



## Nghiên cứu tính chất điện hóa, cấu trúc và khả năng xúc tác khử điện hóa oxygen của vật liệu Fe-Porphyrin trên bề mặt HOPG

### Study on the electrochemical, structural and oxygen electrocatalytic behaviors of Fe-Porphyrin material deposited on HOPG surface

Huỳnh Thị Miền Trung<sup>1,\*</sup>, Phan Thanh Hải<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Hồng Phương<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

<sup>2</sup> Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội, 01 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

\*Email: [huynhthimienTrung@qnu.edu.vn](mailto:huynhthimienTrung@qnu.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 06/02/2024

Accepted: 15/4/2024

Published: 30/6/2024

#### Keywords:

Fe-Porphyrin, thin film, electrocatalyst, ORR, AFM, EC-STM

#### ABSTRACT

This paper describes an efficient approach to fabricate Fe-Porphyrin thin film deposited on highly oriented pyrolytic graphite substrate (HOPG/FePP) via the dip-coating method serving as a novel electrocatalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in acidic medium. The electrochemical, morphological behaviors and surface structure at the molecular level of the HOPG/FePP as well as its catalytic activities were characterized upon employing a state-of-the-art toolbox including cyclic voltammetry (CV), atomic force microscopy (AFM), electrochemical scanning tunneling microscopy (EC-STM) and linear sweep voltammetry (LSV). Consequently, the HOPG/ FePP thin film exhibited a significantly enhanced catalytic activity for ORR under applied experimental conditions.

## 1. Giới thiệu chung

Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu màng mỏng Fe-Porphyrin trên nền graphite nhiệt phân định hướng cao (ký hiệu là HOPG/FePP) bằng phương pháp nhúng phủ (dip coating) từ pha dung dịch chứa phân tử FePP nhằm định hướng ứng dụng làm chất xúc tác đối với quá trình khử điện hóa oxygen ( $O_2$ ) trong môi trường acid. Tính chất điện hóa, hình thái và cấu trúc bề mặt ở cấp độ phân tử cũng như khả năng xúc tác của vật liệu HOPG/ FePP được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV), hiển vi lực nguyên tử (AFM), hiển vi lượng tử xuyên hầm điện hóa (EC-STM) và quét thế tuyến tính (LSV). Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu màng mỏng HOPG/FePP thể hiện khả năng xúc

tác cao đối với quá trình khử oxygen trong môi trường acid.

Việc sử dụng than đá và các nguồn năng lượng hóa thạch như dầu mỏ, khí đốt trong công nghiệp và cuộc sống đã và đang tạo ra một lượng lớn khí  $CO_2$  gây ảnh hưởng tiêu cực đối với môi trường [1]. Mặt khác, với quy mô sử dụng ngày càng lớn, các nguồn năng lượng không tái tạo này ngày càng hạn chế. Vì vậy, tìm kiếm các nguồn năng lượng mới nhằm duy trì nguồn năng lượng bền vững và thân thiện với môi trường, giảm thiểu biến đổi khí hậu là vấn đề mang tính thời sự hiện nay [2, 3]. Các nguồn năng lượng tái tạo được sử dụng phổ biến như năng lượng gió, năng lượng mặt trời, năng lượng sinh khối, pin nhiên liệu,...[4-8], tuy nhiên hiệu suất chuyển đổi năng lượng vẫn còn thấp. Do đó, việc nghiên cứu và ứng dụng các vật liệu có hiệu suất

xúc tác cao nhằm tăng hiệu quả chuyển đổi, lưu trữ năng lượng là quan trọng và cần thiết. Một trong những giải pháp tối ưu để sản xuất năng lượng sạch là pin nhiên liệu. Ưu điểm nổi bật của phương pháp này là hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao và hầu như không gây ô nhiễm môi trường do sản phẩm của quá trình chuyển đổi này là điện và nước [9]. Pin nhiên liệu sử dụng nguyên liệu đầu vào là hydrogen và oxygen. Khi pin hoạt động, oxy bị khử tại cathode tạo thành nước:  $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$  [9].

