

نانوکاتالیست هایی بر پایه گرافن در واکنش های جفت شدن متقاطع

فاطمه رفیعی*، پروانه خاوری

دانشگاه الزهرا، دانشکده فیزیک شیمی، گروه شیمی

چکیده

با توجه به خواص منحصر به فرد گرافن دو بعدی شامل ناحیه ی سطحی بزرگ، پایداری حرارتی، مقاومت شیمیایی، سهولت در اصلاح ساختاری، این ترکیب اهمیت ویژه ای در زمینه کاتالیست یافته است و از آن به طور گسترده به عنوان بستر گونه های فعال یا کاتالیست های فلزی در واکنش های جفت شدن متقاطع استفاده شده است. کاتالیست های بر پایه گرافن در این واکنش ها فعالیت کاتالیستی بالایی را نشان می دهند، علاوه بر این به آسانی بازیافت و برای چندین بار بدون از دست دادن فعالیت کاتالیستی استفاده می شوند. **واژه های کلیدی:** نانوکاتالیست، گرافن، ترانزیستور.

ایمیل نویسنده مسئول: f.rafiiee@alzahra.ac.ir

۱- مقدمه

در سال های اخیر گرافن در کاتالیست ها اهمیت یافته و به عنوان یکی از بسترهای کاتالیستی با توجه به پایداری حرارتی عالی، انعطاف پذیری ساختاری قابل توجه و سطح خاص بالا در نظر گرفته شده است. استفاده از نانو ذرات فلز نجیب بر روی گرافن یا گرافن عامل دار شده به عنوان کاتالیست برای واکنش های جفت شدن کربن - کربن گزارش شده است که منجر به افزایش فعالیت و پایداری شده اند. واکنش های جفت شدن کربن-کربن در سنتزهای شیمیایی از اهمیت اساسی برخوردارند. بی آریل ها به عنوان محصولات این واکنش ها در سنتز ترکیبات دارویی و طبیعی، علف کش ها و... کاربرد دارند [۱].

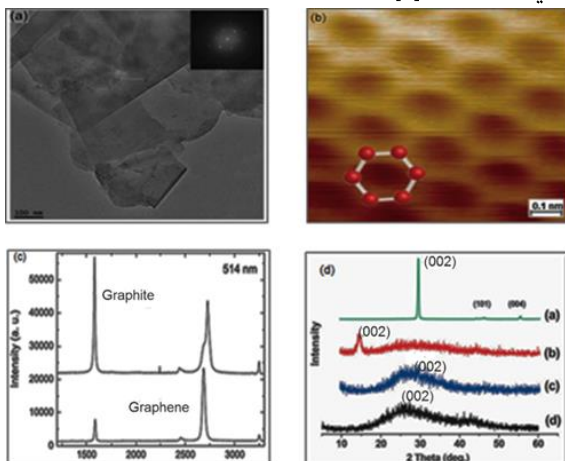
۲- خصوصیات گرافن

یکی از روش های توسعه یافته برای به دست آوردن بازده بالاتر از گرافن تک لایه، مطابق شکل ۱ اکسیداسیون اولیه گرافیت به گرافیت اکسید و پس از آن لایه برداری مکانیکی/شیمیایی یا حرارتی گرافیت اکسید به گرافن اکسید و سپس کاهش آن به گرافن است.

خصوصیات گرافن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، الگوی پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ تونل زنی روبشی (STM) و اسپکتروسکوپی رامان بررسی شده است (شکل ۲).

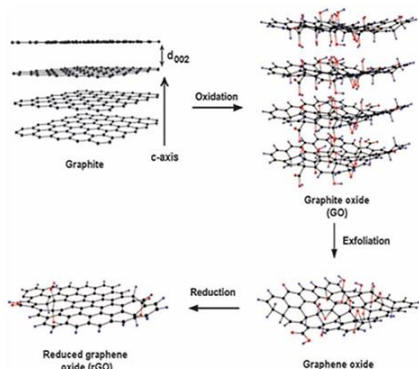
میکروسکوپ الکترونی عبوری برای تعیین مورفولوژی گرافن استفاده شده است. تصویر ۲ا نشان می دهد که ورقه گرافن یکنواخت نیست. بخش مرکزی که تصویر شفاف تر است، گرافن تک لایه است و در نزدیکی لبه که تاخوردگی هست نشان دهنده ی تعداد لایه های بیشتری است [۲]. میکروسکوپ تونل زنی روبشی برای تعیین مورفولوژی و حضور نقص گرافن است که در تصویر ۲ب نشان شده است که گرافن ساختارش ضلعی منظمی دارد [۳]. اسپکتروسکوپی رامان در تصویر ۲c برای تشخیص ساختارهای بلوری کربن، تعداد لایه ها و همچنین برای توصیف کیفیت گرافن استفاده شده است [۴]. الگوی پراش پرتو x برای

تعیین ساختار کریستالی گرافن به کارگرفته شده است که در تصویر ۲d مشاهده می شود پیک های شاخص گرافن و گرافن اکسید ۰۰۲ است [۵].



