

رسوبدهی الکتروشیمیایی نانوساختارهای چهارچوب فلز-آلی نیکل-کبالت روی فوم نیکل پوشش داده شده با نانوصفحات گرافن برای اندازه گیری غیرآزیمی گلوکز

الهام اسدیان^{*۱}

۱- گروه مهندسی بافت و پزشکی بازساختی، دانشکده فناوری های نوین پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

۲- مرکز تحقیقات نانو تکنولوژی پزشکی و مهندسی بافت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده

در کار پژوهشی اخیر، رویکرد جدیدی برای سنتز و رشد نانوساختارهای چهارچوب فلز-آلی متشکل از نیکل-کبالت بوسیله روش رسوبدهی الکتروشیمیایی ارائه شده است. برای این منظور، ابتدا نمک های نیترات نیکل و کبالت به محلول سوسپانسیون نانوصفحات اکسید گرافن (GO) افزودند تا یون های نیکل و کبالت بر روی جایگاه های منفی گروه های عاملی اکسیژنی GO قرار گیرند. سپس، نانوصفحات اکسید گرافن حاصله بر روی الکتروود فوم نیکل، از طریق روش غوطه وری، پوشش داده شدند. در مرحله بعد، الکتروود درون محلول حاوی لیگاند بنزن تری کربوکسیلیک اسید قرار داده شده و پس از اعمال شرایط مختلف رسوبدهی الکتروشیمیایی، رشد نانوساختارهای چهارچوب فلز-آلی نیکل-کبالت بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله نشان داد که نخست می توان بطور موفقیت آمیزی نانوساختارهای چهارچوب فلز-آلی نیکل-کبالت را به این روش بر روی سطح الکتروود نیکل رشد داد و دوم اینکه با تغییر شرایط رسوبدهی الکتروشیمیایی می توان مورفولوژی نانوساختارها را نیز کنترل کرد. در نهایت، از الکتروود اصلاح شده برای اندازه گیری غیرآزیمی گلوکز در محلول قلیایی استفاده شد و نشان داده شد که نانوساختارهای حاصله دارای خواص الکتروکاتالیستی برای اکسایش الکتروشیمیایی گلوکز هستند.

واژه های کلیدی: چهارچوب فلز-آلی نیکل-کبالت، رسوبدهی الکتروشیمیایی، حسگر غیرآزیمی گلوکز

ایمیل نویسنده مسئول: e.asadian@sbmu.ac.ir

۱- مقدمه

هستند که قابلیت رشد مستقیم نانومواد و نانوساختارهای مختلف را بر روی زیرلایه‌های هادی در زمان‌های به نسبت کوتاه در اختیار ما قرار می‌دهند. از همین رو، سنتز الکتروشیمیایی چهارچوب‌های فلز-آلی در طی سال‌های اخیر به یک رویکرد جذاب تبدیل شده‌اند [۲۱ و ۲۰].

در کار پژوهشی حاضر، از روش رسوبدهی الکتروشیمیایی برای رشد نانوساختارهای نیکل-کبالت (NiCo MOFs) روی سطح فوم نیکل استفاده شد. در این راستا، رویکرد نوینی جهت رشد نانوساختارهای مختلف NiCo MOFs بر روی سطح صفحات گرافنی ارائه شد. بطور خلاصه، ابتدا هسته‌های اولیه فلزی از طریق هم زدن نمک‌های فلزی با محلول گرافن اکساید بر روی سطح نانوصفحات و بدلیل حضور گروه‌های عاملی اکسیژنی تثبیت شدند. سپس، فوم نیکل درون این سوسپانسیون برای مدت زمان مشخصی غوطه ور شد تا صفحات گرافنی/یون‌های فلزی بر روی سطح فوم نیکل نشست و در نهایت خشک شوند. در مرحله بعد، الکترودهی فوم نیکل/صفحات اکسید گرافن/یون‌های فلزی درون الکترولیت DMF حاوی لیگاند آلی بنزن تری کربوکسیلیک اسید قرار داده شدند و به روش‌های مختلف رسوبدهی الکتروشیمیایی بر روی این الکترودها صورت گرفت. در نهایت، پس از مشخصه یابی الکترودها بوسیله روش‌های SEM و XRD، پاسخ الکترودهای تهیه شده به حضور گلوکز در محیط بازی مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- رسوبدهی الکتروشیمیایی نانوساختارهای NiCo MOFs روی فوم نیکل پوشش داده شده با گرافن
به منظور تهیه الکترودها، ابتدا نمک‌های نیکل نیترات $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و کبالت نیترات $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ هر یک به غلظت ۰/۱ مولار در آب DI حل شدند (محلول ۱). پس از حصول محلول یکدست، محلول ۱ به آرامی و تحت هم خوردن شدید به محلول گرافن اکساید ۵ میلی‌گرم/میلی‌لیتر بصورت قطره‌قطره افزوده شد (محلول ۲). سوسپانسیون حاصله مدت یک شبانه‌روز هم خورد تا محلول کامل یکنواختی ایجاد شود. سپس، الکترودهی فوم نیکل (با مساحت فعال سطحی ۱ سانتی‌متر مربع) درون این سوسپانسیون برای مدت زمان ۱۵ دقیقه غوطه‌ور شد و پس از خشک شدن در دمای ۶۰ درجه مدت ۳ ساعت، درون الکترولیت حاوی لیگاند بنزن تری کربوکسیلیک اسید (BTC) ۱ مولار در حلال DMF قرار داده شد.

برای رسوبدهی الکتروشیمیایی نانوساختارها روی گرافن از یک سیستم ۳ الکترودی استفاده شد که حاوی الکترودهی کار فوم نیکل پوشش داده شده با صفحات گرافن اکساید/یون‌های نیکل-کبالت ($\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{GO nanosheets} @ \text{Ni foam}$)، الکترودهی مقابل (کمکی) صفحه پلاتین و الکترودهی مرجع

اندازه‌گیری دقیق و سریع گلوکز در مایعات زیستی از دیرباز مورد توجه بسیاری بوده است [۲ و ۱]. در این راستا، حسگرهای آنزیمی مبتنی بر آنزیم گلوکز اکسیداز، بدلیل حساسیت و گزینش‌پذیری بالایی که دارند در مرکز توجه هستند [۴ و ۳]. با این حال، طراحی و ساخت این حسگرها با چالش‌هایی از قبیل هزینه‌های بالا تهیه آنزیم، تثبیت موثر آنزیم روی سطح الکترودها، حساسیت سیستم‌های آنزیمی به شرایط محیطی (از قبیل دما و pH محیط) و ناپایداری آنزیم در حضور عوامل مسموم کننده همراه هستند [۶ و ۵]. از این رو، تلاش‌های فراوانی در زمینه توسعه حسگرهای "غیرآنزیمی" و یا "بدون آنزیمی" در سال‌های اخیر صورت گرفته است [۷].

