PUBLIKASI PENELITIAN TERAPAN DAN KEBIJAKAN

e-ISSN: 2621-8119

DETERMINASI AMPEROMETRIK SENYAWA HIDRAZINA MENGUNAKAN ELEKTRODA CuS/rGO-CP TERMODIFIKASI

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF HYDRAZINE USING MODIFIED CuS/rGO-CP ELECTRODE

Dian Kharismadewi*, Sri Martini

Program Studi Magister Teknik Kimia Universitas Muhammadiyah Palembang

*Korespondensi Penulis, email: dian_kharismadewi@um-palembang.ac.id

Diterima : 27 November 2020

Direvisi : 14 April 2021

Diterbitkan : 30 Juni 2021

ABSTRACT

Copper sulfide (CuS) is a p-type semiconductor material that can be used as an electrode for electrochemical sensor applications. CuS was modified with reduced graphene oxide (rGO) on the carbon paper's (CP) surface electrode to improve its electron mobility and low electronic conductivity. This CuS/rGO-CP material used as a sensor material for hydrazine compounds in wastewater. CuS-rGO material was synthesized through a solvothermal reaction at a temperature of 200°C, where nanospheres of CuS were formed with a size of 220 nm and decorated on the surface of rGO. Cyclic voltammetry and amperometry analyses showed that CuS/rGO-CP electrode had better electronic responses and material stability than CuS-CP electrode. Besides, CuS/rGO-CP had good stability against interferences such as K^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , and Cl^- , with a standard deviation of 5.5% ($n = 3$). Furthermore, reproducibility test showed that the CuS/rGO-CP electrodes had good results with a relative standard deviation of 1.8% ($n = 3$). In conclusion of the carried out analysis, it is shown that the material of the CuS/rGO-CP electrode had good potential as a sensor material for Hydrazine compounds, besides being an environmentally-friendly electrode material.

Keywords: CuS, reduced graphene oxide, solvothermal, electrochemical sensor, hydrazine

ABSTRAK

Tembaga sulfida (CuS) merupakan material semikonduktor tipe-p yang dapat digunakan pada aplikasi sensor elektrokimia. CuS dimodifikasi dengan material Graphene oksida tereduksi (rGO) pada permukaan elektroda *carbon paper* (CP) untuk meningkatkan mobilitas elektron dan konduktivitas elektronik CuS yang rendah. Material CuS/rGO-CP ini kemudian digunakan sebagai material sensor senyawa Hidrazina yang terdapat pada air limbah. CuS-rGO disintesa melalui reaksi solvotermal pada temperatur 200°C, dimana dihasilkan bentuk CuS *nanosphere* dengan ukuran 220 nm yang terdekori pada permukaan rGO. Hasil uji cyclic voltammetry dan amperometri menunjukkan bahwa elektroda CuS/rGO-CP memiliki respon elektronik dan stabilitas material yang lebih baik dibandingkan elektroda CuS-CP. Selain itu, CuS/rGO-CP juga memiliki kestabilan yang baik terhadap interferensi seperti K^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ dan Cl^- , dengan standar deviasi sebesar 5,5% ($n=3$). Selanjutnya, dari hasil uji *reproducibility*, elektroda CuS/rGO-CP menunjukkan hasil yang baik yaitu sebesar 1,8% ($n=3$) pada standar deviasi relatif. Dari hasil analisa yang dilakukan disimpulkan bahwa material elektroda CuS/rGO-CP memiliki potensi yang baik sebagai material sensor senyawa Hidrazina, selain merupakan elektroda yang ramah terhadap lingkungan.