Platinum (Pt) được xem là chất xúc tác hiệu quả nhất cho quá trình khử oxygen [10, 11]. Tuy nhiên, Pt là kim loại quý, giá thành cao nên ảnh hưởng tới việc mở rộng phạm vi áp dụng ở quy mô công nghiệp. Đã có nhiều nghiên cứu vật liệu xúc tác nhằm thay thế Pt. Vật liệu màng phân tử hữu cơ được chú ý đặc biệt vì chúng có những đặc trưng nổi bật như kích thước siêu mỏng (một lớp phân tử), hiệu quả xúc tác cao, giảm chi phí chế tạo, thân thiện với môi trường, ... [12-15]. Trong đó, vật liệu màng mỏng được tổng hợp từ họ phân tử porphyrin được mong đợi là có thể ứng dụng vào thiết bị pin nhiên liệu kích thước nano mô phỏng theo sự tồn tại của chúng trong tự nhiên [16, 17]. Đặc biệt, porphyrin trong chất diệp lục của lá cây tồn tại dưới dạng màng mỏng và đóng vai trò chính cho sự hấp thụ photon ánh sáng trong quá trình quang hợp của cây xanh [18-21]. Tuy nhiên, đến thời điểm hiện tại, chưa có nhiều công trình nghiên cứu về khả năng xúc tác khử oxygen của các màng porphyrin [22, 23].

Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp và khảo sát hoạt tính xúc tác khử điện hóa oxygen của vật liệu màng phân tử iron(III) meso-tetraphenylporphine chloride (ký hiệu là: FePP). Kết quả cho thấy, các phân tử FePP trong màng mỏng tổng hợp từ phương pháp nhúng phủ tự sắp xếp và chồng lên nhau và có xu hướng kết tụ thành đám (clusters) trên bề mặt điện cực HOPG. Sự tồn tại này làm tăng đáng kể diện tích bề mặt điện hóa hiệu dụng của vật liệu HOPG/ FePP, từ đó tăng cường khả năng xúc tác đối với quá trình khử điện hóa  $O_2$ .

## 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

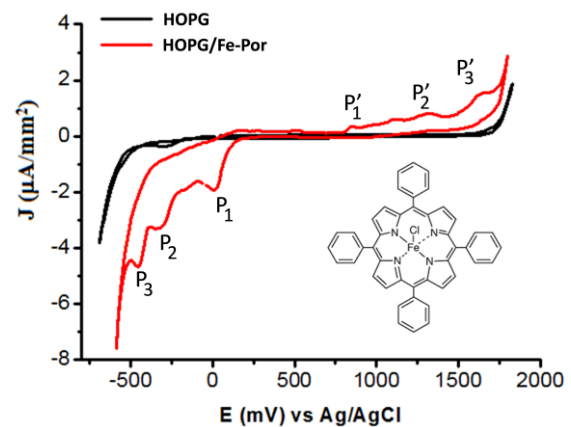
Các hóa chất gồm: iron(III) meso-tetraphenylporphine chloride (Sigma Aldrich), toluene, nước siêu sạch (Milli-Q water, điện trở suất > 18 M $\Omega$ .cm, TOC < 4 ppb); khí  $N_2$  (độ tinh khiết 99%) dùng để loại bỏ khí oxy trong dung dịch điện ly và làm khô bề mặt vật liệu sau khi chế tạo; khí  $O_2$  (độ tinh khiết 99%). Bề mặt đơn tinh thể HOPG (Advanced Ceramics Inc., Cleveland, USA) được làm sạch trước khi tiến hành thí nghiệm bằng cách sử

dụng băng keo để bóc tách các lớp ngoài cùng. Vật liệu HOPG/ FePP được tổng hợp bằng phương pháp nhúng phủ (dip-coating), bề mặt HOPG được tiếp xúc với dung dịch toluene chứa FePP bão hòa, thời gian 30s ở nhiệt độ phòng. Vật liệu sau khi chế tạo được rửa bằng toluene tinh khiết và được sấy khô bằng khí  $N_2$ . Các phép đo CV và LSV được thực hiện trên thiết bị Potentiostat DY2300 với hệ bình đo điện hóa gồm 3 điện cực (điện cực làm việc HOPG, điện cực so sánh Ag/AgCl ( $C_{KCl} = 3$  M) (Metrohm) và điện cực đối Pt. Các phép đo EC-STM được thực hiện trên hệ EC-STM của Đại học Bonn, chế độ dòng không đổi. Các phép đo AFM được thực hiện trên hệ AFM đa năng Nanoscope IV (Veeco/Digital Instruments). Phần mềm WSxM 5.0 được sử dụng để phân tích hình ảnh STM và AFM [24].