از نانومواد به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی که دارند مانند مساحت فعال سطحی بالا، افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی و پایداری شیمیایی خوب، برای طراحی و ساخت پلتفرم‌های سنجش استفاده فراوانی شده است. انواع مختلفی از نانوساختارهای اکسید فلزی از جمله MnO_2 [۸]، ZnO [۹] و نانوذرات مس [۱۱ و ۱۰] برای تشخیص گلوکز بکار رفته‌اند. با این حال، در میان نانومواد مختلف، نانوساختارهای مبتنی بر نیکل به‌طور گسترده در ساخت حسگرهای غیر آنزیمی گلوکز مورد استفاده قرار گرفته‌اند، چراکه فعالیت الکتروکاتالیستی قابل توجهی نسبت به اکسایش الکتروشیمیایی اتانول، H_2O_2 و گلوکز نشان داده‌اند [۱۴-۱۲].

چهارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) دسته‌ای از نانومواد متخلخل با مساحت سطحی فعال بسیار بالا و تنوع ساختاری هستند که از اتصال واحدهای تکرارشونده هسته‌های فلزی که بوسیله پیوند دهنده‌هایی از جنس لیگاندهای آلی بهم متصل شده‌اند، ساخته می‌شوند [۱۶ و ۱۵]. ساختارهای متنوعی از MOFها با ریخت شناسی‌های مختلف و عملکردهای متفاوت توسط گستره وسیعی از روش‌های سنتز فیزیکی و شیمیایی قابل سنتز هستند [۱۹-۱۷]. اگرچه روش‌های متفاوتی از قبیل روش سنتز هیدرو (سولو) ترمال، سنتز به کمک مایکروویو، سنتزهای مکانوشیمیایی و سونوشیمیایی تحت امواج فراصوت برای تهیه MOFها قابل استفاده هستند، با این حال این روش‌ها غالباً وقت‌گیر و زمانبر بوده و به شرایط سنتزی ویژه (فشار و دمای بالا) نیاز دارند. روش‌های سنتز الکتروشیمیایی (رسوبدهی الکتروشیمیایی) دسته‌ای از روش‌های سنتزی

¹ Glucose oxidase (GOx)

² Nonenzymatic

³ Enzyme-less (Enzyme-free)

⁴ Electro-oxidation

⁵ Metal-organic frameworks (MOFs)

⁶ Metallic nodes

⁷ MW-assisted synthesis

⁸ Mechanochemical synthesis

⁹ Sonochemical synthesis

¹ Electrochemical deposition (electrodeposition) methods

¹ Dimethylformamide

¹ 1,3,5-Benzenetricarboxylic acid²(BTC)

(immersion) و پاسخ‌های آن با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی مقایسه شد.

۲-۳- دستگاهوری و مشخصه‌یابی الکترودها

ریخت شناسی نانوساختارهای NiCo رشد داده شده بر فوم نیکل پوشش داده شده با صفحات گرافن با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM Tescan, MIRA3) مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور ثبت نقشه و آنالیز عنصری EDX نیز از همان دستگاه استفاده شد. طیف پراش پودر پرتو ایکس (XRD) بوسیله دستگاه (PANalytical) X'Pert Pro MPD با استفاده از تابش $\text{CuK}\alpha$ ثبت شد. بررسی‌های الکتروشیمیایی شامل اعمال پتانسیل ثابت و پالسی، روش ولتامتری چرخه‌ای و همچنین مطالعات آمپرومتری توسط دستگاه اتولب Potentiostat/Galvanostat مدل (AUTOLAB 302 N) با استفاده از یک سلول الکتروشیمیایی با پیکربندی سه الکترودی شامل انواع الکترودهای نیکل (اصلاح شده و نشده) به عنوان الکتروکد کار (WE) و الکترودهای صفحه پلاتینی و مرجع نقره/کلرید نقره بترتیب به عنوان الکترودهای کمکی و مرجع، انجام شد.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- بررسی نانوساختارهای چهارچوب فلز-آلی نیکل-کبالت رشد داده شده بر روی صفحات گرافن

همان‌طور که پیشتر نیز ذکر شد، از روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی برای رشد نانوساختارهای NiCo MOF روی سطح فوم نیکل استفاده شد. پس از رسوب‌دهی نانوساختارها از سطح فوم نیکل تصاویر SEM با بزرگنمایی‌های مختلف تهیه شد تا اثر اعمال شرایط مختلف رسوب‌دهی روی ریخت شناسی ساختار مورد بررسی قرار گیرد.

شکل ۱ (الف-د)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از سطح فوم نیکل پوشش داده شده با نانوصفحات گرافن را نشان می‌دهد که روی سطح آن نانوساختارهای نیکل-کبالت بر روش پتانسیل ثابت (potentiostat) رشد داده شده‌اند.