Kata Kunci: CuS, graphene oksida tereduksi, solvotermal, sensor elektrokimia, hidrazina

PENDAHULUAN

Hidrazina merupakan senyawa anorganik cair yang tidak berwarna, mudah terbakar, dan berbau seperti ammonia. Senyawa ini banyak digunakan pada aplikasi teknologi *alkaline fuel-cell*, bahan bakar roket, inhibitor korosi, *reducing agent*, zat pembuih pada pembuatan busa polimer, dan lain sebagainya. Turunan dari senyawa hidrazina ini banyak digunakan pada pertanian dan industri farmasi (Avanes, Hasanzadeh-Karamjavan, and Shokri-Jarcheloo 2019). Senyawa hidrazina termasuk kedalam golongan B3 (bahan berbahaya dan beracun), karena memiliki sifat yang tidak stabil (US-EPA 2000). Oleh sebab itu, perlu adanya sensor yang dapat digunakan untuk mendeteksi keberadaan senyawa hidrazina ini pada air buangan atau badan perairan.

Senyawa hidrazina dapat dideteksi menggunakan beberapa metode analitik seperti spektrofotometri (Kosyakov et al. 2017), kolorimetri (Park et al. 2019) dan fluorometri (Smolenkov, Rodin, and Shpigun 2012), metode teknik kromatografi seperti kromatografi gas dan cair (Smolenkov 2012), kromatografi gas-spektrometri massa (McAdam et al. 2015), dan metode elektroanalitik seperti voltametri (Raoof, Ojani, and Mohammadpour 2010) dan amperometri (Srinidhi et al. 2020), serta metode lainnya.

Dari berbagai metode diatas, metode elektroanalitik dalam pendeteksian senyawa hidrazina menjadi pilihan yang terbaik karena biaya operasional yang rendah, respon yang cepat, portabilitas teknik, dan sifat elektroaktifnya yang baik dibandingkan dengan metode analitik seperti teknik kromatografi (Srinidhi et al. 2020). Dalam pengaplikasiannya tentunya diperlukan material yang memiliki sifat elektro-katalitik yang baik.

Tembaga sulfide (CuS) merupakan material semikonduktor tipe-p yang termasuk kedalam golongan Chalcogenida yang ramah lingkungan. Material ini biasa digunakan sebagai anoda pada baterai litium, sel surya, katalis, sensor elektrokimia, dan lain sebagainya (Sun et al. 2017; Lu et al. 2015).

CuS merupakan material yang potensial sebagai material sensor karena memiliki karakteristik elektronik sebesar 10^{-3} S/cm, (Peng et al. 2014). Akan tetapi, CuS juga memiliki banyak kekurangan seperti laju deteksi yang rendah, konduktivitas dan densitas energi yang rendah, serta sedikit tidak stabil sebagai material sensor. Penggabungan CuS dengan material lain yang memiliki konduktivitas sangat baik akan menutupi kekurangan yang dimilikinya.

Graphene (GA) merupakan material yang diketahui memiliki konduktivitas elektronik yang sangat baik, area permukaan yang luas, kekuatan mekanik yang tinggi, dan aktivitas elektrokatalitik yang sangat tinggi, serta mobilitas elektron yang tinggi (sensitifitas tinggi) (Yang, Li, and Wu 2014). Fungsionalisasi melalui reaksi oksidasi dari material graphene menghasilkan senyawa graphene oksida (GO) dan setelah melalui proses reduksi baik secara fisika atau kimia akan menghasilkan turunan berupa senyawa graphene oksida tereduksi (rGO). rGO dapat digunakan sebagai alternatif material sensor karena memiliki area permukaan teoritis yang tinggi ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), mobilitas elektron ($2,0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) pada suhu ruang, dan stabilitas kimia yang tinggi (Mayorov et al. 2011). Selain itu, rGO menawarkan banyak titik modifikasi dan fungsionalisasi yang dapat digunakan sebagai material sensor (Lee et al. 2019).

CuS/rGO dapat disintesa melalui berbagai metode seperti elektrodposisi (Nia, Woi, and Alias 2017), sonokimia (Shi et al. 2014), hidrotermal (Yang, Li, and Wu 2014; Saranya et al. 2015), solvothermal (Zhang et al. 2014; Thongtem, Phuruangrat, and Thongtem 2009) dan metode lainnya. Metode solvothermal dinilai menguntungkan karena dapat menghasilkan berbagai jenis morfologi yang terkontrol baik dari segi ukuran, distribusi partikel, dan fasa kristalannya, selain merupakan proses yang ramah lingkungan (Yang, Li, and Wu 2014) karena dapat menggunakan temperatur reaksi yang rendah, waktu yang relatif singkat, dan solvent yang ramah lingkungan.