## 3. Kết quả và thảo luận

### Tính chất điện hóa của vật liệu HOPG/FePP

Tính chất điện hóa của vật liệu HOPG/ FePP được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV). Hình 1 Mô tả các đường CV của vật liệu HOPG và vật liệu HOPG/FePP trong dung dịch  $H_2SO_4$  5 mM. Cần lưu ý rằng các vật liệu này đóng vai trò là điện cực làm việc trong các phép đo CV.



Hình 1: CV của vật liệu HOPG và HOPG/FePP trong dung dịch  $H_2SO_4$  5 mM. Tốc độ quét 50mV/s

Kết quả cho thấy, CV của HOPG trong dung dịch  $H_2SO_4$  5 mM (màu đen) được giới hạn bởi hai quá trình tương ứng với hai peak đặc trưng, thứ nhất là quá trình khử của  $H^+$  tạo thành hydrogen (hydrogen evolution reaction, viết tắt là HER) ở vùng thế âm, bắt đầu ở -0.35 V và quá trình oxy hóa của  $H_2O$  tạo oxygen (oxygen evolution reaction, viết tắt là OER) ở vùng thế dương, bắt đầu ở 1.6 V. Có thể thấy rằng, vùng thế của lớp điện kép (double layer) trên điện cực <https://doi.org/10.62239/jca.2024.036>

HOPG khá rộng (gần 1.95 V), do đó phù hợp cho việc nghiên cứu các quá trình điện hóa của các phân tử hữu cơ xảy ra tại giao diện rắn/lỏng.

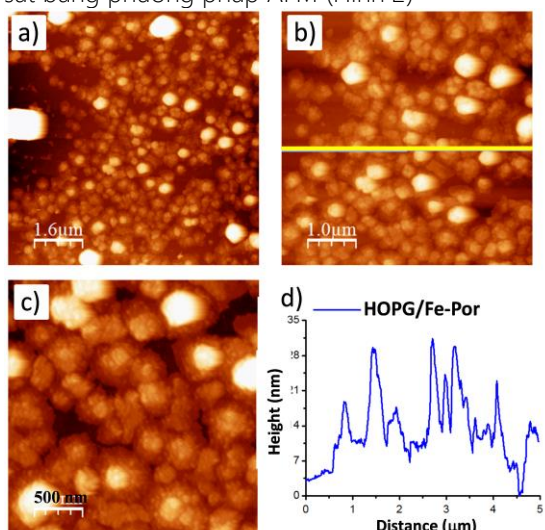
Trong khi đó, ở CV của vật liệu HOPG/FePP (màu đỏ), ngoài các peak liên quan đến quá trình tạo hydrogen và oxygen, còn có sự xuất hiện các cặp peak khử và oxy hóa trong vùng thế khảo sát được ký hiệu lần lượt là P<sub>1</sub> và P<sub>1</sub>', P<sub>2</sub> và P<sub>2</sub>', P<sub>3</sub> và P<sub>3</sub>'. trong đó đỉnh khử P<sub>1</sub> tại E<sub>1</sub> = +0.04 V vs Ag/AgCl tương ứng với quá trình khử từ Fe<sup>III</sup> về Fe<sup>II</sup> theo phương trình:



Các đỉnh khử P<sub>2</sub> (E<sub>2</sub> = -0.26 V) và P<sub>3</sub> (E<sub>3</sub> = -0.48 V) lại được cho là liên quan đến quá trình khử của khung porphyrin [25].

