



Biến tính bề mặt vật liệu graphite bởi màng phân tử dibenzyl viologen bằng phương pháp điện hóa  
 Dibenzyl viologen adlayer functionalized graphitic surfaces using electrochemical approach

Phan Thanh Hải\*, Trần Thị Ngọc Lệ, Trương Thị Cẩm Mai, Huỳnh Thị Minh Thành, Huỳnh Thị Miền Trung\*

Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, TP. Quy Nhơn, Việt Nam

\*Email: [huynhthimientrung@qnu.edu.vn](mailto:huynhthimientrung@qnu.edu.vn), [phanthanhhai@qnu.edu.vn](mailto:phanthanhhai@qnu.edu.vn)

ARTICLE INFO

Received: 15/3/2021

Accepted: 15/6/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Dibenzyl viologen, HOPG, electrochemical deposition, physisorbed adlayer

ABSTRACT

In this contribution, the electrochemical deposition method is used to synthesize uncharged dibenzyl viologen (DBV<sup>0</sup>) film on HOPG surface. Electrochemical property and surface structure of the molecular adlayer are characterized by employing a combination of cyclic voltammetry (CV) and scanning electron microscope (SEM). Consequently, the DBV<sup>0</sup> molecules generated from the reduction of the corresponding DBV<sup>2+</sup> molecules at the solid/liquid interface by applying suitable electrochemical potentials are able to physisorb and form a physisorbed adlayer on HOPG. The existence of the DBV<sup>0</sup> adlayer on HOPG surface is also confirmed by its blocking effect with respect to the electron transfer at the interface of electroactive [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> molecules.

Giới thiệu chung

Graphene là vật liệu hai chiều của carbon, sở hữu tính chất nhiệt, điện, quang và cơ vượt trội so với các vật liệu tiên tiến khác [1, 2]. Tuy nhiên, graphene không có vùng cấm năng lượng và khả năng hòa tan thấp trong các dung môi đã làm hạn chế khả năng ứng dụng của nó trong các lĩnh vực công nghệ cao [3]. Biến tính bề mặt graphene bằng các màng phân tử hữu cơ được cho là một trong những phương pháp hữu hiệu để khắc phục các hạn chế này [4-9].

Họ phân tử viologen (V) được biết đến là những chất hữu cơ có tính oxi hóa khử mạnh, dạng khử của chúng (V<sup>0</sup>) có khả năng nhường electron cao [1, 2, 4]. Một số công bố gần đây cho thấy dạng khử của dibenzyl viologen (DBV<sup>0</sup>) là một vật liệu pha tạp loại n (n-

dopant) đối với các vật liệu carbon có cấu trúc nano như carbon ống [10, 11] graphene [12, 13] cũng như các vật liệu hai chiều khác như MoS<sub>2</sub> [14, 15]. Tuy nhiên, phương pháp hóa học được sử dụng để tổng hợp các hệ vật liệu pha tạp trong các công bố này khá phức tạp, tiêu tốn nhiều thời gian [15].

Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu màng phân tử DBV<sup>0</sup> trên bề mặt vật liệu HOPG (mô hình lý tưởng để nghiên cứu thay thế cho graphene) sử dụng phương pháp lắng đọng điện hóa thông qua phép đo dòng – thời gian CA. Điểm mấu chốt của phương pháp là điện cực làm việc được áp điện thế phù hợp, giúp các dication DBV<sup>2+</sup> tham gia phản ứng khử tại bề mặt tạo thành các phân tử trung tính DBV<sup>0</sup> hấp phụ vật lý lên bề mặt HOPG tạo hệ vật liệu pha tạp loại n DBV<sup>0</sup>/HOPG. Ưu

điểm của phương pháp là đơn giản và mức độ biến tính có thể được kiểm soát bằng cách thay đổi điện thế áp vào điện cực làm việc (HOPG). Tính chất điện hóa và cấu trúc bề mặt của vật liệu màng được khảo sát bằng các phương pháp thế quét vòng tuần hoàn (CV) và hiển vi điện tử quét (SEM).