Ag/AgCl بود. سپس رشد الکتروشیمیایی تحت شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت:

1- روش رسوب‌دهی تحت پتانسیل ثابت ۱/۵- ولت مدت ۳۰۰ ثانیه (potentiostat)

2- روش رسوب‌دهی تحت جریان ثابت ۰/۰۲ آمپر مدت ۳۰۰ ثانیه (galvanostat)

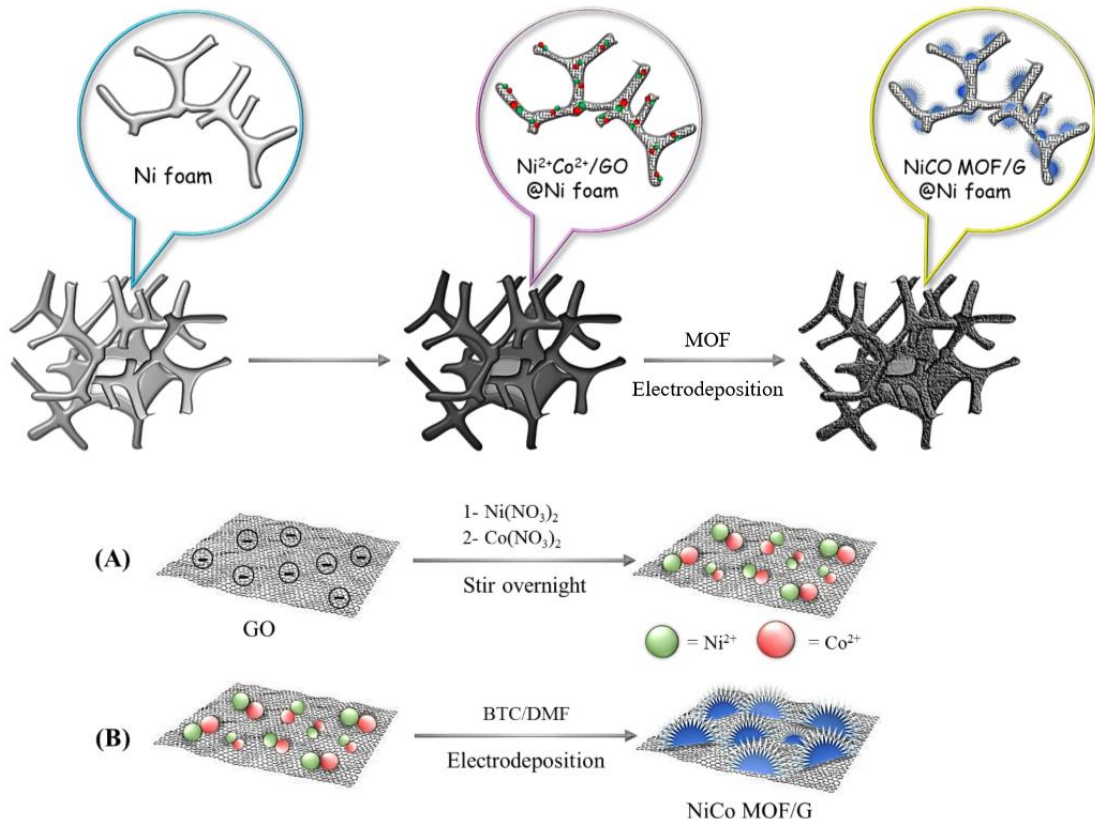
3- روش رسوب‌دهی تحت پتانسیل پالسی (پله بالا ۰/۲ ولت و پله پائین ۱/۲- ولت) تحت ۲۵ سیکل (pulse)

4- روش رسوب‌دهی ولتامتری چرخه‌ای در بازه پتانسیل ۰/۸ تا ۰/۸ ولت با سرعت اسکن ۵۰ میلی ولت بر ثانیه برای ۲۵ سیکل (Cyclic voltammetry: CV)

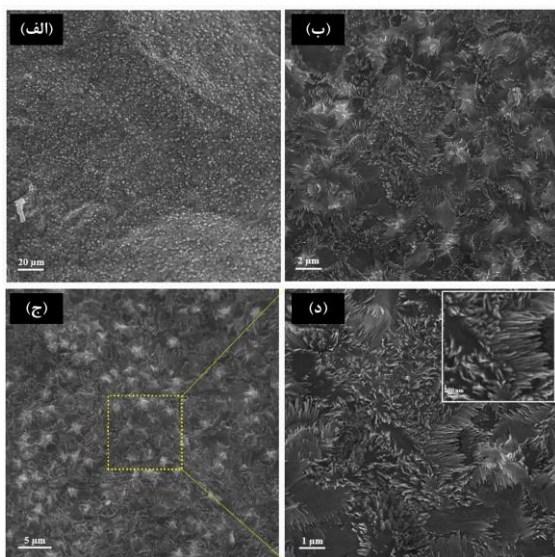
پس از اعمال شرایط رسوب‌دهی بالا بر الکترودهای مختلف، الکترودها از محلول الکترولیت خارج شده و بوسیله اتانول بخوبی شسته شدند و در دمای ۵۰ درجه مدت یک ساعت برای مطالعات بعدی خشک شدند (طرح‌واره ۱).

۲-۲- پاسخ حسگری الکترودها به گلوکز در محیط قلیایی به منظور بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروکد اصلاح‌شده نسبت به اکسایش الکتروشیمیایی گلوکز، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای (CV) مربوطه در محدوده پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۶+ ولت (در مقابل Ag/AgCl در محلول قلیایی (NaOH 0.1M)) در غیاب و در حضور گلوکز (۰,۱ میلی‌مولار) ثبت و مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین، برای مطالعات آمپرومتری از سیستم سه الکترودی مشابهی استفاده شد و پاسخ الکتروکد بهینه در حین افزودن متوالی گلوکز به محلول الکترولیت قلیایی ثبت شد.

برای مقایسه روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی با رشد مستقیم، الکتروکد فوم نیکل با پوشش صفحات گرافن اکساید/یون‌های نیکل-کبالت بدون اعمال پتانسیل و یا جریان در محلول الکترولیت DMF حاوی BTC مدت ۱۵ دقیقه غوطه ور شد

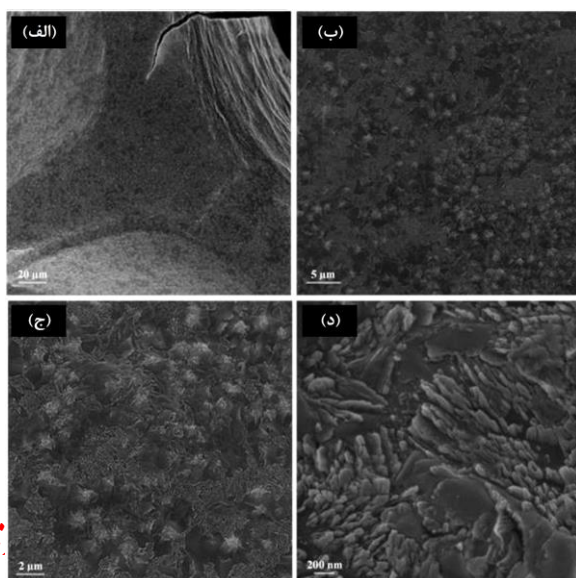


طرح‌واره ۱: فرایند رسوبدهی الکتروشیمیایی چهارچوب آلنی-فلزی نیکل-کبالت در سطح صفحات گرافن

