

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU LAI AgTCNQF/CuTCNQF

THE SYNTHESIS AND THE CATALYTIC ACTIVITY OF AgTCNQF/CuTCNQF HYBRID MATERIALS

Trần Đức Mạnh, Trần Văn Tường, Đinh Thị Thương, Nguyễn Thị Yến, Võ Thắng Nguyên

Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng; tdmạnh@ued.udn.vn

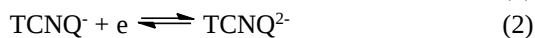
Tóm tắt - Vật liệu lai AgTCNQF/CuTCNQF đã được tổng hợp bằng phương pháp thay thế galvanic bằng cách nhúng miếng đồng có phủ lớp CuTCNQF vào trong dung dịch AgNO₃. Sự thay đổi về cấu trúc và tính chất của vật liệu thu được ở những nồng độ dung dịch AgNO₃ khác nhau đã được nghiên cứu. Các đặc trưng tính chất của vật liệu lai AgTCNQF/CuTCNQF đã được xác định bằng các phương pháp SEM, phổ IR và phổ XRD. Các kết quả đo được cho thấy, AgTCNQF đã được tạo thành trên bề mặt vật liệu CuTCNQF. Không những thế, ở nồng độ AgNO₃ cao, nano Ag cũng có mặt trong cấu trúc vật liệu. Tính chất xúc tác của các vật liệu được nghiên cứu trên hai hệ phản ứng oxi hoá khử [Fe(CN)₆]³⁻ và S₂O₃²⁻; Cr₂O₇²⁻ và C₂H₅OH trong môi trường H₂SO₄ và cho thấy vật liệu này có hoạt tính xúc tác tốt đối với cả hai hệ phản ứng này. Đồng thời, hoạt tính xúc tác tăng khi vật liệu lai được tổng hợp với dung dịch AgNO₃ có nồng độ càng cao.

Từ khóa - TCNQ; AgTCNQ; thay thế galvanic; điện hóa; tính chất xúc tác; AgTCNQF/CuTCNQF

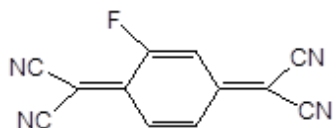
1. Đặt vấn đề

7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) là một chất nhận điện tử được sử dụng để tạo các muối chuyển điện tích hữu cơ có ứng dụng trong các thiết bị điện hoá và quang học. [1, 2, 3, 4]. Đặc biệt, TCNQ được dùng để tổng hợp một số hợp chất hữu cơ dẫn điện bằng cả phương pháp hóa học và phương pháp điện hóa [5].

Trong axetonitrin, TCNQ có thể bị khử lần lượt thành anion TCNQ⁻ và dianion TCNQ²⁻ bằng các tác nhân hoá học hoặc điện hoá theo phương trình dưới đây [1].



Sự tạo thành các hợp chất trao đổi điện tích từ TCNQ và các dẫn xuất của nó có giá trị trong lĩnh vực điện tử. Nhiều hợp chất có tính dẫn điện cao như AgTCNQ hoặc CuTCNQ đã được ứng dụng làm tụ điện điện phân, công tắc điện tử, vật liệu lưu trữ quang học, bóng bán dẫn và xúc tác [2, 3, 4, 5]. Các dẫn xuất thể flo (TCNQF_n) và hợp chất của chúng cũng đã bắt đầu được nghiên cứu trong những năm gần đây. Mặc dù, tính chất bán dẫn của những vật liệu này không đặc biệt như của hợp chất TCNQ, chúng lại có khả năng xúc tác tốt [6, 7, 8]. Do đó, việc nghiên cứu tính chất của TCNQF_n và hợp chất của chúng đang được mở rộng. Một trong những dẫn xuất đó là 2-fluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQF) (Hình 1).



Hình 1. Công thức cấu tạo của TCNQF

TCNQF là dẫn xuất một flo của TCNQ. Sự có mặt của

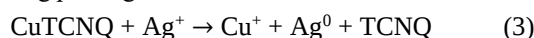
Abstract - AgTCNQF/CuTCNQF hybrid materials are synthesized via galvanic replacement method by immersing the Cu foil covered with a CuTCNQF layer in AgNO₃ solution. The dependence of the structure and property of the material on the concentration of AgNO₃ solution is investigated. The hybrid materials are characterized using SEM, XRD and IR spectroscopy. It is shown that AgTCNQF is formed on the surface of CuTCNQF over the entire range of studied AgNO₃ concentration. In addition, at high concentration of AgNO₃, the formation of Ag nano particles can also be detected. The catalytic behavior of the hybrid materials is examined on two redox reactions, [Fe(CN)₆]³⁻ with S₂O₃²⁻; Cr₂O₇²⁻ with C₂H₅OH in H₂SO₄, showing that their catalytic activity is high on both reactions and is enhanced with the increase of AgNO₃ concentration.