شکل ۱- تصویر TEM (۲a)، تصویر STM (۲b)، اسپکتروسکوپی رامان (۲c)، الگوی XRD (۲d)

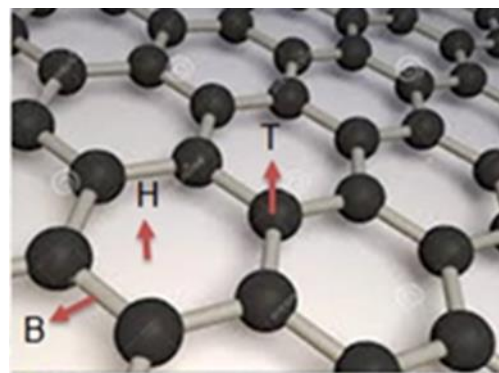
۳- اتصال اتم جذب شده بر-گرافن



شکل ۲- مراحل آماده سازی گرافن از گرافیت

جذب اتم بر روی گرافن در سه موقعیت با تقارن بالا صورت می‌گیرد :

- در مرکز شش ضلعی (H) که این اتصال به طور عمده در عناصر فلزات واسطه مشاهده شده است.
- در نقطه میانی پیوند کربن-کربن (B) که عناصر غیرفلزی تمایل به این اتصال دارند.
- به طور مستقیم بالای یک اتم کربن (T) که در هیدروژن و هالوژن-ها دیده شده است [۶].



شکل ۲- سه نوع موقعیت جذبی با تقارن H, B, T

همچنین ماهیت پیوند بین اتم جذب شده و گرافن به دو شکل است: جذب فیزیکی که بیشتر در طلا، نقره و مس مشاهده شده است و جذب شیمیایی (پیوند کوالانسی) که به طور معمول پلاتین و پالادیوم این نوع جذب را نشان می‌دهند [۷].

۴- طراحی مواد بر پایه گرافن

بسیاری از مواد بر پایه گرافن دارای دوجزه هستند که معمولاً جزء دوم فلز، اکسید فلز، پلیمر، ترکیب آلی کوچک، بیوموادها و دیگر مواد نانوکربنی (نانولوله های کربنی یا فولرن) است [۸].

۵- نانوذرات گرافن-فلز

برای سنتز نانوذرات گرافن-فلزات چندین استراتژی وجود دارد:

- تکنیک مبتنی بر محلول: در این تکنیک مایع تمام سطح گرافن را خیس می‌کند. در استفاده از این روش برای به دست آوردن توزیع باریکی از اندازه ذرات باید فاکتورهایی مثل حلال، نوع و غلظت فلز، حضور عامل پراکنده یا عامل کاهش، زمان رسوب و درجه حرارت به دقت کنترل شود.

- عامل دار کردن شیمیایی سطح گرافن به منظور ایجاد مکان‌های نگه دارنده برای هسته فلز: گرافن می‌تواند دارای گروه‌های عاملی مثل اکسید گرافن باشد. در این صورت پیوند کوالانسی از فلز به سطح پایه‌ی گرافن با پراکندگی بالایی ایجاد می‌شود. در آخر اکسید گرافن و نانوذرات فلزی با استفاده از روش‌هایی مثل مایکروویو کاهش داده می‌شوند، مزیت استفاده از مایکروویو این است که مخلوط واکنش یکنواخت و به سرعت گرم شده که باعث تولید موثر می‌شود [۹-۲۶].

- روکش غیرکوالانسی سطح گرافیتی با سورفاکتانت یا پلیمر: با این روش نانوذرات بر روی سورفاکتانت با حداقل تغییر شیمیایی سطح پایه رشد می‌کنند و باعث کنترل مورفولوژی نانوذرات فلزی می‌شود اما چون فلز به صورت کوالانسی به گرافن متصل نیست، اتصال ضعیف می‌باشد و به راحتی شکسته می‌شود [۱۹، ۲۳، ۲۷، ۲۸].

- روش‌های دیگری مثل الکتروسوب [۲۹، ۳۰]، تبخیر حرارتی، فوتوشیمیایی هستند که این روش‌ها گران و انرژی زیادی استفاده می‌کنند [۳۱-۳۴].

۶- کامپوزیت گرافن-اکسیدفلز

چندین روش برای آماده سازی کامپوزیت گرافن-اکسیدفلز گزارش شده که این روش‌ها عبارتند از:

- سل-ژل: از بزرگ‌ترین مزایای این روش این است که گروه‌های هیدروکسیل ورقه‌های گرافن اکسید/گرافن اکسید کاهش یافته به عنوان جایگاه هسته‌ای برای مرحله‌ی هیدرولیز عمل می‌کنند. به همین دلیل نانو ساختار اکسیدفلز به سطح گرافن اکسید/گرافن اکسید کاهش یافته پیوند شیمیایی دارد [۳۵-۴۱].

- رسوب الکتروشیمیایی: این روش اجازه می‌دهد تا آرایش کریستال معدنی روی سابستریت بر پایه گرافن بدون نیاز به انتقال مواد کامپوزیت بعد از سنتز باشد [۴۲-۴۵].