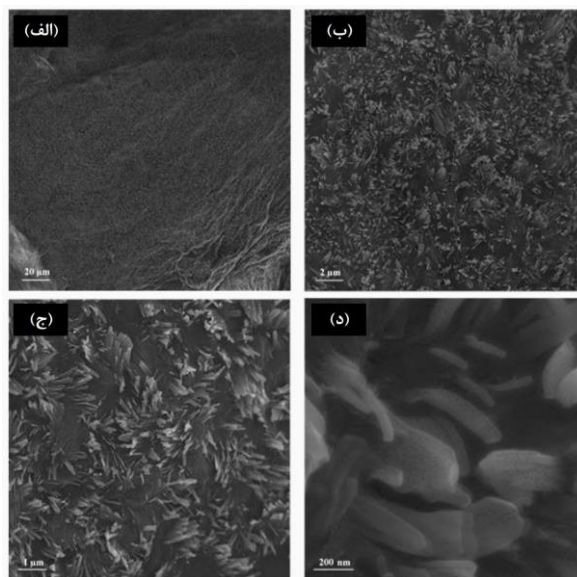


شکل ۲. تصاویر SEM با بزرگنمایی‌های متفاوت از سطح فوم نیکل پوشیده شده با گرافن/چهارچوب آلی فلزی نیکل-کبالت بروش جریان ثابت ۰/۰۲ آمپر مدت ۳۰۰ ثانیه

شکل ۳، نانوساختارهای NiCo MOF رسوب داده شده بروش پتانسیل پالسی را نشان می‌دهد. در این حالت نیز رشد نانوساختارها با موفقیت انجام گرفته است و همانطور که مشاهده می‌شود، سطح نانوصفحات گرافنی پوشش دهنده فوم نیکل با لایه یکنواختی از نانوساختارها پوشیده شده‌اند. با اینحال ساختارهای حاصله در این روش ریخت‌شناسی اندکی متفاوت‌تر را نشان می‌دهند (شکل ۳-ج و د).



شکل ۳. تصاویر SEM با بزرگنمایی‌های متفاوت از سطح فوم نیکل پوشیده شده با گرافن/چهارچوب آلی فلزی نیکل-کبالت بروش اعمال پتانسیل پالسی برای ۲۵ سیکل

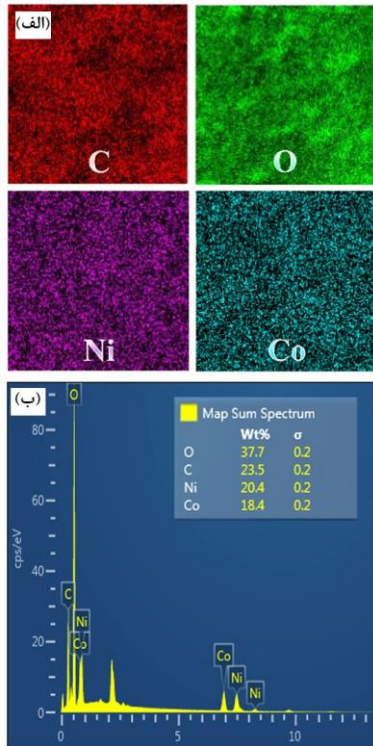


شکل ۱. تصاویر SEM با بزرگنمایی‌های متفاوت از سطح فوم نیکل پوشیده شده با گرافن/چهارچوب آلی فلزی نیکل-کبالت بروش پتانسیل ثابت ۱/۵- ولت مدت ۳۰۰ ثانیه

همان‌طور که در شکل ۱-الف قابل مشاهده است، نانوساختارهای شاخه‌ای نیکل-کبالت روی سطح گرافن بخوبی رشد کرده‌اند. در شکل چروک‌های مربوط به ساختار صفحه‌ای گرافن نیز بخوبی مشاهده می‌شوند. در بزرگنمایی‌های بیشتر (شکل ۱-ج و د)، ساختار شاخه مانند رسوب داده شده از محل هسته‌های اولیه ایجاد شده بوسیله یون‌های نیکل و کبالت که از سطح صفحات گرافنی رشد یافته‌اند بوضوح نمایان هستند. آنالیز مشابهی بر روی نانوساختارهای رشد کرده بر روی سطح الکتروود فوم نیکل برای سایر روش‌های رسوبدهی الکتروشیمیایی انجام شد. شکل‌های ۲، ۳ و ۴ (الف-د) بترتیب نانوساختارهای NiCo MOF رشد یافته بر روی سطح را تحت روش جریان ثابت، پتانسیل پالسی و ولتامتری چرخه‌ای نشان می‌دهند.

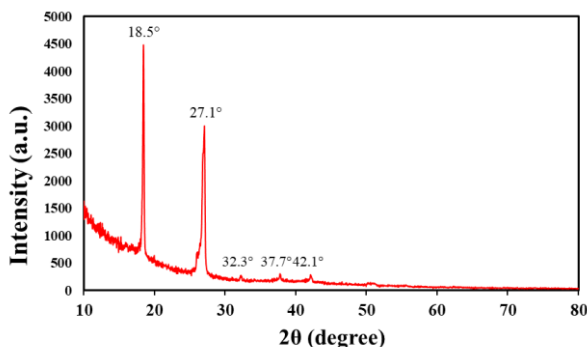
همان‌طور که در تصاویر پیداست، ریخت‌شناسی نانوساختارهای رشد یافته روی سطح مشابه قبل بوده و نانوساختارهای ایجاد شده حالتی شبیه به "نانوشانه nanobrushes" بخود گرفته‌اند. با اینحال با بررسی تعداد مشخصی از الکتروودها به کمک روش SEM این‌طور بنظر می‌رسید که رشد نانوشانه‌ها در این حالت پرتراکم‌تر از حالت پیش بوده و نانوساختارهای بلندتری در زمان رسوبدهی یکسان بدست آمده‌اند.