Key words - TCNQ; AgTCNQ; galvanic replacement; electrochemistry; catalytic activity; AgTCNQF/CuTCNQF

một nguyên tử flo trong cấu trúc của TCNQF làm cho nó có ái lực electron mạnh hơn TCNQ (E₁ = 2,85 eV), có nghĩa là TCNQF dễ bị khử để tạo thành monoanion hơn.

Tính chất axit-bazơ và điện hoá của TCNQF đã được nghiên cứu và cho thấy trong dung môi axetonitrin, TCNQF bị khử thành TCNQF⁻ và TCNQF²⁻ tại thế lần lượt là 35 và -502 mV (so với Ag⁺/Ag), dương hơn so với thế khử tương ứng của TCNQ ở -60 và -610 mV (so với Ag⁺/Ag) [8]. Các hợp chất của TCNQF với Cu⁺, Co²⁺, Ni²⁺ đã được tổng hợp bằng phương pháp điện hoá bằng cách khử TCNQF tại thế thích hợp trong dung dịch axetonitrin có chứa ion kim loại tương ứng [9, 10]. Khả năng xúc tác của vật liệu CuTCNQF đối với hệ phản ứng oxi hoá khử giữa ferricyanide với thiosunfat đã được nghiên cứu và cho thấy hằng số tốc độ của phản ứng này là 1,05×10⁻² phút⁻¹. Hằng số vận tốc này chỉ tương đương với hằng số vận tốc của phản ứng khi sử dụng vật liệu xúc tác là CuTCNQ pha II [9].

Hiện nay, các loại vật liệu lai có ứng dụng nhiều trong thực tiễn khi kết hợp được những ưu điểm của những vật liệu đơn chất ban đầu. Chẳng hạn như, vật liệu lai AgTCNQ/CuTCNQ đã được nghiên cứu và tổng hợp trong dung môi nước và axetonitrin [11]. Kết quả cho thấy, cơ chế hình thành vật liệu lai trong hai dung môi là khác nhau. Trong dung môi nước, vật liệu lai được hình thành chủ yếu thông qua cơ chế thay thế galvanic xảy ra khi nhúng CuTCNQ được tổng hợp trên bề mặt lá đồng vào dung dịch Ag⁺ với phản ứng tổng quát được thể hiện trong phương trình 3-4.



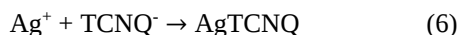
Ngoài ra, các sản phẩm phụ như tinh thể Ag, Cu(OH)₂ cũng được tìm thấy trên bề mặt vật liệu ở những nồng độ Ag⁺ khác nhau. Sự gia tăng lượng tinh thể Ag trên bề mặt

vật liệu ở nồng độ Ag^+ cao làm tăng độ dẫn điện của vật liệu lai thu được.

Tuy nhiên, trong dung môi axetonitrin, cơ chế phản ứng được tìm thấy là cơ chế ăn mòn - kết tinh lại thông qua sự phân li một phần của CuTCNQ trong dung môi axetonitrin thành TCNQ^- (phản ứng 5).



TCNQ^- sau đó sẽ phản ứng với Ag^+ có mặt trong dung dịch để tạo thành AgTCNQ (phản ứng 6).



Trên bề mặt vật liệu, ngoài AgTCNQ và CuTCNQ, không có tạp chất nào khác được tìm thấy. Sự kết hợp của CuTCNQ với hợp chất có độ dẫn điện kém hơn (AgTCNQ) [11] đã làm giảm độ dẫn điện chung của vật liệu lai thu được. Như vậy, thay đổi các điều kiện tổng hợp vật liệu có thể dẫn đến sự thay đổi đáng kể các tính chất của vật liệu lai.

Ngoài ra, ở một nghiên cứu khác, vật liệu lai Ag/CuTCNQF₄ cũng đã được tổng hợp bằng cách ngâm CuTCNQF vào dung dịch nước chứa Ag^+ . Vật liệu này có hoạt tính xúc tác tốt đối với hệ phản ứng ferricyanide/ thiosulfate [12].

Trong nghiên cứu này, vật liệu lai AgTCNQF/CuTCNQF được tổng hợp bằng phương pháp thay thế galvanic khi nhúng miếng Cu có phủ lớp CuTCNQF vào trong dung dịch AgNO_3 . Các đặc trưng tính chất của vật liệu lai Ag/CuTCNQF đã được xác định bằng các phương pháp đo SEM, phổ IR, phổ XRD. Khả năng xúc tác của vật liệu lai trên hai hệ phản ứng oxi hoá khử, ferricyanide-thiosulfate và dichromate-ethanol cũng được nghiên cứu và so sánh với vật liệu CuTCNQF nguyên chất.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Các hoá chất: TCNQF (độ tinh khiết 99,0%), HNO_3 (độ tinh khiết $\geq 90,0\%$), Omnisolv CH_3CN (độ tinh khiết $\geq 99,99\%$, dùng cho HPLC), AgNO_3 (độ tinh khiết $\geq 99,0\%$), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (độ tinh khiết $\geq 99,0\%$), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (độ tinh khiết $\geq 99,8\%$), Cu (độ tinh khiết $\geq 99,98\%$), H_2SO_4 (độ tinh khiết $\geq 98,0$ được cung cấp bởi hãng Sigma – Aldrich, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (độ tinh khiết $\geq 99,0\%$) của Ajax Finechem và $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (độ tinh khiết $\geq 97,0\%$) của Merck, không cần xử lý trước khi sử dụng. Các dung dịch được pha bằng nước cất hai lần.