Pada penelitian ini, CuS dimodifikasi dengan material rGO pada elektroda *carbon*

paper, untuk meningkatkan performa dari material CuS tersebut, dan digunakan sebagai material sensor dalam mendeteksi senyawa hidrazina. CuS/rGO disintesa melalui proses solvotermal dan dianalisa menggunakan metode cyclic voltametri dan amperometri.

METODE PENELITIAN

Material

Grafit (-100 mesh, 99,9995%), N-(3-dimethylaminopropyl) - N' - ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC.HCl, 98+%), potassium permanganate (KMnO_4 , -325 mesh, 97%), and sodium nitrate (NaNO_3 , $\geq 99,0\%$), sulfuric acid (H_2SO_4 , 98%), 1,3-diaminopropane (1,3-DAP, 99%), N-hydroxysuccinimide (NHS, 98+%), thiourea (TU, 99%), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA, 99,4%), copper(II) sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%), polyvinylpyrrolidone (PVP, MW. 55,000), hydrochloric acid (HCl, 35%), dan hydrogen peroxide (H_2O_2 , 30%) Bahan kimia solvent lainnya yang digunakan merupakan *high-purity grade*.

Sintesa GO

GO disintesa menggunakan metode Hummer (Kharismadewi et al. 2016) dengan sedikit modifikasi. Grafit (3 gr), NaNO_3 (1,5 gr), dan H_2SO_4 konsentrat (69 mL) dicampur dan diaduk secara mekanik didalam labu leher tiga yang ditempatkan pada sirkulator pada temperatur 0°C (campuran etanol-air). KMnO_4 (18 gr) ditambahkan sedikit demi sedikit agar kenaikan temperatur tetap konstan dibawah 5°C , kemudian diaduk kembali selama 1 jam. Campuran ini kemudian dipanaskan ke temperatur 35°C di *oilbath* dan diaduk selama 30 menit. Air (150 mL) kemudian ditambahkan sedikit demi sedikit selama kurang lebih 30 menit sambil diaduk-aduk (temperatur naik ke 65°C).

Temperatur campuran kemudian dinaikkan ke 90°C dan dibiarkan stabil selama 2 jam. Setelah didinginkan, air (250 mL) dan 30% H_2O_2 (15 mL) ditambahkan dan tetap diaduk. Setelah itu 35% HCl (200 mL) ditambahkan dan diaduk selama 30 menit. Campuran akhir ini kemudian di sentrifugasi dengan kecepatan rotasi 10,000 rpm dan

dinetralkan dengan penambahan air hingga $\text{pH} \sim 7$. GO yang dihasilkan kemudian di *freeze-drying* pada -60°C , 5 mTorr selama 2 jam.

Sintesa CuS/rGO

Material rGO disiapkan melalui GO yang telah dimodifikasi dengan gugus $-\text{NH}_2$ (Kavitha, Haider Abdi, and Park 2013) dan EDTA. Mula-mula GO- NH_2 (0,3 gr) dan dianhydrous EDTA (0.04 gr) dimasukan kedalam labu reaksi dan ditambahkan toluene (10 mL). Kemudian, campuran direfluks selama 24 jam pada kondisi atmosfer Nitrogen. Produk GO-EDTA yang dihasilkan difiltrasi dan kemudian dicuci dengan dimethylformamide dan ethanol sebanyak 3 kali hingga warna larutannya berubah menjadi jernih. Setelah itu GO-EDTA dikeringkan didalam oven vakum selama 12 jam pada temperatur 40°C .