نمودار XRD تهیه شد که نتیجه آن در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود، ۲ پیک تیز در درجات 2θ حدود ۱۸٫۵ و ۲۷ درجه و چند پیک با شدت کم بترتیب در درجات ۳۲٫۳، ۳۷٫۷ و ۴۲ درجه ظاهر می‌شوند.



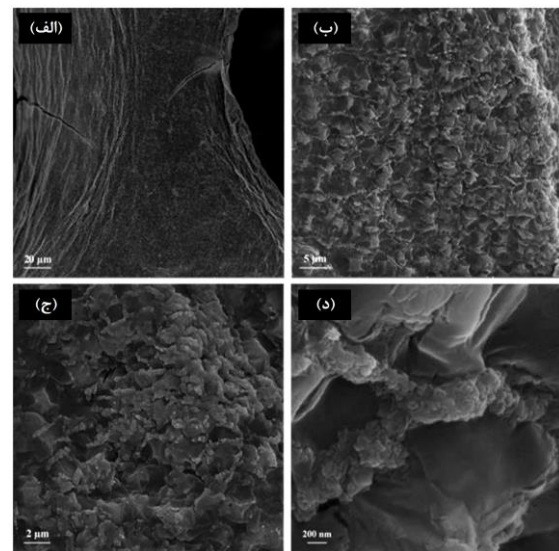
شکل ۵. (الف) نقشه آنالیز عنصری و (ب) نمودار آنالیز عنصری EDX از سطح الکتروود فوم نیکل پوشش داده شده با نانوشانه‌های چهارچوب فلز-آلی نیکل-کبالت رشد داده شده تحت جریان ثابت ۰/۰۲ آمپر مدت ۳۰۰ ثانیه (نتایج نشان داده شده مربوط به شکل ۲-ب هستند).

ظهور این پیک‌ها را می‌توان به درجات بلورینگی خوب رشد نانوساختارهای نیکل-کبالت روی سطح زیرلایه تحت اعمال جریان الکتریکی نسبت داد که با مقالات و مطالعات پیشین همخوانی و توافق خوبی نشان می‌دهد [۲۲-۲۵].



شکل ۶. نمودار XRD (grazing) تهیه شده از سطح NiCo MOFs/G @Ni foam (نمودار نشان داده شده مربوط به رشد تحت جریان ثابت ۰/۰۲ آمپر است).

در نهایت شکل ۴، نانوساختارهای حاصل از اعمال شرایط پتانسیل روبش شونده در روش ولتامتری چرخه‌ای را نشان می‌دهد. نکته جالب توجه در این تصاویر تغییر چشمگیر ریخت شناسی نانوساختارهای ایجاد شده بر روی سطح فوم نیکل است. همانگونه که در تصاویر با بزرگنمایی بالا بوضوح پیداست، با اعمال شرایط ولتامتری چرخه‌ای مورفولوژی NiCo MOF از حالت نانوشانه‌ای تغییر کرده و به حالت توده‌ای در می‌آید. این تغییر ساختار بوضوح نماینده تاثیر شرایط رشد مختلف نانوساختارها طی فرآیند رسوبدهی الکتروشیمیایی است.



شکل ۴. تصاویر SEM با بزرگنمایی‌های متفاوت از سطح فوم نیکل پوشیده شده با گرافن/چهارچوب آلی فلزی نیکل-کبالت بروش ولتامتری چرخه‌ای برای ۲۵ سیکل

برای بررسی بهتر ساختار، نقشه آنالیز عنصری و نمودار EDX ساختار نانوشانه‌های NiCo MOFs بهینه (از جهت پوشش سطح الکتروود و پاسخ‌های حسگری) که بروش جریان ثابت (galvanostat) رشد داده شدند، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۵-الف و ب نشان داده شده‌اند. همانطور که در نقشه آنالیز عنصری پیداست، وجود کربن را می‌توان به حضور گرافن و همچنین، لیگاند آلی بکار رفته در ساختار (BTC) نسبت داد. همچنین، عناصر نیکل و کبالت به طور یکنواخت روی سطح توزیع شده‌اند که به پوشش همگن و یکدست نانوصفحات گرافنی با نانوساختارهای نیکل-کبالت اشاره دارد. با توجه به نمودار آنالیز عنصری می‌توان نتیجه گرفت که نسبت ۱:۱ از نیکل:کبالت که در محلول اولیه رشد وجود داشت پس از رشد نیز حفظ شده است. شایان ذکر است که مقدار کمی بیشتر از نیکل را می‌توان به حضور زیرلایه از جنس نیکل نسبت داد که روی نتایج اثر می‌گذارد. در نهایت، برای بررسی بهتر ساختار، از الکتروود تهیه شده تحت شرایط جریان ثابت

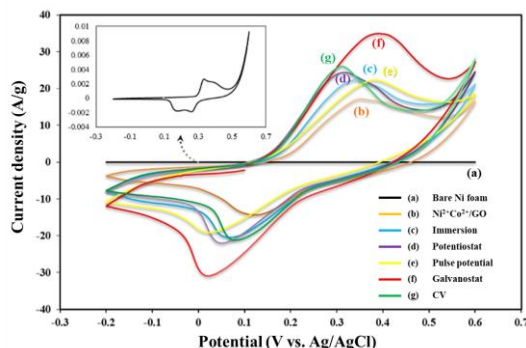
رشد نانوساختارهای چهارچوب فلز-آلی نیکل-کبالت روی سطح نانوصفحات گرافن پوشش دهنده فوم نیکل سبب بهبود جریان‌ها تا چندین مرتبه بزرگی می‌شود که نشان‌دهنده رشد نانوساختارها و افزایش مساحت فعال سطحی الکترودها است. لازم به ذکر است که در سیستم‌های کامپوزیتی NiCo پیک‌های زوج ردوکس $\text{Ni}^{2+/3+}$ و $\text{Co}^{2+/3+}$ بصورت یک پیک پهن با یکدیگر ادغام می‌شوند [۱۲].