2.2. Tổng hợp vật liệu CuTCNQF và vật liệu lai CuTCNQF/AgTCNQF

2.2.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp CuTCNQF trên bề mặt lá đồng

Các lá đồng nguyên chất (kích thước 0,5 x 2 cm) được làm sạch bằng cách đánh giấy nhám, tráng rửa bằng nước cất rồi ngâm trong HNO_3 (10%) trong vòng 5 phút để loại bỏ oxit bề mặt, sau đó rửa sạch với nước rồi với dung dịch CH_3CN và để khô. Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ TCNQF và thời gian phản ứng, các lá đồng được ngâm trong 25 mL các dung dịch chứa TCNQF (pha trong CH_3CN) ở các nồng độ khác nhau (lần lượt là 1,0 mM, 1,5 mM, 2,0 mM, 2,5 mM, 3,0 mM và 3,5 mM) trong

những khoảng thời gian khác nhau (0,5 giờ, 1 giờ, 1,5 giờ, 2 giờ, 3 giờ và 4 giờ) ở nhiệt độ phòng. Dung dịch TCNQF dần chuyển từ màu vàng sang màu xanh lục, đồng thời lớp CuTCNQF màu tím đen hình thành và bám trên lá đồng.

Sau khi kết thúc quá trình tổng hợp, lá đồng được lấy ra khỏi dung dịch, rửa nhanh với CH_3CN để loại bỏ TCNQF dư thừa, sấy khô và bảo quản trong chân không trước khi sử dụng.

2.2.2. Tổng hợp vật liệu lai AgTCNQF/CuTCNQF

Cho lá đồng có phủ CuTCNQF đã được tổng hợp ở điều kiện thích hợp nhất vào các ống nghiệm đựng 15 mL dung dịch AgNO_3 với các nồng độ khác nhau (1 μM , 10 μM , 50 μM , 100 μM , 500 μM và 1 mM) ở nhiệt độ phòng trong vòng 4 giờ. Sau khi kết thúc quá trình tổng hợp, lá đồng được lấy ra khỏi dung dịch, rửa nhanh với nước cất, sấy khô và bảo quản trong chân không trước khi sử dụng.

2.3. Phân tích đặc trưng cấu trúc của vật liệu

Các đặc trưng cấu trúc của vật liệu được xác định trên các thiết bị như máy đo quang phổ tử ngoại khả kiến UV – Vis (Jasco V-730), thiết bị đo phổ hồng ngoại IR (Jasco FT/IR-6800), máy đo nhiễu xạ tia X (XRD Bruker D8 ADVANCE), máy đo kính hiển vi điện tử quét (Thiết bị kính hiển vi điện tử quét Jeol JSM-IT200).

2.4. Khả năng xúc tác của vật liệu lai AgTCNQF/CuTCNQF

Khả năng xúc tác của vật liệu lai AgTCNQF/CuTCNQF được xác định đối với hai hệ phản ứng oxi hoá khử Ferricyanide – Thiosulphate và Kali dichromate – Ethanol. Vật liệu AgTCNQF/CuTCNQF trên bề mặt lá đồng ($S = 0,16 \text{ cm}^2$) được cho vào cốc chứa 30 mL dung dịch mỗi hệ phản ứng chứa thiosulfat 0,1 M/kali ferricyanide 1 mM và Kali dichromate 10 mM/1 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (trong môi trường axit sulfuric H_2SO_4). Các dung dịch được khuấy liên tục ở tốc độ 1200 vòng/phút bằng máy khuấy từ. Một lượng nhỏ dung dịch được lấy ra ở những thời điểm nhất định và đo độ hấp thụ tại các bước sóng cực đại lần lượt là 420 nm (đặc trưng cho ferricyanide) và 254 nm (đặc trưng cho kali dichromate).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp CuTCNQF trên lá đồng

Khi ngâm lá Cu vào dung dịch TCNQF pha trong CH_3CN , phản ứng oxi hóa khử giữa Cu và TCNQF xảy ra theo phương trình 7.



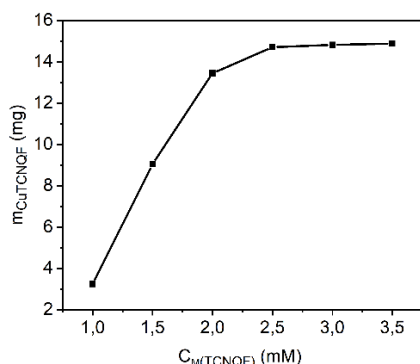
Nồng độ dung dịch TCNQF và thời gian phản ứng có ảnh hưởng đến khối lượng CuTCNQF thu được.