- تابش مایکروویو: این تکنیک برای آماده سازی کامپوزیت اکسیدفلز/گرافن اکسید کاهش یافته استفاده می‌شود. با وجود سهولت این فرایند، سنتز به کمک مایکروویو کنترل خوبی برای یکنواختی اندازه و توزیع نانوذرات در سطوح گرافن اکسید کاهش یافته نشان نمی‌دهد [۴۶].

- افزودن نانوذرات سنتز شده به سوسپانسیون گرافن اکسید و به دنبال آن کاهش شیمیایی یا حرارتی: این روش کنترل دقیق تری بر اندازه ذرات و خصوصیات سطح نانوذرات دارد [۴۷].

- رشد مستقیم: پیش ماده های فلزی با گرافن اکسید مخلوط شده سپس به اکسید مربوطه تبدیل می‌شوند. در آخر با کاهش گرافن اکسید کامپوزیت گرافن-اکسید فلز به دست می‌آید. فقط در هنگام کاهش گرافن اکسید برای جلوگیری از کاهش هم زمان اکسید آماده شده باید عواملی مثل غلظت، دما، فشار و... کنترل شوند [۴۸-۵۵].

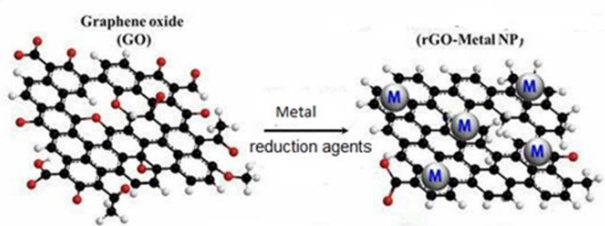
۷- کاربرد نانو مواد بر پایه گرافن در واکنش‌های کاتالیستی

۷-۱- مواد بر پایه گرافن بدون فلز

به عنوان کاتالیست در مواردی مثل هیدروژن زدایی از هیدرو-کربن‌ها [۵۶-۵۸]، هیدروژن دار کردن نیتروبنزن [۵۹]، تجزیه شدن متان [۶۰]، تبدیل آنیلین به آزوبنزن [۶۱] کاربرد دارد.

۳-۹- نانوذرات فلزی تثبیت شده بر بستر گرافن اکسید کاهش یافته

کاتالیست‌هایی مانند پالادیوم/ گرافن اکسید کاهش یافته، پلاتین/ گرافن اکسید کاهش یافته در این گروه قرار دارند که محصولاتی با بازدهی خوب می‌دهند و باعث حذف لیگاندهای گران و سمی می‌شوند [۴۷]. برای تشکیل این کاتالیست‌ها فلز روی گرافناکسید آماده شده تثبیت می‌شود، سپس توسط عوامل کاهش می‌یابد. هیدرازین هیدرات (شکل ۶) گرافن اکسید کاهش می‌یابد.

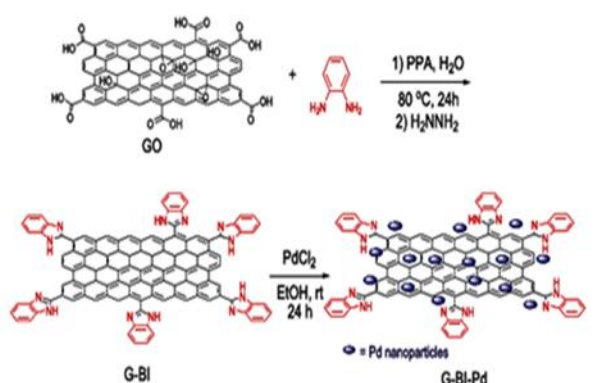


شکل ۶- تشکیل کامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته- فلز

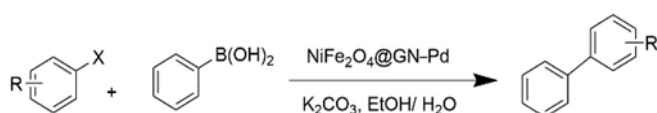
۴-۹- کاتالیست‌های مغناطیسی بر پایه گرافن

۱-۴-۹- کاتالیست پالادیوم- نیکل فریت/ گرافن

برای تهیه این کاتالیست، گرافن اکسید با نیکل فریت عامل دار می‌شود. سپس به وسیله پالادیوم کلراید در حضور سدیم بورهیدرید، نانوذرات پالادیوم بر روی گرافن مغناطیسی تثبیت می‌شود و در آخر کاهش گرافن اکسید و رسوب نانوذرات پالادیوم به طور هم زمان رخ می‌دهد (شکل ۷). این کاتالیزور به دلیل ترکیب شدن خاصیت سوپر پارا مغناطیس نیکل فریت و فعالیت کاتالیستی کامپوزیت گرافن- پالادیوم عملکرد کاتالیزوری خوب و قابلیت بازیافت توسط آهنربای خارجی را نشان می‌دهد [۶۳].



شکل ۷- تشکیل کاتالیست پالادیوم- نیکل فریت / گرافن



شکل ۸- واکنش جفت شدن متقاطع کاتالیست شده با پالادیوم - نیکل فریت / گرافن

۲-۷- نانوذرات فلزی بر پایه گرافن

به عنوان کاتالیست می‌تواند در تبدیل انرژی و واکنش‌های کوپلینگ (مانند واکنش‌های کوپلینگ سوزوکی، هک، سونوگاشیرا، کومادا، اولمن) استفاده شود [۴۷].