Selanjutnya, GO-EDTA (0,05 gr), TU (0,2 mmol), PVP (0,1 gr), dan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,05 gr) dicampur dan ditambahkan gliserin (30 mL). Campuran kemudian disonikasi selama 30 menit. Setelah itu, dipindahkan kedalam *Teflon-lined autoclave* dan dipanaskan selama 90 menit pada temperatur 200°C . Produk yang dihasilkan kemudian dicuci bersih dengan air destilat, disaring hingga jernih air buangnya. Selanjutnya produk yang dihasilkan dikeringkan di dalam vakum oven selama 12 jam pada temperatur 40°C .

Preparasi Elektroda CuS/rGO-CP dan Pengukuran Elektrokimia

CuS/rGO-CP disiapkan dengan menggunakan 20 μL larutan hasil pencampuran 3 mg CuS/rGO dengan 1 mL Etanol dan Nafion (5% v/v), yang kemudian di *drop-cast* pada permukaan elektroda *carbon paper* (1 cm^2). Pengukuran elektrokimia menggunakan metode amperometri dengan konfigurasi tiga elektroda dimana Platina dan Ag/AgCl yang digunakan sebagai elektroda *counter* dan *reference*.

Uji Interferensi, Stabilitas, dan Reprodusibilitas Elektroda

Ketiga jenis pengujian ini dilakukan dengan menggunakan metode amperometri. Pada uji Interferensi, zat yang digunakan adalah K^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ dan Cl^- . Pada pengujian stabilitas dan reproduibilitas, elektroda CuS/rGO-CP disimpan selama 3 hari pada temperatur ruang. Setelah itu dilakukan pengukuran terhadap hidrazina 1 mM.

Karakterisasi Produk

Produk komposit yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR, Excalibur Series FTS 3000 Bio-Rad), *Field Emission Scanning Electron Microscope* (FE-SEM, Hitachi S-4100), dan *Cyclic Voltametry* (CV, Autolab work station PGSTAT302N Metrohm) dengan 3 elektroda konfigurasi, dimana elektroda Platina dan Ag/AgCl digunakan sebagai elektroda *counter* dan *reference*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

Produk yang didapatkan dari hasil reaksi di analisa dengan menggunakan FT-IR untuk mengkarakterisasi gugus fungsional yang dimilikinya. Gambar 1 menunjukkan hasil analisa FT-IR dari produk GO, GO-NH₂, dan GO-EDTA yang dihasilkan. Pada gambar 1a, terlihat beberapa puncak yang menunjukkan masing-masing posisi gugus fungsional pada bilangan gelombang 3379 cm⁻¹ untuk O-H

(hidroksil dan asam karboksilat), 1718 cm⁻¹ untuk C=O (asam karboksilat), 1620 cm⁻¹ untuk C=C (gugus karbon yang tak teroksidasi), 1392 cm⁻¹ untuk C-OH (hidroksil), 1059 cm⁻¹ untuk C-O (epoksi atau alkoksi), dan 974 cm⁻¹ untuk C-H pada produk GO.

Pada gambar 1b, GO yang dimodifikasi dengan gugus -NH₂ memberikan beberapa puncak baru sebagai akibat adanya reaksi kimia pada gugus fungsional yang ada (Kavitha, Haider Abdi, and Park 2013). GO-NH₂ memiliki karakterisasi puncak metilen pada bilangan gelombang 2938 cm⁻¹, N-H pada amide I di 1624 cm⁻¹ dan pada amide II di 1560 cm⁻¹, dan C-N di 1261 cm⁻¹. Amide I terbentuk sebagai akibat adanya *stretching* vibrasi dari C=O dengan sedikit pengaruh dari *stretching* vibrasi C-N, deformasi C-C-N, dan *in plane bending* N-H. Sedangkan amide II terbentuk sebagai akibat dari *in plane bending* N-H dan *stretching* vibrasi C-N, dengan sedikit pengaruh dari *bending* C=O, *stretching* vibrasi C-C dan N-C (Barth 2007). Dengan adanya puncak-puncak yang terdeteksi pada produk GO-NH₂ mengkonfirmasi adanya gugus amine yang bereaksi dengan gugus fungsional pada GO. Sementara itu, puncak GO pada bilangan gelombang 1710 cm⁻¹ terjadi penurunan intensitasnya setelah dimodifikasi gugus amine menjadi GO-NH₂. Hal ini menunjukkan indikasi adanya interaksi antara gugus -COOH dan -NH₂ menjadi gugus -CONH- dengan melepaskan H₂O.