3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch TCNQF

Khối lượng CuTCNQF thu được khi ngâm 6 lá Cu trong 25 mL dung dịch TCNQF với các nồng độ khác nhau trong 3 giờ được thể hiện qua Bảng 1 và Hình 1.

Bảng 1. Giá trị khối lượng CuTCNQF tương ứng với nồng độ TCNQF

$C_{\text{M(TCNQF)}} \text{ (mM)}$	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
$m_{\text{CuTCNQF}} \text{ (mg)}$	3,25	9,05	13,45	14,71	14,82	14,88



Hình 1. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa nồng độ của dung dịch TCNQF (CH_3CN) và khối lượng CuTCNQF

Hình 1 cho thấy, khi tăng nồng độ của TCNQF từ 1,0 mM đến 3,0 mM, khối lượng của CuTCNQF thu được tăng đáng kể từ 3,25 mg lên 14,82 mg.

Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng nồng độ TCNQF lên hơn 3,0 mM thì khối lượng sản phẩm hầu như không tăng. Điều này cho thấy ở nồng độ 3,0 mM, TCNQF phản ứng vừa đủ với lớp Cu trên bề mặt để thu được lượng sản phẩm cao nhất.

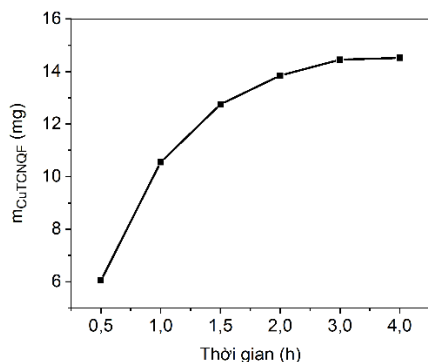
3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Khối lượng CuTCNQF thu được khi ngâm 6 lá Cu trong 6 ống nghiệm chứa dung dịch TCNQF 3,0 mM trong các khoảng thời gian khác nhau được thể hiện qua Bảng 2 và Hình 2.

Bảng 2. Giá trị khối lượng CuTCNQF tương ứng với thời gian phản ứng

Thời gian (h)	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0
m_{CuTCNQF} (mg)	6,05	10,55	12,75	13,85	14,45	14,52

Đồ thị cho thấy, khối lượng của CuTCNQF thu được tăng theo thời gian phản ứng. Tuy nhiên, nếu thời gian tăng lên đến sau 3 giờ thì lượng sản phẩm thu được hầu như không tăng. Điều này có thể được giải thích là do lớp bề mặt đồng đã phản ứng hoàn toàn trong thời gian 3 giờ.



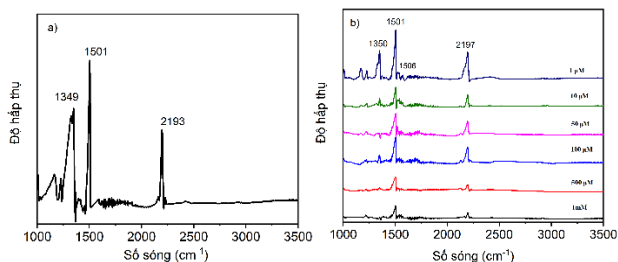
Hình 2. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa thời gian phản ứng và khối lượng tinh thể CuTCNQF

Từ đó, điều kiện thí nghiệm với nồng độ TCNQF 3,0 mM và thời gian phản ứng 3 giờ được chọn để chuẩn bị các mẫu CuTCNQF/Cu sử dụng để tổng hợp vật liệu lai.

3.2. Đặc trưng tính chất vật liệu

3.2.1. Phổ IR

Kết quả đo phổ hồng ngoại IR đặc trưng cho mẫu vật liệu CuTCNQF và mẫu vật liệu lai AgTCNQF/CuTCNQF được tổng hợp ở những nồng độ Ag^+ khác nhau được thể hiện ở Hình 3.



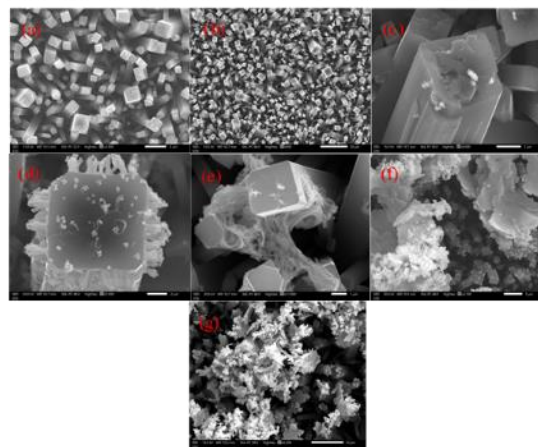
Hình 3. Phổ IR của a) CuTCNQF và b) vật liệu lai tổng hợp ở những nồng độ Ag^+ khác nhau

Sự xuất hiện các pic từ 2194 (cm^{-1}) đến 2198 (cm^{-1}) trong các mẫu là đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}\equiv\text{N}$ của họ vật liệu TCNQF_n . Đồng thời, sự xuất hiện pic ở 1501 (cm^{-1}), 1350 (cm^{-1}) trong các mẫu lần lượt đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}=\text{C}$, và $\text{C}-\text{C}$. Giá trị các pic này đều dịch chuyển về mức năng lượng cao hơn so với pic thu được trong phổ của TCNQF [8], chứng tỏ có sự hình thành anion TCNQF^- trong các mẫu đã tổng hợp được.

