., Naseri, M., & Ghiasvand, S. (2019). Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of RGO/LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> nanocomposites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 385, 112063.
- [41] Gupta, A., Jamatia, R., Patil, R.A., Ma, Y., & Pal, A.K. (2018). Copper Oxide / Reduced Graphene Oxide Nanocomposite-Catalyzed Synthesis of Flavanones and Flavanones with Triazole Hybrid Molecules in One Pot : A Green and Sustainable Approach, *ACS Omega*, 3(7), 7288–7299.
- [42] Yan, Y., Li, C., Wu, H., Du, J., Feng, J., Zhang, J., Huang, L., Tan, S., & Shi, Q. (2019). Montmorillonite-modified reduced graphene oxide stabilizes copper nanoparticles and enhances bacterial adsorption and antibacterial activity. *ACS Applied Bio Materials*, 2(5), 1842-1849.
- [43] Ye, X., Feng, J., Zhang, J., Yang, X., Liao, X., Shi, Q., & Tan, S. (2016). Controlled Release and Long-Term Antibacterial Activity of Reduced Graphene Oxide/Quaternary Ammonium Salt Nanocomposites Prepared by Non-covalent Modification, *Colloids and Surfaces B: Biointerface*, 149, 322-329.
- [44] Ngouoko, J.J.K., Tajeu, K.Y., Temgoua, R.C.T., Doungmo, G., Doench, I., Tamo, A.K., Kamgaing, T., Osorio-Madrado, A., & Tonle, I.K. (2022). Hydroxyapatite/L-Lysine Composite Coating as Glassy Carbon Electrode Modifier for the Analysis and Detection of Nile Blue A. *Materials*, 15(12), 4262.
- [45] Mali, K. S., Greenwood, J., Adisojoso, J., Phillipson, R., & De Feyter, S. (2015). Nanostructuring graphene for controlled and reproducible functionalization. *Nanoscale*, 7(5), 1566-1585.
- [46] Xu, Y., Shi, Y., Lei, F., & Dai, L. (2019). A novel and green cellulose-based Schiff base-Cu (II) complex and its excellent antibacterial activity. *Carbohydrate Polymers*, 230, 115671.
- [47] Dar, M.A., Nam, S.H., Kim, Y., & Kim, W. (2010). Synthesis, characterization, and electrochemical properties of self-assembled leaf-like CuO nanostructures. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(9), 1719-1726.
- [48] Singh, P., Nath, P., Arun, R. K., Mandal, S., & Chanda, N. (2016). Novel synthesis of a mixed Cu/CuO-reduced graphene oxide nanocomposite with enhanced peroxidase-like catalytic activity for easy detection of glutathione in solution and using a paper strip. *The Royal Society of Chemistry*, 6(95), 92729-92738.
- [49] Xiao, Y., Li, X., Zai, J., Wang, K., Gong, Y. Li, B., Han, Q., & Qian, X. (2014). CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Graphene Nanocomposites Synthesized through An Ultrasonic Method with Enhanced Performances as Anode Materials for Li-ion Batteries. *Nano-Micro Letters*, 6(4), 307–315.
- [50] Wu, F., Liang, J., & Li, W. (2015). Electrochemical deposition of Mg(OH)<sub>2</sub>/GO composite films for corrosion protection of magnesium alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*, 3(3), 231–236.
- [51] Akbari, E., Akbari, I., & Ebrahimi, M.R. (2019). sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> bonding ratio dependence of the band-gap in graphene oxide. *The European Physical Journal B*, 92(4), 71.
- [52] Hidayah, N. M. S., Liu, W.-W., Lai, C.-W., Noriman, N. Z., and Khe, C.-S., Hashim, U., & Lee,

H. (2017).

Comparison on Graphite , Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide: Synthesis and Characterization. *AIP Conference Proceedings*, 1892(1), 150002.

[53] Wang, S., Lu, A., & Zhong, C. J. (2021). Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*, 8(1), 4.

[54] Paul, A. M., Sajeev, A., Nivetha, R., Gothandapani, K., Bhardwaj, P., Govardhan, K., Raghavan, V., Jacob, G., Sellapan, R., Jeong, S. K., & Grace, A. N. (2020). Cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O)/graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) nanocomposites for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Diamond and Related Materials*, 107(1), 107899.

[55] Ahmad, A., Davarpanah, A., Thangavelu, L., Bokov, D. O., Alshgari, R. A., & Karami, A. M. (2022). Self-assembled pine-like CuCo/CP configuration as efficient electrocatalysts toward electrochemical water splitting. *Journal of Molecular Liquids*, 351(1), 118635.

[56] Wu, H., Zhai, Q., Ding, F., Sun, D., Ma, Y., Ren, Y., Wang, B., Li, F., Bian, H., Yang, Y., Chen, L., Tang, S., & Meng, X. (2022). Amorphous FeNiCu-MOF as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline medium. *Dalton Transactions*, 51(37), 14306.

[57] Ren, X., Ji, X., Wei, Y., Wu, D., Zhang, Y., Ma, M., Liu, Z., Asiri, A. M., Wei, Q., & Sun, X. (2018). In situ electrochemical development of copper oxide nanocatalysts within a TCNQ nanowire array: A highly conductive electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *Chemical Communications*, 54(12), 1425.