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất

Các nguyên liệu và hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này gồm: KCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck, Đức); DBV, (97%, Sigma-Aldrich); nước siêu sạch (Milli-Q water, điện trở suất > 18 MΩ.cm, TOC < 4 ppb) được sử dụng để chuẩn bị các dung dịch điện phân; khí N<sub>2</sub> (độ tinh khiết 99%) dùng để sấy khô màng. Đơn tinh thể HOPG (loại ZYB) được chế tác bởi công ty Advanced Ceramics Inc., Cleveland, USA. Trước khi tiến hành thí nghiệm, bề mặt HOPG được làm sạch bằng phương pháp bóc tách sử dụng băng keo.

### Phương pháp chế tạo màng

Vật liệu màng DBV<sup>0</sup>/HOPG được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng điện hóa từ pha dung dịch của các dication DBV<sup>2+</sup> tương ứng thông qua phép đo dòng – thời gian CA tại thế phân cực: E = -1,1 V vs Ag/AgCl; thời gian phân cực: t = 600 s. Hệ vật liệu sau khi chế tạo được rửa bằng nước milli-Q và sau đó được sấy khô bằng khí N<sub>2</sub>.

### Phương pháp thực nghiệm

Các phép đo quét thế vòng tuần hoàn, phương pháp đo dòng – thời gian được thực hiện trên thiết bị Potentiostat DY2300 với hệ bình đo điện hóa 3 điện cực (điện cực làm việc HOPG có diện tích bề mặt là 38,5 mm<sup>2</sup>, điện cực so sánh Ag/AgCl (C<sub>KCl</sub> = 3 M) (Metrohm) và điện cực đối Pt. Cấu trúc bề mặt của vật liệu được thực hiện với hệ hiển vi điện tử quét Hitachi S4800.

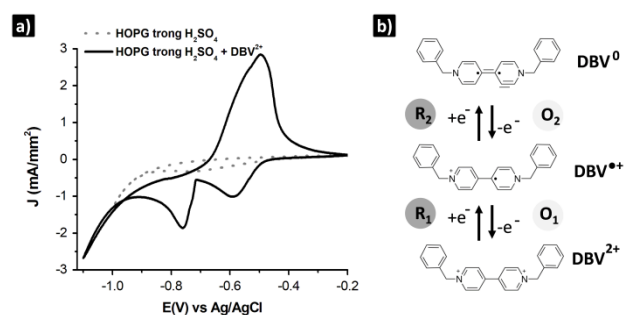
## Kết quả và thảo luận

### Tính chất điện hóa của HOPG trong dung dịch DBV<sup>2+</sup>

Tính chất điện hóa của phân tử viologen được xác định thông qua phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV). Hình 1a mô tả hình ảnh CV của HOPG trong dung dịch đậm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mM (CV đường nét đứt) DBV<sup>2+</sup> 1 mM + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mM (CV đường nét liền).

Kết quả cho thấy, CV của HOPG trong dung dịch đậm không có bất kỳ pic đặc trưng nào ở vùng thế khảo sát. Trong khi đó, CV của HOPG trong dung dịch chứa các dication DBV<sup>2+</sup> có 2 cặp pic oxy hóa khử thuận nghịch tương ứng với hai quá trình oxy hóa khử. Quá trình khử đầu tiên tạo thành các monocation gốc DBV<sup>•+</sup> (DBV<sup>2+</sup> + e → DBV<sup>•+</sup>) tại E<sub>1</sub> = -0,57 V vs Ag/AgCl. Các monocation gốc này tiếp tục tham gia phản ứng khử thứ hai tạo thành phân tử trung tính DBV<sup>0</sup> (DBV<sup>•+</sup> + e → DBV<sup>0</sup>) ở E<sub>2</sub> = -0,74 V vs Ag/AgCl. Các pic oxy hóa ghi nhận ở E<sub>1</sub>' = -0,53 V và E<sub>2</sub>' = -0,47 V ứng với quá trình oxy hóa của các phân tử trung tính thành monocation gốc (DBV<sup>0</sup> - e → DBV<sup>•+</sup>) và monocation gốc thành dication (DBV<sup>•+</sup> - e → DBV<sup>2+</sup>). Quá trình oxy hóa khử của chúng được mô tả trong Hình 1b.