3.2.2. Hình thái cấu trúc của vật liệu

Nhìn chung các vật liệu thu được có độ bám dính tốt trên bề mặt lá đồng. Trong đó, CuTCNQF là bám dính tốt nhất, các vật liệu lai được tổng hợp ở nồng độ Ag^+ càng cao thì càng trở nên xốp và độ bám dính kém hơn.

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để xác định hình thái, kích thước và mật độ vật liệu lai trên bề mặt lá đồng (Hình 4).



Hình 4. Ảnh SEM của vật liệu a) CuTCNQF và vật liệu lai thu được khi ngâm CuTCNQF trong dung dịch AgNO_3 (H_2O) có nồng độ b) $1\mu\text{M}$, c) $10\mu\text{M}$, d) $50\mu\text{M}$, e) $100\mu\text{M}$, f) $500\mu\text{M}$, g) $1000\mu\text{M}$

Như thể hiện trong Hình 4, vật liệu CuTCNQF hình thành có dạng hình trụ vuông với tiết diện lớn nhất khoảng $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ bao phủ dày đặc trên bề mặt lá đồng. Khi ngâm CuTCNQF trong dung dịch AgNO_3 $1\mu\text{M}$, trên bề mặt một số các que CuTCNQF xuất hiện một số tinh thể nhỏ, tuy nhiên hình thái của vật liệu CuTCNQF hầu như ít thay đổi. Khi tăng nồng độ Ag^+ lên $10\mu\text{M}$, sự kết tinh tinh thể mới trở nên rõ ràng hơn. Các tinh thể này phát triển mạnh hơn, dài ra từ các mặt của khối que CuTCNQF ở nồng độ $\text{Ag}^+ = 50\mu\text{M}$. Ở nồng độ $\text{Ag}^+ = 100\mu\text{M}$, các tinh thể này tiếp tục phát triển tạo thành một mạng lưới nối các que CuTCNQF với nhau.

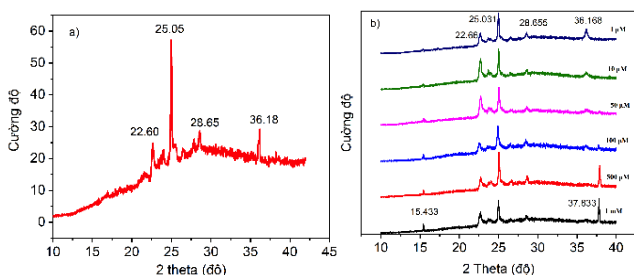
Ở nồng độ $\text{Ag}^+ = 500\mu\text{M}$ và $1000\mu\text{M}$, xuất hiện các cấu trúc tấm lớn trên đỉnh các que CuTCNQF, cùng với một số hạt nano nhỏ hơn điểm trên các khối que CuTCNQF. Với

cấu trúc, hình thái thu được từ hình ảnh SEM, có thể thấy được rằng có vật liệu mới đã hình thành trong quá trình ngâm CuTCNQF vào trong dung dịch AgNO_3 . Sự hình thành của vật liệu mới này đã làm thay đổi tính chất bề mặt của CuTCNQF và có khả năng dẫn đến những thay đổi các tính chất khác của vật liệu.

3.2.3. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

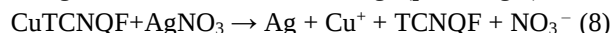
Phổ XRD của mẫu CuTCNQF được thể hiện ở Hình 5a, cho thấy sự xuất hiện của các pic chính tại $22,60^\circ$; $25,05^\circ$; $28,65^\circ$; $36,168^\circ$ ứng với các mặt phẳng (1 0 3); (0 1 3); (1 1 3); (0 2 4). Khi hình thành vật liệu lai, phổ XRD của các mẫu có một số thay đổi (Hình 5b).

Trong phổ XRD của mẫu được tổng hợp trong dung dịch Ag^+ $1\mu\text{M}$, ngoài những pic chính ở $22,66^\circ$; $25,03^\circ$; $28,65^\circ$; $36,168^\circ$ tương ứng với phổ của mẫu CuTCNQF tinh khiết còn xuất hiện một pic mới ở $15,43^\circ$, tương ứng với mặt phẳng (0 2 2). Đồng thời khi tăng nồng độ Ag^+ , cường độ này có xu hướng tăng lên, trong khi đó cường độ của pic ở $36,168^\circ$ lại giảm rõ rệt cho thấy lượng CuTCNQF trong mẫu đang giảm dần cùng sự hình thành một hợp chất mới trong vật liệu. Không những thế, ở nồng độ $\text{Ag}^+ = 50\mu\text{M}$, bắt đầu thấy xuất hiện pic ở góc $37,833^\circ$ ứng với mặt phẳng (1 1 1) đặc trưng cho tinh thể Ag kim loại và cường độ của pic này cũng tăng dần khi nồng độ ion Ag^+ trong dung dịch tăng lên đến 1mM .