۸- گرافن در واکنش‌های کوپلینگ

کاتالیست‌های بر پایه نانوذرات پالادیوم دو اشکال اساسی دارند:

- گونه‌ی فلز در طول واکنش لیچینگ (جدا شدن از بستر) می‌شود که باعث کاهش فعالیت کاتالیستی می‌شود.

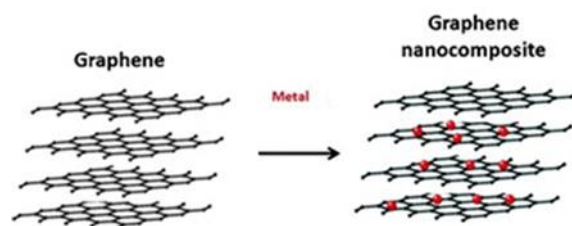
- تجمع نانو ذرات فلزی رخ می‌دهد که منجر به افزایش اندازه نانوذرات و کوچک شدن سطح نسبی می‌شود.

برای غلبه بر این مشکلات بهتر است از پشتیبانی مثل گرافن برای نانوذرات فلزی استفاده شود [۶۲].

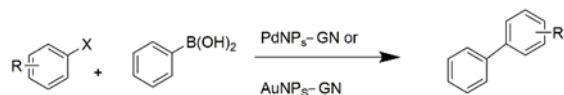
۹- فعالیت کاتالیستی انواع نانومواد بر پایه گرافن در واکنش‌های کوپلینگ

۱-۹- نانوذرات فلزی تثبیت شده بر بستر گرافن

نانوذرات فلزی مانند پالادیوم و طلا مطابق شکل ۴ بر روی بستر گرافن تثبیت شده و استفاده از آنها در واکنش‌های جفت شدن متقاطع گزارش شده است. از جمله مزایای این سیستم کاتالیزوری می‌توان به پایداری بالای کاتالیست، جداسازی آسان از مخلوط واکنش، قابلیت استفاده مجدد، سازگار در حلال‌های دوستدار محیط زیست اشاره کرد [۱۲،۲۲].



شکل ۴- تشکیل کامپوزیت گرافن- فلز



شکل ۵- واکنش جفت شدن متقاطع کاتالیست شده با گرافن- فلز

۲-۹- نانوذرات فلزی تثبیت شده بر بستر گرافن اکسید

مثال‌هایی از این دسته شامل پالادیوم/ گرافن اکسید و طلا/ گرافن اکسید می‌باشد که در این کاتالیست‌ها حضور گروه عاملی اکسیژن در سطح گرافن اکسید قابلیت زیادی از بارگذاری مولکول‌های آلی را فراهم می‌کند و نانوذرات فلز می‌تواند روی صفحات گرافن اکسید از طریق گروه عاملی اکسیژن تثبیت شوند که باعث بهبود در پراکندگی نانوذرات فلزی می‌شود.

۲-۴- کاتالیست پالادیوم-اکسید آهن/ گرافن اکسید کاهش یافته

در این کاتالیست هسته مغناطیسی Fe_3O_4 می‌باشد که می‌تواند واکنش جفت شدن متقاطع را در محلول آبی سازگار با محیط زیست به جای حلال‌های آلی قطبی و بدون استفاده از لیگاند‌های فسفین یا سورفاکتانت پیش برد. این کاتالیزور قابلیت جداسازی با آهن‌برای خارجی و شش بار استفاده مجدد بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزوری را دارد [۶۴].

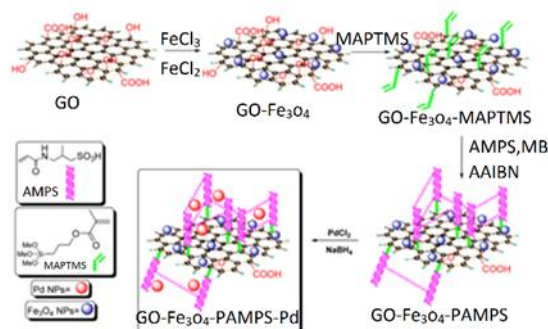
۵-۹- کاتالیست‌های فلزی بر پایه گرافن عامل دار

۱-۵-۹- کاتالیست پالادیوم / گرافن اکسید عامل دار شده با -N هتروسیلیک کاربن

به منظور تهیه این کاتالیست، کاربن-N-هتروسیکل ایمیدازولیومی متصل به تری متوکسی سیلان تحت شرایط رفلکس و اتمسفر نیتروژن در سطح گرافن اکسید قرار می‌گیرد. سپس به وسیله پالادیوم استات، پالادیوم با -N-هتروسیلیک کاربن-سیلان ایمیدازول کی لیت می‌شود که فعالیت کاتالیزوری خوبی در واکنش‌های جفت شدن متقاطع دارد [۶۵].