### Hình thái bề mặt và cấu trúc phân tử của vật liệu HOPG/FePP

Hình thái bề mặt của vật liệu HOPG/FePP được khảo sát bằng phương pháp AFM (Hình 2)

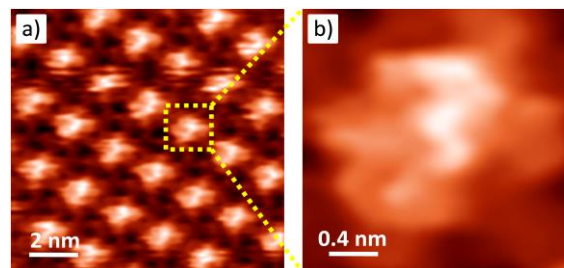


Hình 2: a-c) Hình ảnh AFM mô tả hình thái bề mặt của vật liệu HOPG/FePP, d) Đồ thị mô tả sự thay đổi chiều dày/độ cao của màng FePP trên bề mặt HOPG

Kết quả cho thấy vật liệu FePP tồn tại trên toàn bộ bề mặt HOPG. Các phân tử FePP có xu hướng kết tụ thành các đám phân tử (clusters) với kích thước khoảng 500 ÷ 800 nm (Hình 2a-c) và độ dày trung bình khoảng 18 nm.

Để khảo sát cấu trúc của lớp màng phân tử FePP trên bề mặt HOPG ở độ phân giải thấp hơn, ở cấp độ phân tử, chúng tôi đã sử dụng phương pháp hiển vi xuyên hầm lượng tử (EC-STM). Kết quả thu được cho thấy, các phân tử FePP tự sắp xếp trên bề mặt HOPG theo trật tự xác định. Mỗi khu vực được đánh dấu bằng hình

tròn màu vàng trên hình 3a tương ứng với sự phân bố đám mây electron của một phân tử FePP trên bề mặt HOPG. Đặc biệt, trên ảnh STM, tâm của các đám mây này có độ tương phản màu cao hơn (màu trắng sáng) so với xung quanh. Điều này được giải thích là do sự tồn tại của nguyên tố Fe ở tâm của phân tử FePP [25].



Hình 3: Hình ảnh STM mô tả sự tự sắp xếp ở cấp độ phân tử của FePP trên bề mặt HOPG, thông số phép đo: I<sub>t</sub> = 0.1 nA, V<sub>bias</sub> = -0.6 V.

Kết hợp kết quả AFM và STM có thể thấy rằng, trong quá trình hình thành trên bề mặt HOPG, các phân tử tự sắp xếp theo trật tự xác định, các lớp phân tử xếp chồng lên nhau tạo nên cluster. Sự sắp xếp này làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu HOPG/FePP so với vật liệu HOPG.

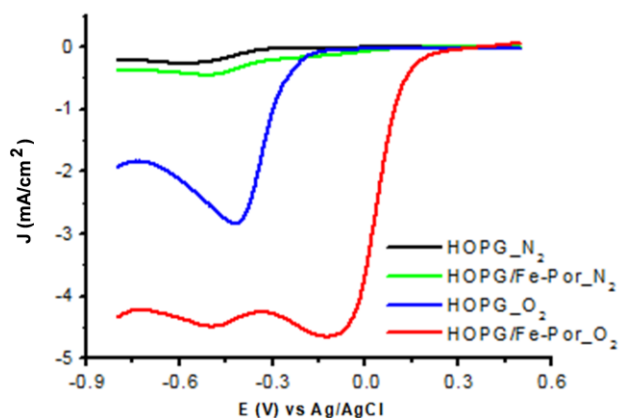
### Khảo sát khả năng xúc tác của vật liệu HOPG/FePP

Khả năng xúc tác của vật liệu HOPG/FePP đối với quá trình khử điện hóa O<sub>2</sub> trong môi trường acid được khảo sát bằng phép đo quét thế tuyến tính (Hình 4). Về nguyên tắc, khi phản ứng hoặc quá trình vật lý, hóa học xảy ra tại bề mặt điện cực vật liệu HOPG/FePP sẽ làm thay đổi điện dung tại bề mặt phân cách rắn - lỏng tức là làm thay đổi mật độ dòng của hệ. Mật độ dòng của hệ càng cao chứng tỏ quá trình bề mặt tương ứng xảy ra càng mạnh.

Trong hình 4, đường màu đen mô tả sự biến đổi mật độ dòng của HOPG trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mM được sục khí N<sub>2</sub> đến bão hòa; các đường còn lại tương ứng với vật liệu HOPG và HOPG/FePP trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mM được sục khí O<sub>2</sub> đến bão hòa.