Hình 5. Phổ XRD của a) CuTCNQF và b) các vật liệu lai AgTCNQF/CuTCNQF được tổng hợp ở những nồng độ Ag^+ khác nhau

Sự hình thành vật liệu lai có thể được giải thích bằng phản ứng thế galvanic xảy ra khi nhúng CuTCNQF được tổng hợp trên lá đồng vào dung dịch Ag^+ . Nghiên cứu của La và cộng sự đã chỉ ra rằng, phản ứng thay thế galvanic giữa TCNQF₄ và Ag^+ có thể xảy ra khi ngâm CuTCNQF₄ trong dung dịch Ag^+ [12]. CuTCNQF với ít nhóm thế flo hơn đã được chứng minh là có thể bị oxi hoá ở thế âm hơn CuTCNQF₄, do đó khi ngâm CuTCNQF trong dung dịch Ag^+ , nó có thể bị oxi hoá bởi Ag^+ (phản ứng 8).



Cu^+ sinh ra trong phản ứng này không bền, dễ bị phân li trong nước theo phản ứng (9)



Cu^0 tạo ra từ phản ứng (9) sẽ phản ứng với TCNQF sinh ra trong phản ứng (8), tái tạo một phần lượng CuTCNQF đã bị mất đi. Điều này phù hợp với những hình ảnh SEM thu được khi bề mặt các que CuTCNQF hầu như không bị thay đổi khi ngâm vào dung dịch Ag^+ .

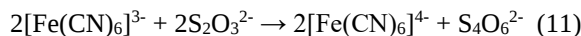
Đồng thời, tương tự như Cu và TCNQF, trong dung dịch nước Ag và TCNQF cũng có thể phản ứng để tạo thành AgTCNQF (phản ứng 10).



Ở nồng độ Ag^+ cao, không phải tất cả Ag được tạo ra từ phản ứng (8) có thể phản ứng với TCNQF như phương trình (10), do đó có thể dẫn đến sự hình thành một số hạt nano Ag bám trên thanh que CuTCNQF.

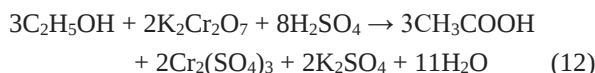
3.3. Hoạt tính xúc tác của vật liệu lai AgTCNQF/CuTCNQF

Phản ứng oxi hóa khử giữa ferricyanide và thiosulphate xảy ra như sau:



Về mặt nhiệt động học, với thế khử tiêu chuẩn của $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ và $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ lần lượt là $0,36\text{ V}$ và $0,0238\text{ V}$ (so với SHE), phản ứng này có thể dễ dàng tự xảy ra. Tuy nhiên, trên thực tế phản ứng xảy ra rất chậm và việc sử dụng các chất xúc tác có thể làm tăng vận tốc phản ứng này.

Phản ứng oxi hóa khử giữa kali dichromate và ethanol xảy ra như sau:

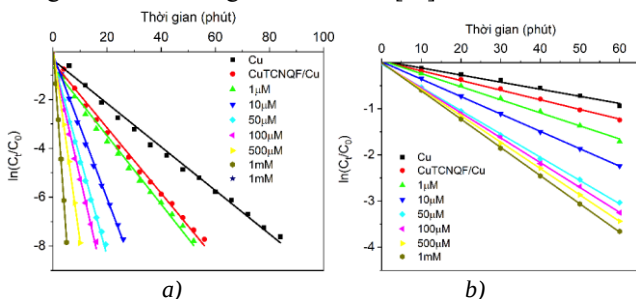


$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($E^0 = 1,33\text{ V}$ so với SHE) là một chất oxi hoá mạnh, có khả năng oxi hoá nhiều chất hữu cơ. Tuy nhiên, nếu không có sự có mặt của chất xúc tác hoặc không gia nhiệt, phản ứng này xảy ra rất chậm.

Các phản ứng này đều được xem là phản ứng bậc một vì $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ được dùng dư, do đó hằng số tốc độ có thể được xác định thông qua biểu đồ biểu diễn mối liên hệ giữa $\ln(C_t/C_0)$ và thời gian (Hình 6). Trong đó, C_t là nồng độ của $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ hoặc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tại thời điểm t , và C_0 là nồng độ ban đầu tương ứng của hai chất. Tỉ số (C_t/C_0) được xác định bằng tỉ số (A_t/A_0) . Trong đó, A_t là độ hấp thụ của hệ phản ứng tại thời điểm t , và A_0 là độ hấp thụ ban đầu của hệ phản ứng tại bước sóng phù hợp. Các giá trị hằng số tốc độ được ghi lại từ hệ số góc của phương trình đường thẳng ứng với từng chất xúc tác và được liệt kê ở Bảng 3.