۲-۵-۹- کاتالیست پالادیوم/ گرافن اکسید مغناطیسی عامل دار شده با پلیمر

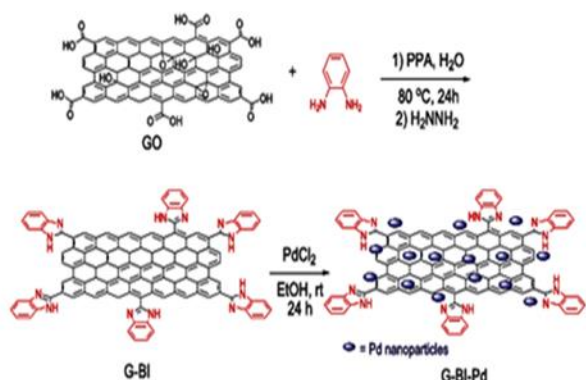
برای تشکیل این کاتالیست، گرافن اکسید مغناطیسی توسط نمک‌های آهن ($FeCl_3$ و $FeCl_2$) آماده شده سپس در سطح مغناطیس گرافن اکسید، ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات (MAPTMS) برای فراهم آوردن پیوند دو گانه‌ی کرین-کرین قرار می‌گیرد. در مرحله بعد ۲- آکریل آمیدو-۲- متیل ۱- پروپان سولفونیک اسید (AMPS) به عنوان مونومر و متیلن بیس آکریل آمید (MBA) به عنوان اتصال دهنده عرضی و آزابیس ایزوبوتیرونیتیل (AIBN) به عنوان آغازگر برای تولید شبکه پلیمری افزوده می‌شود. در آخر توسط پالادیوم کلرید در حضور سدیم بورهیدرید، نانوذرات پالادیوم بر روی گرافن اکسید عامل دار تثبیت می‌شود (شکل ۹). استفاده از این پلیمر در این کاتالیست باعث توسعه‌ی تثبیت کننده مناسب برای توزیع یکنواخت نانو ذرات شده و به عنوان یک عامل پوششی مناسب نانوذراتی با پایداری بالا می‌دهد [۶۶].



شکل ۹- کاتالیست پالادیوم-گرافن اکسید مغناطیسی عامل دار شده با پلیمر

۳-۵- کاتالیست پالادیوم/ گرافن عامل دار شده با بنزایمیدازول

کاهش گرافن اکسید با هیدرازین باعث تشکیل گرافن-بنزایمیدازول شده و سپس با پالادیوم کلرید، پالادیوم بر روی ایمیدازولیوم از طریق تشکیل کمپلکس نیتروژن-پالادیوم تثبیت می‌شود (شکل ۱۰).

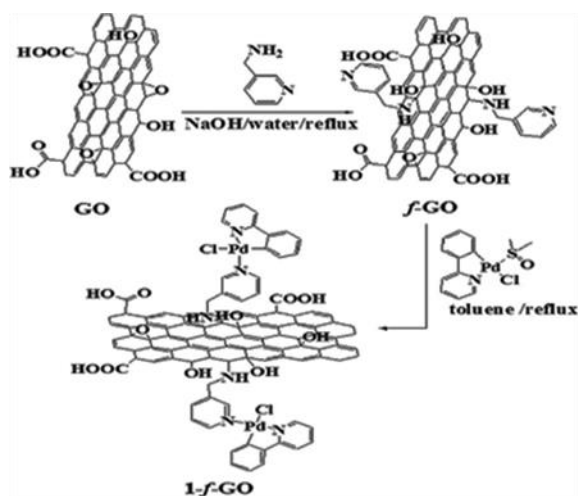


شکل ۱۰- تشکیل کاتالیست پالادیوم/ گرافن عامل دار شده با بنزایمیدازول

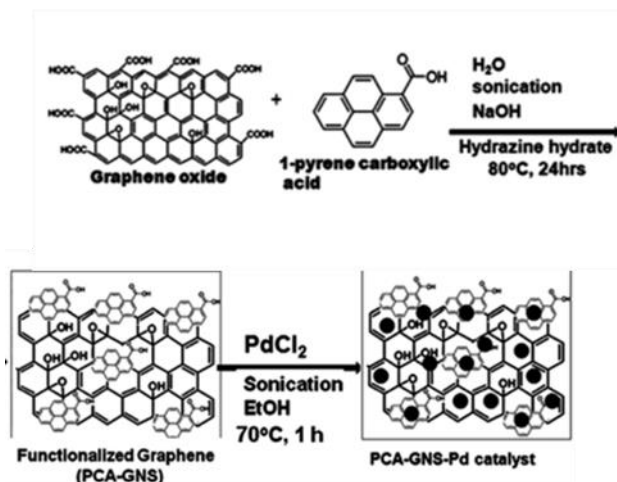
حضور بنزایمیدازولیوم در این کاتالیست باعث بهبود در توزیع و کاهش تجمع نانوذرات پالادیوم بر روی ورقه‌ی گرافن شده است. این کاتالیست پایداری بالا و قابلیت استفاده مجدد تا پنج بار داشت و همچنین محصولات در زمان کوتاهی تشکیل می‌شدند [۶۷].