Kết quả cho thấy, trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sục N<sub>2</sub> đến bão hòa, hai điện cực HOPG và HOPG/FePP không có sự thay đổi đáng kể nào về mật độ dòng khi điện thế được quét từ +0.6 V đến -0.8 V. Trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> được sục khí O<sub>2</sub> đến bão hòa thì mật độ dòng của cả hai điện cực HOPG và HOPG/FePP đều thay đổi đáng kể liên quan đến quá trình khử O<sub>2</sub>. Cụ thể, đối với vật liệu điện cực HOPG, quá trình khử O<sub>2</sub> bắt đầu xảy ra ở -0.1 V và đạt mật độ dòng cao nhất (đỉnh khử) ở điện thế E = -0.4 V. Trong khi đó, đối với vật liệu

điện cực HOPG/FePP thì quá trình khử  $O_2$  bắt đầu xảy ra ở +0.3 V và đạt mật độ dòng cao nhất ở -0.1 V. Như vậy, khả năng xúc tác khử  $O_2$  của vật liệu HOPG/FePP được tăng cường rõ rệt so với HOPG, cụ thể là cường độ dòng khử tăng lên 1.67 lần và đỉnh khử dịch chuyển đáng kể về vùng điện thế dương hơn (0.3 V). Khả năng xúc tác đối với quá trình khử  $O_2$  của vật liệu FePP được cho là do sự tồn tại của kim loại Fe ở tâm phân tử porphyrin [26, 27]. Theo đó, khi tiếp xúc với vật liệu FePP, các phân tử  $O_2$  sẽ tạo phức với Fe, giúp cho quá trình khử  $O_2$  xảy ra nhanh hơn [27].



Hình 4: Đường cong LSV mô tả mật độ dòng theo điện thế đối với quá trình khử điện hóa  $O_2$  của các vật liệu HOPG và HOPG/FePP trong dung dịch  $H_2SO_4$  5 mM

## Kết luận

Vật liệu màng mỏng HOPG/FePP được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhúng phủ có độ dày trung bình khoảng 18 nm. Các phân tử FePP trong màng xếp chồng lên nhau và kết tụ thành clusters có kích thước trung bình 500 ÷ 800 nm. Sự tồn tại của nguyên tố Fe ở tâm của phân tử FePP làm cho vật liệu màng này có khả năng xúc tác cao đối với quá trình khử điện hóa  $O_2$ . Kết quả đạt được cho thấy tiềm năng ứng dụng làm vật liệu điện cực trong pin nhiên liệu của màng mỏng porphyrin chứa nhân kim loại.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ giáo dục và đào tạo trong đề tài mã số B2022-DQN-07. Nhóm nghiên cứu cảm ơn GS.TS. Steven De Feyter đã hỗ trợ một số phép đo.

## Tài liệu tham khảo

1. L.J.R. Nunes, *Environments* 10 (2023) 66. <https://doi.org/10.3390/environments10040066>.

2. M. Kovacicova, *Transportation Research Procedia* 55 (2021) 1090–1097. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2021.07.080>.

3. W. Strielkowski, L. Civiń, E. Tarkhanova, M. Tvaronavičienė, Y. Petrenko, *Energies*, 14 (2021) 8240. <https://doi.org/10.3390/en14248240>.

4. K.R. Kumar, N.K. Chaitanya, N.S. Kumar, *Journal of Cleaner Production*, 282 (2021) 125296. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125296>.

5. K. Obaideen, A.G. Olabi, Y. Al Swailmeen, N. Shehata, M.A. Abdelkareem, A.H. Alami, C. Rodriguez, E.T. Sayed, *Sustainability*, 15 (2023) 1418. <https://doi.org/10.3390/su15021418>.

6. A. Kumar, T. Bhattacharya, S.M. Hasnain, A.K. Nayak, M.S. Hasnain, *Materials Science for Energy Technologies*, 3 (2020) 905–920. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.10.012>.