Gambar 1. FT-IR spektra dari (a) GO, (b) GO-NH₂, dan (c) GO-EDTA.

Pada gambar 1c, GO-EDTA yang terbentuk ditunjukkan oleh adanya peningkatan intensitas puncak gugus C=O (amide II) pada bilangan gelombang 1709 cm^{-1} dan 1571 cm^{-1} dan gugus C-N pada bilangan gelombang 1217 cm^{-1} . Gugus C-N, C=S, dan Cu-S pada RGO/CuS dapat diobservasi masing-masing pada bilangan gelombang 1206 , 1065 , dan 464 cm^{-1} .

Scanning Electron Microscope (SEM)

Struktur permukaan dari GO dan CuS/rGO dapat dilihat melalui alat SEM seperti yang dapat dilihat pada gambar 2a dan b. Gambar 2a menunjukkan struktur permukaan GO sebelum dimodifikasi, tersusun atas beberapa lapisan lembaran tipis yang berkerut. Gambar 2b menunjukkan GO setelah dimodifikasi dengan CuS pada temperatur 200°C . Pada Gambar 2b ini terlihat bahwa *nanosphere* CuS menempel pada ujung-ujung lembaran GO, dengan diameter CuS yang dihasilkan sebesar rata-rata 220 nm . Ukuran partikel CuS ini didapatkan dari perhitungan rata-rata partikel yang terbentuk pada permukaan GO dengan menggunakan skala perbesarannya.

Morfologi CuS yang berbentuk *nanosphere* dipengaruhi oleh penambahan Polyvinylpyrrolidone (PVP), yang dapat mengatur arah pertumbuhan (*growth modifier*) dan penyebaran partikel (*nanoparticle dispersant*) ataupun sebagai *template* yang mengatur bentuk dan ukuran dari partikel yang dihasilkan (Kim et al. 2015). Selain itu PVP juga dapat berfungsi sebagai stabilizer permukaan dan agen

pereduksi. Sedangkan penambahan thiourea pada proses sintesa adalah selain sebagai precursor dalam pembentukan CuS juga sebagai senyawa yang membantu pereduksian GO menjadi rGO. Seperti halnya hydrazine hydrate dan p-phenylene diamine yang diketahui dapat mereduksi GO menjadi rGO. Ikatan diamine yang diaktivasi oleh ikatan C=S berkontribusi dalam penyisihan gugus fungsional oksigen pada GO, dimana diamine akan bereaksi dengan grup epoksi yang terdapat pada permukaan GO untuk membentuk reaksi pembukaan rantai siklis atau cyclization-removal reaction, dengan grup karboksil yang terdapat pada ujung-ujung lembaran GO untuk berikatan dengan molekul thiourea dan menimbulkan reaksi deoksigenasi, dan dengan grup hidroksil terbentuk ikatan hydrogen yang kemudian menimbulkan reaksi deoksidasi (Liu et al. 2011).

Sensor Elektrokimia

Untuk menguji kinerja elektroda CuS/rGO-CP digunakan rentang potensial *cyclic voltammetry* dari $0,4\text{ V} \sim -0,3\text{ V}$, dengan menggunakan $0,1\text{ M KOH}$. Respon CuS/rGO-CP pada analisa menggunakan *cyclic voltammetry* (CV) ditunjukkan pada Gambar 3, dimana analit yang dideteksi adalah senyawa hidrazina. Dari Gambar 3, elektroda CuS/rGO-CP menunjukkan respon pendeteksian sangat tinggi terhadap 1 mM hidrazina dibandingkan dengan *bare* CP dan CuS/CP.