Như vậy, các phân tử DBV<sup>0</sup> tạo thành tại bề mặt phân cách rắn/lỏng ở vùng thế âm hơn E<sub>2</sub> = -0,74 V. Nói cách khác, để có thể tổng hợp vật liệu màng DBV<sup>0</sup> trên nền HOPG (kí hiệu là DBV<sup>0</sup>/HOPG) thì điện thế áp vào điện cực làm việc phải có giá trị âm hơn -0,74 V.



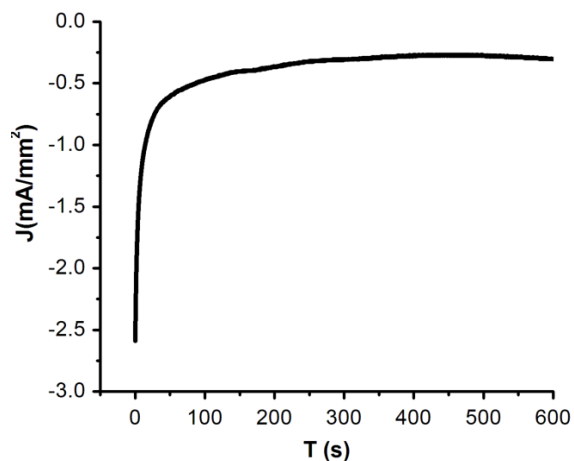
Hình 1: (a) CV của HOPG trong dung dịch đậm và trong dung dịch đậm chứa phân tử DBV<sup>2+</sup>, (b) Quá trình oxy hóa khử của phân tử DBV

### Tổng hợp hệ vật liệu DBV<sup>0</sup>/HOPG

Phương pháp đo dòng điện theo thời gian CA được sử dụng để lắng đọng điện hóa các phân tử DBV<sup>0</sup> trên bề mặt HOPG với thế phân cực E = -1,1 V vs Ag/AgCl và thời gian phân cực là t = 600 s. Vì các phân tử DBV<sup>2+</sup> và DBV<sup>•+</sup> tan tốt trong nước, nhưng các phân tử DBV<sup>0</sup> không tan trong nước [15] nên hệ vật liệu màng DBV<sup>0</sup>/HOPG tạo thành được rửa bằng nước milli-Q nhằm loại bỏ các phân tử DBV<sup>2+</sup> và DBV<sup>•+</sup> bám trên bề mặt. Kết quả khảo sát sự thay đổi của cường độ dòng theo thời gian của quá trình khử DBV<sup>2+</sup> + 2e → DBV<sup>0</sup> được mô tả trong Hình 2.

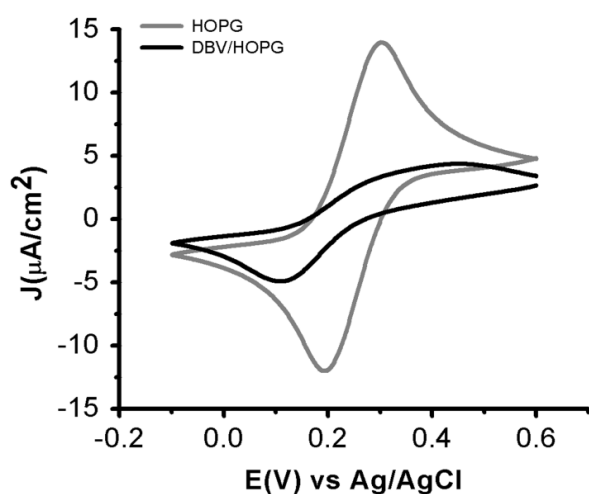
Mật độ dòng thay đổi mạnh trong khoảng 60 s đầu tiên. Điều này chứng tỏ quá trình trao đổi điện tích giữa bề mặt điện cực HOPG và các phân tử DBV<sup>2+</sup> chủ yếu xảy ra trong khoảng thời gian này. Trong khoảng thời gian còn lại của quá trình lắng đọng, cường độ

dòng gần như không thay đổi chứng tỏ quá trình trao đổi điện tích giữa HOPG và các cation  $DBV^{2+}$  giảm mạnh và gần như bão hòa về tốc độ. Điều này có thể được giải thích là do sự có mặt của màng  $DBV^0$  vừa mới tạo thành làm cản trở quá trình trao đổi electron tiếp theo giữa HOPG và các dication  $DBV^{2+}$ .