۴-۵-۹- کاتالیست کمپلکس پالاداسیکل/ گرافن اکسید عامل دار شده با ۳-آمینومتیل پیریدین

گرافن اکسید توسط واکنش با ۳-آمینومتیل پیریدین عامل‌دار می‌شود. کمپلکس پالاداسیکل بر روی سطح گرافن اکسید با لیگاند-۳آمینومتیل پیریدین پیوند کوالانسی می‌دهد (شکل ۱۱).



شکل ۱۱- تشکیل کاتالیست پالادیوم حلقوی/ گرافن اکسید عامل دار شده با ۳-آمینو متیل پیریدین



شکل ۱۳- تشکیل کاتالیست پالادیوم/ گرافن عامل دار شده با ۱- پیرن کربوکسیلیک اسید

۱۰- نتیجه گیری

گرافن به دلیل خواص ویژه ای مانند ناحیه سطحی بزرگ، افزایش فعالیت کاتالیزوری، قابلیت بازیافت، پایداری بالا، هزینه تولید کم و مقاومت شیمیایی خوب در بسیاری از واکنش های کاتالیستی به ویژه واکنش های تشکیل پیوند کربن- کربن کاتالیز شده با پالادیوم مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله به انواع مشتقات گرافن مورد استفاده در واکنش های جفت شدن به عنوان یک بستر هتروژن برای تثبیت نانو ذرات فلزی شامل گرافن اکسید، گرافن اکسید کاهش یافته، گرافن مغناطیسی و گرافن عامل دار اشاره شد.

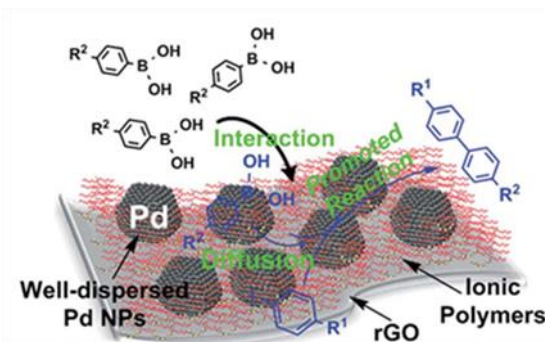
۱۱- منابع:

- [1]. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, Carbon (45): 1558, (2007).
- [2]. A. Fasolino, J. H. Los and M. I. Katsnelson, Nat. Mater (6): 858, (2007).
- [3]. C. N. R. Rao, K. Biswas, K. S. Subrahmanyam and A. Govindaraj, J. Mater. Chem (19): 2457, (2009)
- [4]. E. Stolyarova, K. T. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L. E. Brus, T. F. Heinz, M. S. Hybertsen and G. W. Flynn, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A (104): 9209, (2007).
- [5]. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim, Phys. Rev. Lett (97): 187401, (2006).
- [6]. L. Hu, X. Hu, X. Wu, C. Du, Y. Dai and J. Deng, Physica B (Amsterdam) (405): 3337, (2010).

این کاتالیست فعالیت خوبی برای مشتقات آریل کلرید داشته و پس از هشت بار استفاده تفاوتی در محتوای پالادیوم نشان نداده است، واکنش با پایین ترین بارگذاری کاتالیست بعد از بیست دقیقه دردمای اتاق کامل شده است [۶۸].

۵-۵- کاتالیست پالادیوم/ گرافن شامل پلیمریونی
گرافن اکسید کاهش یافته به پلیمریونی (پیرن عامل دار شده با پلی (دی متیل آمینو اتیل متاکریلات)-b- پلی (اتیلن گلیکول) متیل اتر متاکریلات)) اضافه شده، سپس نانوذرات پالادیوم روی گرافن پراکنده شده اند (شکل ۱۲). این کاتالیست فعالیت کاتالیزوری بالایی نسبت به پالادیوم- گرافن اکسید کاهش یافته نشان داده، زیرا پلیمرهای یونی متصل شده روی گرافن اکسید کاهش یافته باعث تمایل انجام واکنش در محیط آبی و توزیع کاتالیست در محیط واکنش شده و به این ترتیب در دسترس بودن کاتالیزور باعث افزایش فعالیت کاتالیزوری می شود.

مورفولوژی و محتوای پالادیوم کاتالیست بعد از ده بار استفاده مکرر تغییری نکرده است. پالادیوم در کنار گونه های پلیمری به دام افتاده در نتیجه بازیابی عالی و کم ترین افت کاتالیزوری را نشان می دهد [۶۹].



شکل ۱۲- تشکیل کاتالیست پالادیوم/ گرافن شامل پلیمر یونی

۹-۵-۶- کاتالیست پالادیوم/ گرافن عامل دار شده با ۱-پیرن کربوکسیلیک اسید

روی سطح گرافن اکسید، ۱-پیرن کربوکسیلیک اسید توسط هیدرازین هیدرات پراکنده شده سپس به وسیله پالادیوم کلراید و اتانول (به عنوان حلال و هم عامل کاهش) نانوذرات پالادیوم بر روی گرافن عامل دار قرار گرفته اند (شکل ۱۳). این کاتالیست می تواند در حلال های سازگار با محیط زیست مانند آب استفاده شود، بازدهی خوب و انتخاب پذیری بالای محصولات با مقدار کمی از کاتالیزور به دست آمده، با توجه به ماهیت دو خصلتی آبدوستی و آبریزی می تواند در آب پراکنده شود که در نتیجه فعالیت کاتالیزوری پایدار در آب را نشان می دهد و حضور گروه- های کربوکسیلیک جذب پالادیوم را بر روی بستر امکان پذیر می- کند [۱۰].