Thí nghiệm kiểm chứng khả năng xúc tác của vật liệu lai mới cũng đã được thiết kế bằng cách khuấy các hỗn hợp phản ứng với sự có mặt của lá đồng. Kết quả cho thấy, bề mặt lá đồng không có tác dụng xúc tác đáng kể cho cả hai hệ phản ứng. Khi sử dụng lá đồng có phủ CuTCNQF, cả hai phản ứng đều xảy ra nhanh hơn thể hiện ở sự gia tăng của hằng số tốc độ, $0,1341\text{ phút}^{-1}$ đối với hệ ferricyanide và thiosulphate, và $0,0209\text{ phút}^{-1}$ đối với hệ kali dichromate và ethanol. Khi sử dụng vật liệu lai AgTCNQF/CuTCNQF, vận tốc phản ứng của cả hai hệ phản ứng này đều tăng dần khi tăng nồng độ của dung dịch AgNO_3 (Hình 6, Bảng 3). Hằng số tốc độ khi sử dụng vật liệu lai được tổng hợp từ dung dịch AgNO_3 1 mM đối với hệ ferricyanide và thiosulphate là $1,578\text{ phút}^{-1}$, cao gấp 17 so với khi không có xúc tác, và hệ phản ứng mất màu chỉ sau 5 phút; Đối với hệ kali dichromate và ethanol là $0,0612\text{ phút}^{-1}$, cao gấp 4 lần so với khi không có xúc tác. Mặc dù, khả năng xúc tác của CuTCNQF nguyên chất trên hệ phản ứng ferricyanide và thiosulphate thấp hơn so với AgTCNQF₄ và CuTCNQF₄, với các hằng số tốc độ tương ứng là $0,61\text{ phút}^{-1}$ và $0,31\text{ phút}^{-1}$, [6] vật liệu lai tổng hợp được trong nghiên cứu này lại thể hiện tính xúc tác cao hơn hẳn. Đặc biệt, vật liệu lai được tổng hợp từ dung dịch AgNO_3 có nồng độ 1 mM đã làm tăng hằng số tốc độ của hệ phản ứng này lên đáng kể, cao hơn cả vật liệu lai AgTCNQF₄/CuTCNQF₄ [12].

Đối với phản ứng khử $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, so với các vật liệu lai như AgTCNQ/Pd, và CuTCNQ/Pd, vật liệu AgTCNQ/CuTCNQ cũng thể hiện khả năng xúc tác tốt hơn [13].



Hình 6. Biểu đồ biểu diễn sự thay đổi của nồng độ theo thời gian của dung dịch chứa (a) $1,0 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ và $0,1 \text{ M } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ và (b) $10 \text{ mM } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ với sự có mặt của Cu, vật liệu CuTCNQ và các vật liệu lai AgTCNQ/CuTCNQ được tổng hợp từ những dung dịch AgNO_3 có nồng độ khác nhau

Bảng 3. Hằng số tốc độ k (phút^{-1}) của Cu, CuTCNQ và các vật liệu lai AgTCNQ/CuTCNQ

Mẫu	Hằng số tốc độ k (phút^{-1})	
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ và $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Cu	0,0891	0,0154
CuTCNQ	0,1341	0,0209
AgTCNQ/CuTCNQ (AgNO_3 $1 \mu\text{M}$)	0,1403	0,0283
AgTCNQ /CuTCNQ (AgNO_3 $10 \mu\text{M}$)	0,2945	0,0377
AgTCNQ/CuTCNQ (AgNO_3 $50 \mu\text{M}$)	0,4026	0,0505
AgTCNQ/CuTCNQ (AgNO_3 $100 \mu\text{M}$)	0,4859	0,0539
AgTCNQ/CuTCNQ (AgNO_3 $500 \mu\text{M}$)	0,7888	0,0572
AgTCNQ/CuTCNQ (AgNO_3 1mM)	1,578	0,0612

Như vậy, vật liệu lai đã có tác dụng rõ rệt trong việc xúc tác cho cả hai hệ phản ứng oxi hoá khử sử dụng trong nghiên cứu này. Khi tăng nồng độ của dung dịch Ag^+ , khả năng xúc tác của vật liệu tăng lên. Như được mô tả trong hình ảnh SEM, sự hình thành AgTCNQF trên bề mặt vật liệu CuTCNQF sẵn có đã làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu, điều này có thể giải thích cho việc tăng khả năng xúc tác của vật liệu lai. Ngoài ra, như cơ chế hình thành vật liệu lai được đề xuất, trong quá trình thay thế galvanic, có sự tạo thành của hạt nano Ag. Chính hạt nano Ag cũng góp phần cải thiện khả năng xúc tác của vật liệu.

4. Kết luận

Vật liệu lai AgTCNQF/CuTCNQF được tổng hợp bằng phương pháp thay thế galvanic. Đây là hướng nghiên cứu có cơ sở khoa học và cũng được nghiên cứu nhiều trong thời gian qua ở trong và ngoài nước. Cấu trúc của sản phẩm dựa vào dữ liệu của việc đo SEM và các phổ như phổ IR, phổ XRD.