Gambar 2. SEM (a) GO dan (b) CuS/rGO.

Gambar 3. Respon CV dari (i) CP, (ii) CuS/CP, (iii) CuS/rGO/CP pada laju scan 50 mV/detik dengan (i', ii', iii') atau tanpa (i, ii, iii) penambahan Hydrazina 1 mM.

Hal ini menunjukkan bahwa elektroda CuS/rGO-CP memiliki konduktivitas elektronik yang baik melalui aktivitas elektrokatalitik terhadap reaksi oksidasi senyawa hidrazina, sebagai akibat efek sinergi dari modifikasi GO dengan EDTA. Selain itu, modifikasi GO-EDTA juga diketahui membantu mengurangi kelebihan potensial dari CuS, dimana sensor yang ideal memiliki potensial mendekati 0 V (Madhu et al. 2015). Selain itu, hasil analisa respon CV lebih lanjut terhadap elektroda CuS/rGO-CP menunjukkan bahwa proses pendeteksian analit menggunakan elektroda ini merupakan proses yang dikontrol oleh difusi permukaan material.

Pengujian interferensi material elektroda terhadap zat-zat pengotor kation dan anion ditunjukkan pada Gambar 4. Dengan menggunakan metoda amperometri didapatkan hasil bahwa elektroda CuS/rGO-CP tidak terganggu dengan adanya zat pengotor kation dan anion yang ditambahkan sebagai interferensi. Hal ini dapat dilihat dari tidak terdapat lonjakan yang signifikan dari kepadatan arus yang dihasilkan.

Dari hasil uji kestabilan ditunjukkan bahwa elektroda CuS/rGO-CP memiliki stabilitas yang baik dengan 5,5% standar

Gambar 4. Respon Amperometri CuS/rGO-CP pada penambahan Hydrazina 1 mM di setiap 50 detik dan 10 mM setiap interferensi pada -0,03 V.

deviasi setelah disimpan selama 3 hari dalam temperatur ruang ($n=3$). Pada hasil uji produksi ulang juga ditunjukkan hasil yang baik dengan 1,8% standar deviasi relatif ($n=3$). Hasil penelitian ini dapat disandingkan dengan hasil penelitian peneliti lain yang menggunakan CuS/rGO/GCE, dimana didapatkan standar deviasi relative sebesar 6,19% ($n=6$) untuk hasil uji produksi ulang, dengan kestabilan sensor 94% selama masa simpan satu bulan pada temperatur ruang (Yang, Li, and Wu 2014).

KESIMPULAN

Elektroda CuS/rGO-CP memiliki kestabilan yang baik terhadap interferensi seperti K^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ dan Cl^- , dengan standar deviasi sebesar 5,5%. Hasil uji reproducibility menunjukkan bahwa elektroda CuS/rGO-CP memiliki hasil yang baik dengan 1,8% standar deviasi relatif. Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa material elektroda CuS/rGO-CP memiliki potensi yang baik sebagai material sensor senyawa Hidrazina.

SARAN

Pengujian kemampuan elektroda CuS/rGO-CP dapat diteruskan untuk mengetahui seberapa besar rentang sensitivitas deteksinya.