- [26]. K. Zhou, Y. Zhu, X. Yang and C. Li, *Electroanalysis*, (22): 259, (2011).
- [27]. Y.-K. Kim, H.-K. Na and D.-H. Min, *Langmuir*, (26): 13065, (2010).
- [28]. Y.-K. Kim, H.-K. Na, Y. W. Lee, H. Jang, S. W. Han and D.-H. Min, *Chem. Commun.* (46): 3185, (2010).
- [29]. M. Bayati, J. M. Abad, R. J. Nichols and D. J. Schiffrin, *J. Phys. Chem. C* (114): 18439, (2010).
- [30]. R. S. Sundaram, C. Go' mez-Navarro, K. Balasubramanian, M. Burghard and K. Kern, *Adv. Mater* (20): 3050, (2008).
- [31]. R. Guoqiang and X. Yangchuan, *Nanotechnology* (17): 5596, (2006).
- [32]. H. Zhou, C. Qiu, Z. Liu, H. Yang, L. Hu, J. Liu, H. Yang, C. Gu and L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* (132): 944, (2009).
- [33]. X. Huang, X. Zhou, S. Wu, Y. Wei, X. Qi, J. Zhang, F. Boey and H. Zhang, *Small* (6): 513, (2010).
- [34]. I. V. Lightcap, T. H. Kosel and P. V. Kamat, *Nano Lett.* (10): 577, (2010).
- [35]. J. Du, X. Lai, N. Yang, J. Zhai, D. Kisailus, F. Su, D. Wang and L. Jiang, *ACS Nano* (5): 590, (2010).
- [36]. D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L. V. Saraf, J. Zhang, I. A. Aksay and J. Liu, *ACS Nano* (3): 907, (2009).
- [37]. Y.-B. Tang, C.-S. Lee, J. Xu, Z.-T. Liu, Z.-H. Chen, Z. He, Y.-L. Cao, G. Yuan, H. Song, L. Chen, L. Luo, H.-M. Cheng, W.-J. Zhang, I. Bello and S.-T. Lee, *ACS Nano* (4): 3482, (2010).
- [39]. K. K. Manga, S. Wang, M. Jaiswal, Q. Bao and K. P. Loh, *Adv. Mater.* (22): 5265, (2010).
- [39]. D. Wang, R. Kou, D. Choi, Z. Yang, Z. Nie, J. Li, L. V. Saraf, D. Hu, J. Zhang, G. L. Graff, J. Liu, M. A. Pope and I. A. Aksay, *ACS Nano* (4): 1587, (2010).
- [40]. G. Zhou, D.-W. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z.-S. Wu, L. Wen, G. Q. Lu and H.-M. Cheng, *Chem. Mater.* (22): 5306, (2010).
- [41]. S. Watcharotone, D. A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S.-E. Wu, S.-F. Chen, C.-P. Liu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Nano Lett.* (7): 1888, (2007).
- [7]. Y. Tang, Z. Yang and X. Dai, *J. Magn. Magn. Mater* (323): 2441, (2011).
- [8]. Bruno F. Machado, Philippe Serp, *Catal. Sci. Technol* (2): 54-75, (2012).
- [9]. S. Zhang, Y. Shao, H.-g. Liao, J. Liu, I. A. Aksay, G. Yin and Y. Lin, *Chem. Mater* (23): 1079, (2011).
- [10]. J. Shen, M. Shi, N. Li, B. Yan, H. Ma, Y. Hu and M. Ye, *Nano Res* (3): 339, (2010).
- [11]. C. Nethravathi, E. A. Anumol, M. Rajamathi and N. Ravishankar, *Nanoscale* (3): 569, (2011).
- [12]. G. Gonc, alves, P. A. A. P. Marques, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, M. K. Singh and J. Gra' cio, *Chem. Mater* (21): 4796, (2009).
- [13]. R. Muszynski, B. Seger and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* (112): 5263, (2008).
- [14]. Z. Zhang, H. Chen, C. Xing, M. Guo, F. Xu, X. Wang, H. Gruber, B. Zhang and J. Tang, *Nano Res* (4): 599, (2011).
- [15]. C. Xu, X. Wang and J. Zhu, *J. Phys. Chem.* (112): 19841, (2008).
- [16]. S. Guo, S. Dong and E. Wang, *ACS Nano* (4): 547, (2009).
- [17]. L. Dong, R. R. S. Gari, Z. Li, M. M. Craig and S. Hou, *Carbon* (48): 781, (2010).
- [18]. Y. Li, W. Gao, L. Ci, C. Wang and P. M. Ajayan, *Carbon* (48): 1124, (2010).
- [19]. Y. Si and E. T. Samulski, *Chem. Mater* (2): 6792, (2008).
- [20]. Y. Li, L. Tang and J. Li, *Electrochem. Commun.* (11): 846, (2009).
- [21]. Y. Shao, S. Zhang, C. Wang, Z. Nie, J. Liu, Y. Wang and Y. Lin, *J. Power Sources* (195): 4600, (2010).
- [22]. Z. Jin, D. Nackashi, W. Lu, C. Kittrell and J. M. Tour, *Chem. Mater* (22): 5695, (2010).
- [23]. Y. Li, X. Fan, J. Qi, J. Ji, S. Wang, G. Zhang and F. Zhang, *Nano Res.* (3): 429, (2010).
- [24]. J. Li and C.-y. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1244, (2010).
- [25]. T. T. Baby and S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem.* (21): 9702, (2011).