ممنظور بررسی اثر اعمال شرایط الکتروشیمیایی روی نانوساختارهای نهایی، الکتروده فوم نیکل پوشش داده شده با $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{GO}$ nanosheets بدون اعمال شرایط خاصی در محلول حاوی لیگاند BTC برای مدت زمان مشخص ۱۵ دقیقه قرار داده شد و سپس پاسخ‌های ولتامتری آن در شرایط مشابهی ثبت شد. ظهور پیک مربوط به واکنش ردوکس نیکل-کبالت، طبق انتظار، نشان‌دهنده رشد نانوذرات MOF روی سطح است. با اینحال با آنکه مدت زمان غوطه‌وری تقریباً ۳ برابر زمان رشد الکتروشیمیایی جریان ثابت بوده است، سطح زیر پیک آن به مراتب کمتر است. نتیجه حاصله نشان می‌دهد که اعمال شرایط رشد الکتروشیمیایی (بوژه جریان ثابت) کمک شایانی به رشد سریعتر و یکنواخت‌تر نانوساختارهای با رفتار ردوکس مطلوب‌تر می‌کند.

برای بررسی مقاومت الکتروده اصلاح شده بوسیله روش جریان ثابت، از روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. بطور کلی، در نمودار نایکوئیست Nyquist طیف امپدانس، بخش نیم دایره مشاهده شده در فرکانس‌های بالا با فرآیندهای محدودکننده انتقال الکترون مطابقت دارد، در حالیکه بخش خطی در فرکانس‌های پایین‌تر به فرآیند تحت کنترل انتشار (نفوذ) مربوط می‌شوند. قطر بخش نیم دایره معیار خوبی برای برآورد مقاومت انتقال الکترون (R_{ct}) است. رفتار مقاومتی الکتروده اصلاح شده نهایی با الکتروده پایه (فوم نیکل اصلاح نشده) به روش EIS در الکترولیت ۰/۱ مولار حاوی یون‌های $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (۵ میلی‌مولار) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود، قطر نیم دایره پس از اصلاح الکتروده با نانوساختارهای رسوب داده شده بروش جریان ثابت کاهش می‌یابد که می‌توان آن را به مقاومت نسبتاً پایین الکتروده در برابر فرآیند انتقال بار بین سطح الکتروده (رسانایی الکترونیکی) و الکترولیت (رسانایی یونی) نسبت داد. این امر نشان می‌دهد سطح الکتروده اصلاح‌شده مقاومت انتقال الکترون کمتری را نشان می‌دهد و سینتیک مربوطه به میزان زیادی در سطح آن افزایش می‌یابد. این نتیجه را می‌توان به وجود نانوساختارهای NiCo و افزایش مساحت فعالی سطحی الکتروده نسبت داد.

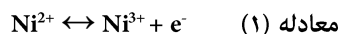
۳-۲- بررسی‌های الکتروشیمیایی الکتروده اصلاح شده در محلول قلیایی در حضور گلوکز

پس از به‌دست آوردن اطمینان از رشد موفقیت‌آمیز نانوساختارهای چهارچوب فلز-آلی نیکل-کبالت روی سطح الکتروده فوم نیکل پوشش داده شده بوسیله نانوصفحات گرافن، پاسخ‌های الکتروشیمیایی الکترودها در محلول قلیایی NaOH ۰/۱ مولار مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، یک جفت پیک ردوکس نامتقارن مربوط به واکنش اکسایش و احیا زوج ردوکس $\text{Ni}^{2+/3+}$ (معادله شماره ۱) برای تمام الکترودها مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده رشد نانوساختارها MOF روی سطح است.

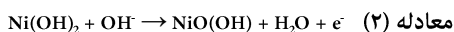


شکل ۷. نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای الکترودهای مختلف در بازه پتانسیل ۰/۲- الی ۰/۶ ولت با سرعت اسکن ۵۰ میلی ولت/ثانیه در محلول الکترولیت NaOH ۰/۱ مولار

همانطور که در شکل ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مشاهده می‌شود، در سطح تمامی الکترودهای اصلاح شده با فیلم چندسازه NiCoMOFs/GO، یک جفت پیک ردوکس با قله‌های آندی و کاتدی ظاهر می‌شود که مربوط به فرآیند برگشت‌پذیر زوج نیکل در محیط قلیایی است:

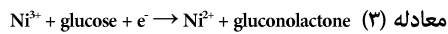


با اینحال، چگالی جریان تولید شده در سطح الکترودهای مختلف متفاوت است که نشان‌دهنده تفاوت در خصوصیات سطحی الکترودهای مورد آزمون است. در سطح الکتروده فوم نیکل یک پیک ضعیف (در مقایسه با سایر الکترودها) مشاهده شد که ناشی از واکنش هیدروکسید نیکل ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) تشکیل شده روی سطح الکتروده است. تشکیل و انحلال $\text{Ni}(\text{OH})_2$ می‌تواند سبب ظهور پیک در ولتاموگرام‌های چرخه‌ای شود. اکسایش $\text{Ni}(\text{OH})_2$ به NiOOH و کاهش متعاقب آن در محیط‌های قلیایی، می‌تواند در این فرآیندها دخیل باشد (معادله شماره ۲).

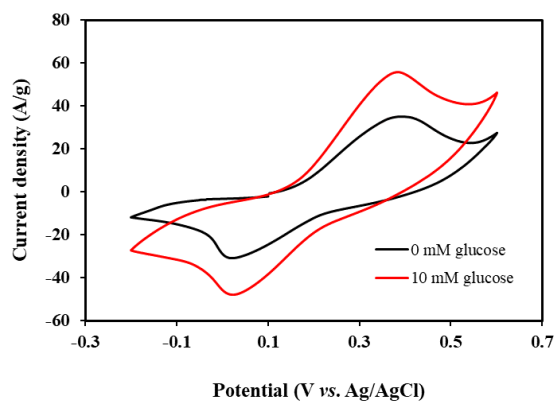


¹ electron transfer limiting process
¹ diffusion-controlled process ⁴

همانطور که پیشتر نیز عنوان شد، نانوساختارهای مبتنی بر نیکل نقش الکتروکاتالیتیکی خوبی را برای اکسایش گلوکز ایفا می‌کنند که ناشی از پیشرفت واکنش اکسایش زیر در حضور گونه‌های ردوکس نیکل است (معادله ۳):



با افزایش غلظت گلوکز، Ni^{3+} بیشتری به Ni^{2+} احیا می‌شود و در نتیجه، پیک کاهش نیکل ۳ به ۲ افزایش می‌یابد. بنابراین، همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، با افزایش گلوکز به محیط پیک ردوکس زوج نیکل افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده اثر کاتالیستی نانوساختارهای حاصله نسبت به اکسایش گلوکز است.