DAFTAR PUSTAKA

- Avanes, Armen, Mohammad Hasanzadeh-Karamjavan, and Golnaz Shokri-Jarcheloo. 2019. "Electrocatalytic Oxidation and Amperometric Determination of Hydrazine Using a Carbon Paste Electrode Modified with β -Nickel Hydroxide Nanoplatelets." *Microchimica Acta* 186 (7): 441. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3555-x>.
- Barth, Andreas. 2007. "Infrared Spectroscopy of Proteins." *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* 1767 (9): 1073–1101. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2007.06.004>.
- Kavitha, Thangavelu, Syed Izhar Haider Abdi, and Soo-Young Park. 2013. "PH-Sensitive Nanocargo Based on Smart Polymer Functionalized Graphene Oxide for Site-Specific Drug Delivery." *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (14): 5176. <https://doi.org/10.1039/c3cp00008g>.
- Kharismadewi, Dian, Yuvaraj Haldorai, Van Hoa Nguyen, Dirk Tuma, and Jae-Jin Shim. 2016. "Synthesis of Graphene Oxide-Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) Composite by Dispersion Polymerization in Supercritical CO₂: Adsorption Behavior for the Removal of Organic Dye." *Composite Interfaces* 23 (7): 719–39. <https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1169707>.
- Kim, Hee-Je, Lee Myung-Sik, Chandu V. V. M. Gopi, M. Venkata-Haritha, S. Srinivasa Rao, and Soo-Kyoung Kim. 2015. "Cost-Effective and Morphology Controllable PVP Based Highly Efficient CuS Counter Electrodes for High-Efficiency Quantum Dot-Sensitized Solar Cells." *Dalton Transactions* 44 (25): 11340–51. <https://doi.org/10.1039/C5DT01412C>.
- Kosyakov, D. S., A. S. Amosov, N. V. Ul'yanovskii, A. V. Ladesov, Yu. G. Khabarov, and O. A. Shpigun. 2017. "Spectrophotometric Determination of Hydrazine, Methylhydrazine, and 1,1-Dimethylhydrazine with Preliminary Derivatization by 5-Nitro-2-Furaldehyde." *Journal of Analytical Chemistry* 72 (2): 171–77. <https://doi.org/10.1134/S106193481702006X>.
- Lee, Kyungjae, Yong Kyoung Yoo, Myung Sic Chae, Kyo Seon Hwang, Junwoo Lee, Hyungsuk Kim, Don Hur, and Jeong Hoon Lee. 2019. "Highly Selective Reduced Graphene Oxide (RGO) Sensor Based on a Peptide Aptamer Receptor for Detecting Explosives." *Scientific Reports* 9 (1): 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45936-z>.
- Liu, Yanzhen, Yongfeng Li, Yonggang Yang, Yuefang Wen, and Maozhang Wang. 2011. "Reduction of Graphene Oxide by Thiourea." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11 (11): 10082–86. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4985>.
- Lu, Yang, Xianming Liu, Weixiao Wang, Jinbing Cheng, Hailong Yan, Chengchun Tang, Jang Kyo Kim, and Yongsong Luo. 2015. "Hierarchical, Porous CuS Microspheres Integrated with Carbon Nanotubes for High-Performance Supercapacitors." *Scientific Reports* 5 (October): 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep16584>.
- Madhu, Rajesh, Bose Dinesh, Shen-Ming