- [61]. M. Croston, J. Langston, G. Takacs, T. C. Morrill, M. Miri, K. S. V. Santhanam and P. Ajayan, *Int. J. Nanosci.* (1): 285, (2002).
- [62]. Sh.Asadi, R.Sedghi, M.M. Heravi, *Catal Lett.* (147): 2045–2056, (2017).
- [63]. X. Zhao, X. Liu, *RSC Adv.* (5): 79548–79555, (2015).
- [64]. W. Fu, Z. Zhang, P. Zhuang, J. Shen, M. Ye, *J. Colloid Interface Sci.* (497): 83-92, (2017).
- [65]. S. Kim, H. Cho, D. Shin, S. Lee. *Tetrahedron Lett.* (58): 2421–2425, (2017).
- [66]. Sh.Asadi, R.Sedghi, M.M. Heravi, *Catal Lett.* (147): 2045–2056, (2017).
- [67]. M. Sarvestani, R. Azadi, *Appl Organometal Chem.*, e3667, (2017).
- [68]. R. Hashemi Fath, S. Hoseini. *J. Organomet. Chem.* (828): 16-23, (2017).
- [69]. T. Kwon, K. Cho, K. Baek, H.Yoon, B. Kim, *RSC Adv.* (7): 11684, (2017).
- [70]. V. Sharavathab, S. Ghosh, *RSC Adv.* (4): 48322–48330, (2014).
- [42]. S. Wu, Z. Yin, Q. He, G. Lu, X. Zhou and H. Zhang, *J. Mater. Chem.* (21): 3467, (2011).
- [43]. Y.-T. Kim, J. H. Han, B. H. Hong and Y.-U. Kwon, *Adv. Mater.* (22): 515, (2010).
- [44]. J. Zhang, Z. Xiong and X. S. Zhao, *J. Mater. Chem.* (21): 3634, (2011).
- [45]. Z. Yin, S. Wu, X. Zhou, X. Huang, Q. Zhang, F. Boey and H. Zhang, *Small* (6): 307, (2010).
- [46]. J. Yan, T. Wei, W. Qiao, B. Shao, Q. Zhao, L. Zhang and Z. Fan, *Electrochim. Acta* (55): 6973, (2010).
- [47]. B. F. Machado, Ph. Serp, *Catal. Sci. Technol.* (2): 54–75, (2012).
- [48]. C. Zhu, S. Guo, P. Wang, L. Xing, Y. Fang, Y. Zhai and S. Dong, *Chem. Commun.* (46): 7148, (2010).
- [49]. J. Zhang, Z. Xiong and X. S. Zhao, *J. Mater. Chem.* (21): 3634, (2011).
- [50]. T. N. Lambert, C. A. Chavez, B. Hernandez-Sanchez, P. Lu, N. S. Bell, A. Ambrosini, T. Friedman, T. J. Boyle, D. R. Wheeler and D. L. Huber, *J. Phys. Chem. C* (113): 19812, (2009).
- [51]. D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L. V. Saraf, J. Zhang, I. A. Aksay and J. Liu, *ACS Nano* (3): 907, (2009).
- [52]. B. Li and H. Cao, *J. Mater. Chem.* (21): 3346, (2011).
- [53]. A. Cao, Z. Liu, S. Chu, M. Wu, Z. Ye, Z. Cai, Y. Chang, S. Wang, Q. Gong and Y. Liu, *Adv. Mater.* (22): 103, (2010).
- [54]. N. Li, G. Liu, C. Zhen, F. Li, L. Zhang and H.-M. Cheng, *Adv. Funct. Mater.* (21): 1717, (2011).
- [55]. Y. Park, S.-H. Kang and W. Choi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (13): 9425, (2011).
- [56]. 361 D. S. Su, N. Maksimova, J. J. Delgado, N. Keller, G. Mestl, M. J. Ledoux and R. Schlo^g, *Catal. Today* (110): 102-103, (2005).
- [57]. J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlo^g and D. S. Su, *Science* (322): 73, (2008).
- [58]. B. Frank, J. Zhang, R. Blume, R. Schlo^g and D. S. Su, *Angew. Chem., Int. Ed.* (48): 6913, (2009).
- [59]. B. Li and Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* (131): 16380, (2009).
- [60]. N. Muradov, *Catal. Commun.* (2): 89, (2001).