Hình 2: Quá trình thay đổi cường độ dòng điện theo thời gian trong quá trình tổng hợp vật liệu  $DBV^0/HOPG$  bằng phương pháp CA

#### Tính chất điện hóa của hệ màng



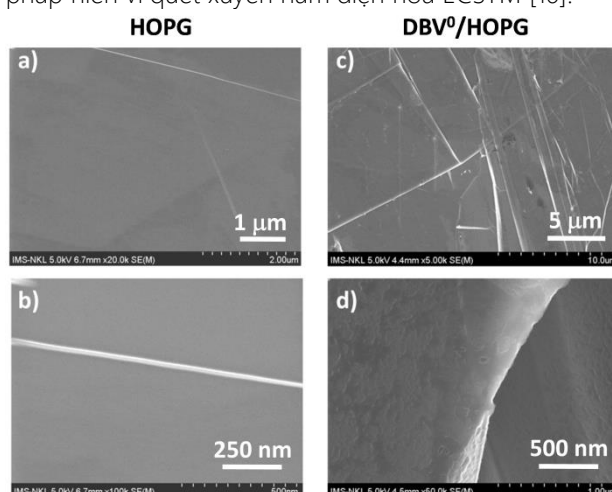
Hình 3: So sánh khả năng trao đổi electron của  $[Fe(CN)_6]^{2-}$  tại bề mặt vật liệu HOPG và  $DBV^0/HOPG$ ; tốc độ quét  $dE/dt = 50 \text{ mV/s}$

Để tiếp tục kiểm chứng sự tồn tại của màng  $BDV^0/HOPG$ , chúng tôi khảo sát khả năng ngăn cản quá trình trao đổi electron của hệ màng này đối với quá trình oxi hóa khử của các ion  $[Fe(CN)_6]^{2+}$  tại bề mặt thông qua phép đo CV của vật liệu  $DBV^0/HOPG$  trong dung dịch  $K_4Fe(CN)_6$  1 mM +  $Na_2SO_4$  0.2 M (Hình 3). Đối với điện cực HOPG, cặp pic oxi hóa khử được ghi nhận tại  $E_R = +0,16 \text{ V}$  và  $E_O = +0,24 \text{ V}$  vs Ag/AgCl với mật độ dòng khoảng  $13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (CV màu

xám). Tuy nhiên, đối với điện cực  $DBV^0/HOPG$  thì cường độ cặp pic oxi hóa khử giảm mạnh với mật độ dòng chỉ khoảng  $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (CV màu đen). Điều này chứng tỏ bề mặt HOPG đã được phủ bởi màng của các phân tử  $DBV^0$  có khả năng ngăn cản quá trình trao đổi electron của các ion  $[Fe(CN)_6]^{2+}$ .

#### Cấu trúc bề mặt của hệ vật liệu $DBV^0/HOPG$

Cấu trúc bề mặt của vật liệu màng được khảo sát bằng phương pháp SEM (Hình 4). Kết quả SEM cho thấy, trong khi vật liệu HOPG có cấu trúc bề mặt tương đối phẳng (Hình 4a,b) thì vật liệu  $DBV^0/HOPG$  mấp mô hơn (Hình 4c,d) do sự có mặt của màng  $DBV^0$ . Ngoài ra, bề mặt vật liệu có chứa nhiều biên giới hạn (domain boundaries). Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu trước đây của chúng tôi về quá trình tự sắp xếp của  $DBV^0$  (các phân tử  $DBV^0$  hấp phụ vật lý theo cấu trúc xác định trên bề mặt HOPG) bằng phương pháp hiển vi quét xuyên hầm điện hóa ECSTM [16].