- Chen, Ramiah Saraswathi, and Veerappan Mani. 2015. "An Electrochemical Synthesis Strategy for Composite Based ZnO Microspheres–Au Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide for the Sensitive Detection of Hydrazine in Water Samples." *RSC Advances* 5 (67): 54379–86. <https://doi.org/10.1039/C5RA05612H>.
- Mayorov, Alexander S., Roman V. Gorbachev, Sergey V. Morozov, Liam Britnell, Rashid Jalil, Leonid A. Ponomarenko, Peter Blake, et al. 2011. "Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature." *Nano Letters* 11 (6): 2396–99. <https://doi.org/10.1021/nl200758b>.
- McAdam, Kevin, Harriet Kimpton, Sofia Essen, Peter Davis, Carl Vas, Christopher Wright, Andrew Porter, and Brad Rodu. 2015. "Analysis of Hydrazine in Smokeless Tobacco Products by Gas Chromatography-Mass Spectrometry." *Chemistry Central Journal* 9 (1): 1–12. <https://doi.org/10.1186/s13065-015-0089-0>.
- Nia, P.M, Pei Meng Woi, and Yatimah Alias. 2017. "Facile One-Step Electrochemical Deposition of Copper Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide as Nonenzymatic Hydrogen Peroxide Sensor." *Applied Surface Science* 413 (August): 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.043>.
- Park, Jungsoon, Hee Chul Eun, Seonbyeong Kim, Changhyun Roh, and So Jin Park. 2019. "Colorimetric Method for Detection of Hydrazine Decomposition in Chemical Decontamination Process." *Energies* 12 (20). <https://doi.org/10.3390/en12203967>.
- Peng, Hui, Guofu Ma, Jingjing Mu, Kanjun Sun, and Ziqiang Lei. 2014. "Controllable Synthesis of CuS with Hierarchical Structures via a Surfactant-Free Method for High-Performance Supercapacitors." *Materials Letters* 122 (May): 25–28. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.173>.
- Raoof, Jahan Bakhsh, Reza Ojani, and Ziya Mohammadpour. 2010. "Electrocatalytic Oxidation and Voltammetric Determination of Hydrazine by 1,1'-Ferrocenedicarboxylic Acid at Glassy Carbon Electrode." *International Journal of Electrochemical Science* 5 (2): 177–88.
- Saranya, Murugan, Rajendran Ramachandran, Pratap Kollu, Soon Kwan Jeong, and Andrews Nirmala Grace. 2015. "A Template-Free Facile Approach for the Synthesis of CuS–RGO Nanocomposites towards Enhanced Photocatalytic Reduction of Organic Contaminants and Textile Effluents." *RSC Advances* 5 (21): 15831–40. <https://doi.org/10.1039/C4RA09029B>.
- Shi, Jingjing, Xiaoyan Zhou, Ya Liu, Qingmei Su, Jun Zhang, and Gaohui Du. 2014. "Sonochemical Synthesis of CuS/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Enhanced Absorption and Photocatalytic Performance." *Materials Letters* 126 (July): 220–23. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.051>.
- Smolenkov, A. D. 2012. "Chromatographic Methods of Determining Hydrazine and Its Polar Derivatives." *Review Journal of Chemistry* 2 (4): 329–54. <https://doi.org/10.1134/s2079978012040048>.
- Smolenkov, A. D., I. A. Rodin, and O. A. Shpigun. 2012. "Spectrophotometric and Fluorometric Methods for the Determination of Hydrazine and Its Methylated Analogues." *Journal of Analytical Chemistry* 67 (2): 98–113. <https://doi.org/10.1134/S1061934812020116>.

- Srinidhi, G., S. Sudalaimani, K. Giribabu, S.J. Sardhar Basha, and C. Suresh. 2020. "Amperometric Determination of Hydrazine Using a CuS-Ordered Mesoporous Carbon Electrode." *Microchimica Acta* 187 (6): 359. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04325-4>.
- Sun, Shaodong, Pengju Li, Shuhua Liang, and Zhimao Yang. 2017. "Diversified Copper Sulfide (Cu_{2-x}S) Micro-/Nanostructures: A Comprehensive Review on Synthesis, Modifications and Applications." *Nanoscale* 9 (32): 11357–404. <https://doi.org/10.1039/C7NR03828C>.
- Thongtem, Titipun, Anukorn Phuruangrat, and Somchai Thongtem. 2009. "Formation of CuS with Flower-like, Hollow Spherical, and Tubular Structures Using the Solvothermal-Microwave Process." *Current Applied Physics* 9 (1): 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.01.011>.
- US-EPA. 2000. "Hydrazine Hazard Summary." *Chemical Safety Alert*. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/hydrazine.pdf>.
- Yang, Yu Jun, Weikun Li, and Xiaoman Wu. 2014. "Copper Sulfide/reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Detection of Hydrazine and Hydrogen Peroxide at Low Potential in Neutral Medium." *Electrochimica Acta* 123 (March): 260–67. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.046>.
- Zhang, Yu-Qiao, Bo-Ping Zhang, Zhen-Hua Ge, Li-Feng Zhu, and Yan Li. 2014. "Preparation by Solvothermal Synthesis, Growth Mechanism, and Photocatalytic Performance of CuS Nanopowders." *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014 (14): 2368–75. <https://doi.org/10.1002/ejic.201400098>.