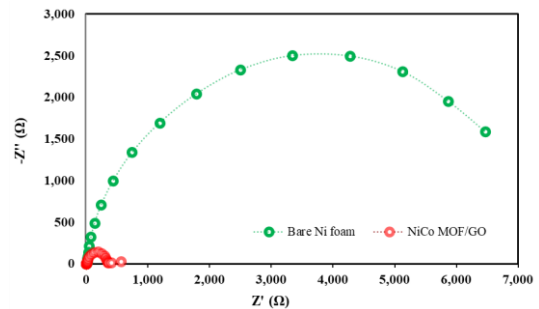


شکل ۱۰. نمودارهای CV الکترواد اصلاح شده در محلول الکترولیت NaOH ۰/۱ مولار حاوی ۰ و ۱۰ میلی مولار گلوکز

نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که نانوساختارهای حاصله دارای پاسخ الکتروشیمیایی مناسب برای اکسایش الکتروکاتالیستی گلوکز هستند.

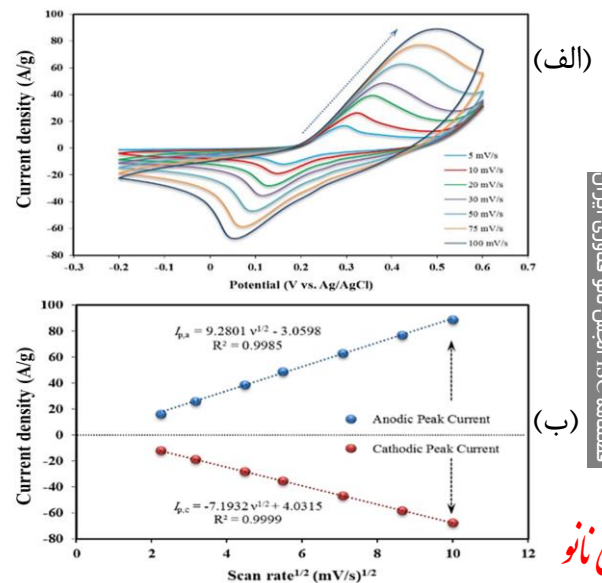
۴. نتیجه گیری

به عنوان جمع‌بندی، همانطور که نشان داده شد، از روش رسوبدهی الکتروشیمیایی می‌توان برای رشد نانوساختارهای دوفلزی چهارچوب فلز-آلی نیکل-کبات استفاده نمود. نتایج نشان دادند که با تغییر شرایط رسوبدهی می‌توان ریخت شناسی و خواص الکتروشیمیایی نانوساختارهای حاصله را کنترل کرد. از نقطه نظر خواص الکتروشیمیایی، نانوشانه‌های رشد داده شده بروش جریان ثابت عملکرد بهتری را در زمینه اندازه‌گیری غیرآزمیمی گلوکز روی سطح الکترواد فوم نیکل پوشش داده شده با نانوصفحات گرافن/نانوشانه‌های نیکل-کبات نشان دادند. نتایج موبد این امر هستند که نانوساختارهای حاصله قابلیت استفاده به‌عنوان یک پلتفرم حسگری مناسب برای اندازه‌گیری گلوکز را دارند. همچنین،



شکل ۸. نمودارهای Nyquist مربوط به سطح الکترواد پایه (فوم نیکل اصلاح نشده) و اصلاح شده تحت شرایط جریان ثابت در محلول ۵ میلی مولار $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (۱:۱) حاوی ۰,۱ مولار KCl

برای مطالعه مکانیسم الکتروشیمیایی واکنش‌های ردوکس، غالباً ولتاموگرام‌های چرخه‌ای روی سطح الکترواد اصلاح‌شده با سرعت اسکن‌های پتانسیل متفاوت ثبت می‌شوند. در راستای بررسی ماهیت فرآیند اکسایش الکتروادی روی سطح الکترواد اصلاح شده با روش جریان ثابت (که به عنوان الکترواد بهینه نهایی انتخاب شد)، الکترواد در محلول ۰,۱ مولار NaOH حاوی گلوکز (۱ میلی‌مولار) با سرعت‌های مختلف اسکن (از ۵ تا ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه) بررسی شد. همانطور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، با افزایش نرخ اسکن پتانسیل، جریان پیک آندی و کاتدی به وضوح افزایش می‌یابد. نمودار جریان‌های پیک ($I_{p,c}$ و $I_{p,a}$) در مقابل مجذور سرعت اسکن (U^2) یک رابطه خطی با معادلات رگرسیون توصیف شده به شرح زیر را نشان می‌دهد که نماینده فرآیند تحت کنترل نفوذ (diffusion-controlled) است:



شکل ۹. (الف) نمودارهای CV الکترواد اصلاح شده تحت شرایط جریان ثابت در بازه پتانسیل ۰/۲- الی ۰/۶ ولت با سرعت اسکن‌های مختلف (۵ الی ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه) در محلول الکترولیت NaOH ۰/۱ مولار حاوی ۱ میلی مولار گلوکز و (ب) نمودارهای خطی جریان‌های کاتدی و آندی نسبت به مجذور سرعت اسکن