Hình 4: Hình ảnh SEM so sánh cấu trúc bề mặt của vật liệu HOPG và  $DBV^0/HOPG$

#### Kết luận

Các phân tử dication  $DBV^{2+}$  tham gia phản ứng khử tạo thành phân tử trung tính  $DBV^0$  hấp phụ vật lý trên bề mặt HOPG tạo hệ màng  $DBV^0/HOPG$  trong khoảng 60 s ở thế phân cực  $E = -1,1 \text{ V}$  vs Ag/AgCl. Vật liệu màng có khả năng cản trở quá trình trao đổi electron của cation  $[Fe(CN)_6]^{2+}$ . Kết quả đạt được mở ra hướng nghiên cứu mới liên quan đến vấn đề pha tạp graphene và các vật liệu hai chiều khác bởi màng phân tử hữu cơ bằng phương pháp điện hóa.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (Nafosted) trong đề tài mã số 104.05-2019.52.

### Tài liệu tham khảo

1. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
2. W. Cai, A.L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi, R.S. Ruoff, *Nano Letters* 10 (2010) 1645-1651. <https://doi.org/10.1021/nl9041966>
3. P. Avouris, *Nano Letters* 10 (2010) 4285-4294. <https://doi.org/10.1021/nl102824h>
4. C.N.R. Rao, A.K. Sood, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angewandte Chemie International Edition* 48 (2009) 7752-7777. <https://doi.org/10.1002/anie.200901678>
5. J. Park, M. Yan, *Accounts of Chemical Research* 46 (2013) 181-189. <https://doi.org/10.1021/ar300172h>
6. R. Phillipson, C.J. Lockhart de la Rosa, J. Teyssandier, P. Walke, D. Waghray, Y. Fujita, J. Adisoejoso, K.S. Mali, I. Asselberghs, C. Huyghebaert, H. Uji-i, S. De Gendt, S. De Feyter, *Nanoscale* 8 (2016) 20017-20026. <https://doi.org/10.1039/C6NR07912A>
7. J.E. Johns, M.C. Hersam, *Accounts of Chemical Research* 46 (2013) 77-86. <https://doi.org/10.1021/ar300143e>
8. A. Ciesielski, P. Samori, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 28 (2016) 6030-6051. <https://doi.org/10.1002/adma.201505371>
9. K.S. Mali, J. Greenwood, J. Adisoejoso, R. Phillipson, S. De Feyter, *Nanoscale* 7 (2015) 1566-1585. <https://doi.org/10.1039/C4NR06470D>
10. A. Kongkanand, P.V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 9012-9015. <https://doi.org/10.1021/jp0726541>
11. S.M. Kim, J.H. Jang, K.K. Kim, H.K. Park, J.J. Bae, W.J. Yu, I.H. Lee, G. Kim, D.D. Loc, U.J. Kim, E.-H. Lee, H.-J. Shin, J.-Y. Choi, Y.H. Lee, *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 327-331. <https://doi.org/10.1021/ja807480g>
12. H.K. Jeong, K.-j. Kim, S.M. Kim, Y.H. Lee, *Chemical Physics Letters* 498 (2010) 168-171. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.08.065>
13. M.-S. Ekrami-Kakhki, N. Farzaneh, S. Abbasi, H. Beitollahi, S.A. Ekrami-Kakhki, *Electronic Materials Letters* 14 (2018) 616-628. <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0071-9>
14. K. Matsuyama, A. Fukui, K. Miura, H. Ichimiya, Y. Aoki, Y. Yamada, A. Ashida, T. Yoshimura, N. Fujimura, D. Kiriya, *ChemistryOpen* 8 (2019) 908-914. <https://doi.org/10.1002/open.201900169>
15. D. Kiriya, M. Tosun, P. Zhao, J.S. Kang, A. Javey, *Journal of the American Chemical Society* 136 (2014) 7853-7856. <https://doi.org/10.1021/ja5033327>
16. T.M.T. Huynh, T.H. Phan, O. Ivasenko, S.F.L. Mertens, S. De Feyter, *Nanoscale*, 9 (2017) 362-368. <https://doi.org/10.1039/C6NR07519C>