7. A. Tshikovhi, T.E. Motaung, *Sustainability*, 15 (2023) 12121. <https://doi.org/10.3390/su151612121>.

8. P. Ferreira-Aparicio, J.J. Conde, A.M. Chaparro, *Portable Hydrogen Energy Systems*, Elsevier (2018) 15–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813128-2.00002-4>.

9. J. Garche, L. Jürissen, *The Electrochemical Society Interface*, 24 (2015) 39. <https://doi.org/10.1149/2.F02152if>.

10. S. Tian, B. Wang, W. Gong, Z. He, Q. Xu, W. Chen, Q. Zhang, Y. Zhu, J. Yang, Q. Fu, C. Chen, Y. Bu, L. Gu, X. Sun, H. Zhao, D. Wang, Y. Li, *Nature Communications*, 12 (2021) 3181. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23517-x>.

11. J. Gu, G.-M. Zhang, R. Yao, T. Yu, M.-F. Han, R.-S. Huang, *Catalysts*, 12 (2022) 250. <https://doi.org/10.3390/catal12030250>.

12. Q. Chen, Z. Zhang, R. Zhang, M. Hu, L. Shi, Z. Yao, *Processes*, 11 (2023) 361. DOI: 10.3390/pr11020361.

13. R. Zhang, Z. Zhang, Q. Chen, M. Hu, Z. Yao, *The Global Environmental Engineers*, 9 (2022) 49–59. <https://doi.org/10.15377/2410-3624.2022.09.4>.

14. Z. Liang, H. Guo, G. Zhou, K. Guo, B. Wang, H. Lei, W. Zhang, H. Zheng, U.-P. Apfel, R. Cao, *Angewandte Chemie International Edition*, 60 (2021) 8472–8476. <https://doi.org/10.1002/anie.202016024>.

15. J. Zhang, W.-J. Jiang, S. Niu, H. Zhang, J. Liu, H. Li, G.-F. Huang, L. Jiang, W.-Q. Huang, J.-S. Hu, W. Hu, *Advanced Materials*, 32 (2020) 1906015. <https://doi.org/10.1002/adma.201906015>.

16. Y.-B. Jiang, Z. Sun, *MRS Bulletin*, 44 (2019) 167–171. <https://doi.org/10.1557/mrs.2019.44>.

17. L. Xie, X.-P. Zhang, B. Zhao, P. Li, J. Qi, X. Guo, B. Wang, H. Lei, W. Zhang, U.-P. Apfel, R. Cao, *Angewandte Chemie International Edition*, 60 (2021) 7576–7581. <https://doi.org/10.1002/anie.202015478>.

18. N.U. Day, C.C. Wamser, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 11076–11082. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02628>.

19. L. Jin, S. Lv, Y. Miao, D. Liu, F. Song, *ChemCatChem*, 13 (2021) 140–152. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001179>.

20. J.M. Park, K.-I. Hong, H. Lee, W.-D. Jang, *Accounts of Chemical Research*, 54 (2021) 2249–2260. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00114>. <https://doi.org/10.62239/jca.2024.036>

21. A.R. Sekhar, Y. Chitose, J. Janoš, S.I. Dangoor, A. Ramundo, R. Satchi-Fainaro, P. Slaviček, P. Klán, R. Weinstain, *Nature Communications*, 13 (2022) 3614. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31288-2>.
22. S. Seo, K. Lee, M. Min, Y. Cho, M. Kim, H. Lee, *Nanoscale*, 9 (2017) 3969-3979. <https://doi.org/10.1039/C6NR09428G>.
23. B.-O. Taranu, E. Fagadar-Cosma, *Processes*, 10 (2022) 611. <https://doi.org/10.3390/pr10030611>.
24. I. Horcas, R. Fernández, J. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. Baro, *Review of scientific instruments*, 78 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2432410>.
25. T.H. Phan, K. Wandelt, *The Journal of Chemical Physics*, 142 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4906892>
26. J. Li, Y. Song, G. Zhang, H. Liu, Y. Wang, S. Sun, X. Guo, *Advanced Functional Materials*, 27 (2017) 1604356. <https://doi.org/10.1002/adfm.201604356>.
27. B. Yao, Y. He, S. Wang, H. Sun, X. Liu, *International Journal of Molecular Sciences*, 23 (2022) 6036. <https://doi.org/10.3390/ijms23116036>.