- CuO nanoparticles. *Microchim Acta*. 2022 Apr;189(4):159.
- [12]. Asadian E, Shahrokhian S, Zad AI. Highly sensitive nonenzymatic glucose sensing platform based on MOF-derived NiCo LDH nanosheets/graphene nanoribbons composite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018;808:114–23.
- [13]. Wang B, Luo Y, Gao L, Liu B, Duan G. High-performance field-effect transistor glucose biosensors based on bimetallic Ni/Cu metal-organic frameworks. *Biosensors and Bioelectronics*. 2021;171:112736.
- [14]. Jo HJ, Shit A, Jhon HS, Park SY. Highly sensitive non-enzymatic wireless glucose sensor based on Ni-Co oxide nanoneedle-anchored polymer dots. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020;89:485–93.
- [15]. Furukawa H, Cordova KE, O’Keeffe M, Yaghi OM. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*. 2013;341(6149).
- [16]. Kitagawa S. Metal-organic frameworks (MOFs). *Chemical Society Reviews*. 2014;43(16):5415–8.
- [17]. Cai X, Xie Z, Li D, Kassymova M, Zang SQ, Jiang HL. Nano-sized metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 2020;417:213366.
- [18]. Safaei M, Foroughi MM, Ebrahimpoor N, Jahani S, Omidi A, Khatami M. A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2019;118:401–25.
- [19]. Yuan S, Feng L, Wang K, Pang J, Bosch M, Lollar C, et al. Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Advanced Materials*. 2018 Sep;30(37):1704303.
- [20]. Ghoorchian A, Afkhami A, Madrakian T, Ahmadi M. Electrochemical synthesis of MOFs. In: *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications* [Internet]. Elsevier; 2020 [cited 2023 Nov 15]. p. 177–95. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128169841000111>
- [21]. Varsha MV, Nageswaran G. Direct electrochemical synthesis of metal organic frameworks. *Journal of The Electrochemical Society*. 2020;167(15):15527.
- [22]. Li S, Yu T, Li F, Chen T, Zhang L, Wang G, et al. Trimetallic Layered Hydroxide Anchored on a Bimetallic NiCo-MOF Derivative as a Self-Supporting Electrode Material for Boosting Supercapacitance. *Energy Fuels*. 2022 May 19;36(10):5492–501.
- [23]. Jothi M, Gnanasekar P, Kulandaivel J. NiCo-Metal Organic Frameworks for Highly Stable Electrocatalytic
- می‌توان از این ساختارها برای سایر کاربردها از قبیل توسعه ادوات ابرخازنی استفاده کرد.
۵. منابع
- [1]. Shan C, Yang H, Song J, Han D, Ivaska A, Niu L. Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase and Biosensing for Glucose Based on Graphene. *Anal Chem*. 2009 Mar 15;81(6):2378–82.
- [2]. Heller A, Feldman B. Electrochemical Glucose Sensors and Their Applications in Diabetes Management. *Chem Rev*. 2008 Jul 1;108(7):2482–505.
- [3]. Lin MH, Gupta S, Chang C, Lee CY, Tai NH. Carbon nanotubes/polyethylenimine/glucose oxidase as a non-invasive electrochemical biosensor performs high sensitivity for detecting glucose in saliva. *Microchemical Journal*. 2022;180:107547.
- [4]. Kang X, Wang J, Wu H, Aksay IA, Liu J, Lin Y. Glucose oxidase-graphene-chitosan modified electrode for direct electrochemistry and glucose sensing. *Biosensors and Bioelectronics*. 2009;25(4):901–5.
- [5]. Bauer JA, Zámocká M, Majtán J, Bauerová-Hlinková V. Glucose oxidase, an enzyme “Ferrari”: Its structure, function, production and properties in the light of various industrial and biotechnological applications. *Biomolecules*. 2022;12(3):472.
- [6]. Wilson R, Turner APF. Glucose oxidase: an ideal enzyme. *Biosensors and bioelectronics*. 1992;7(3):165–85.
- [7]. Govindaraj M, Srivastava A, Muthukumar MK, Tsai PC, Lin YC, Raja BK, et al. Current advancements and prospects of enzymatic and non-enzymatic electrochemical glucose sensors. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023;126680.
- [8]. Xiao F, Li Y, Gao H, Ge S, Duan H. Growth of coral-like PtAu-MnO₂ binary nanocomposites on free-standing graphene paper for flexible nonenzymatic glucose sensors. *Biosensors and Bioelectronics*. 2013;41:417–23.
- [9]. Mahmoud A, Echabaane M, Omri K, El Mir L, Chaabane RB. Development of an impedimetric non enzymatic sensor based on ZnO and Cu doped ZnO nanoparticles for the detection of glucose. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;786:960–8.
- [10]. Zhao J, Guo H, Li J, Bandodkar AJ, Rogers JA. Body-interfaced chemical sensors for noninvasive monitoring and analysis of biofluids. *Trends in Chemistry*. 2019;1(6):559–71.
- [11]. Kuznowicz M, Rębis T, Jędrzak A, Nowaczyk G, Szybowicz M, Jesionowski T. Glucose determination using amperometric non-enzymatic sensor based on electroactive poly(caffeic acid)@MWCNT decorated with



Water Splitting under Alkaline and Neutral pH Ranges. *Energy Fuels*. 2022 Nov 17;36(22):13713–21.

- [24]. Aghazadeh M, Foratirad H, Karimzadeh I, Ardakani MA. Porous CoNi₂O₄ petal-like structures derived from bimetallic Co,Ni-MOF for energy storage aims. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2023 Jul;34(19):1465.
- [25]. Radhika MG, Gopalakrishna B, Chaitra K, Bhatta LKG, Venkatesh K, Kamath MS, et al. Electrochemical studies on Ni, Co & Ni/Co-MOFs for high-performance hybrid supercapacitors. *Materials Research Express*. 2020;7(5):054003.

Electrochemical deposition of NiCo metal-organic framework nanostructures on graphene nanosheets-decorated Ni foam electrode for non-enzymatic glucose sensing

E. Asadian^{1,2*}

¹ Department of Tissue Engineering and Applied Cell Sciences, School of Advanced Technologies in Medicine, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Medical Nanotechnology and Tissue Engineering Research Center, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Abstract:

Herein, a novel approach has been presented for the synthesis and growth of nickel-cobalt metal-organic framework (NiCo MOF) nanostructures through the electrochemical deposition method. To this end, nickel and cobalt nitrate salts were initially added to a suspension solution of graphene oxide (GO) nanosheets, allowing nickel and cobalt ions to attach to the negative sites of oxygen functional groups on the GO. Subsequently, the resulting graphene oxide nanosheets were coated onto a nickel foam electrode through an immersion method. In the next step, the electrode was placed in a solution containing the benzene tricarboxylic acid (BTC) ligand, and after applying various electrochemical deposition conditions, the growth of NiCo MOF nanostructures was evaluated through SEM analysis. The obtained results demonstrated the successful growth of NiCo MOF nanostructures on the surface of nickel electrode using this strategy. Furthermore, it was revealed that by altering the conditions of electrochemical deposition, the morphology of the nanostructures could be controlled. Finally, the modified electrode was utilized for the non-enzymatic measurement of glucose in an alkaline solution, demonstrating the electrocatalytic properties of the obtained nanostructures for electrochemical oxidation of glucose.

Keywords: NiCo MOFs, Electrochemical deposition, Non-enzymatic glucose sensor