Vật liệu lai Ag/CuTCNQF đã được nghiên cứu sử dụng làm chất xúc tác cho hai hệ phản ứng oxi hoá khử. Ở hệ phản ứng Ferricyanide và Thiosulphate, hằng số tốc độ của phản ứng tăng từ $0,1341 \text{ (phút}^{-1}\text{)}$ (khi sử dụng xúc tác CuTCNQF) đến $1,578 \text{ (phút}^{-1}\text{)}$ khi sử dụng vật liệu lai mẫu vật liệu lai AgTCNQF/CuTCNQF ($1 \text{ mM } \text{AgNO}_3$). Và ở hệ phản ứng Kali dichromate và Ethanol, hằng số tốc độ của phản ứng tăng từ $0,0209 \text{ (phút}^{-1}\text{)}$ với CuTCNQF làm xúc tác đến $0,0612 \text{ (phút}^{-1}\text{)}$ khi sử dụng mẫu vật liệu lai

AgTCNQF/CuTCNQF ($1 \text{ mM } \text{AgNO}_3$)

Việc tổng hợp và nghiên cứu hoạt tính xúc tác của vật liệu lai AgTCNQF/CuTCNQF mở ra một hướng nghiên cứu mới nhằm tổng hợp các vật liệu có hoạt tính xúc tác và dẫn điện cao.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng trong đề tài có mã số B2019-DN03-35.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Acker, D. S.; Harder, R. J.; Hertler, W. R.; Mahler, W.; Melby, L. R.; Benson, R.E.; Mochel, W.E., “7,7,8,8 tetracyanoquinodimethane and its electrically conducting anion-radical derivatives”, *J. Am. Chem. Soc.*, volume 82, 1960, p.p 6408-6409.
- [2] a) L. Ballester, A. Gutiérrez, M. F. Perpiñán, M. T. Azcondo, A. E. Sánchez (2001), *Synth. Met.*, volume 120, p.p 965-966; b) H. Zhao, R. A. Heintz, K. R. Dunbar (1996), *J. Am. Chem. Soc.*, volume 118, p.p 12844-12845; c) S. Shimomura, S. Horike, R. Matsuda, S. Kitagawa, Guest-Specific Function of a Flexible Undulating Channel in a 7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethane Dimer-Based Porous Coordination Polymer, *J. Am. Chem. Soc.*, volume 129, 2007, p.p 10990-10991.
- [3] Heintz, R. A.; Zhao, H. H.; Xiang, O. Y.; Grandinetti, G.; Cowen, J.; Dunbar, K.R., “New Insight into the Nature of Cu(TCNQ): Solution Routes to Two Distinct Polymorphs and Their Relationship to Crystalline Films That Display Bistable Switching Behavior”, *Inorg. Chem.*, volume 38, 1999, p.p 144-156.
- [4] Jerome, D., Organic Conductors: “From Charge Density Wave TTF–TCNQ to Superconducting $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ”, *Chem. Rev.*, volume 104, 1979, 2004, p.p 5565–5591.
- [5] Potember, R. S.; Poehler, T. O. Cowan, D. O., “Electrical switching and memory phenomena in Cu-TCNQ thin Films”, *Appl. Phys. Lett.*, volume 34, 2003, p.p 405-407.
- [6] Mahajan, M.; Bhargava, S. K.; O'Mullane, A. P., “Reusable surface confined semi-conducting metal-TCNQ and metal-TCNQF4 catalysts for electron transfer reactions”, *RSC Advances*, volume (13), 2013, p.p 4440-4446.
- [7] Lu, J.; Abrahams, B. F.; Elliott, R. W.; Robson, R.; Bond, A. M.; Martin, L. L., “Solvent-, Cation- and Anion-Induced Structure Variations in Manganese-Based TCNQF4 Complexes: Synthesis, Crystal Structures, Electrochemistry and Their Catalytic Properties”, *ChemPlusChem*, volume (1), 2018, p.p 24-34.
- [8] N. Vo, N. L. Haworth, A. M. Bond, L. L. Martin, “Investigation of the Redox and Acid-Base properties of TCNQF and TCNQF2: Electrochemistry, Vibrational Spectroscopy, and Substituent Effects”, *ChemElectroChem*, volume 5, 2018, 1173.
- [9] Vo, N. T.; Bond, A. M.; Martin, L. L., “Systematic and non-systematic substituent effects gleaned from studies on CuTCNQF_n ($n = 0, 1, 2, 4$): Electrocrystallisation and characterisation of CuTCNQF”. *Inorganica Chimica Acta* volume 505, 2020, 119458.
- [10] N. T. Vo, L. L. Martin, A. M. Bond, “A Systematic (Spectro-) Electrochemical Approach to the Synthesis and Characterisation of Co(II) and Ni(II) Compounds Containing Reduced Forms of TCNQF”. *ChemElectroChem*, volume, 2019, 221-228.
- [11] Pearson, A.; Ramanathan, R.; O'Mullane, A. P.; Bansal, V., “Hybrid CuTCNQ/AgTCNQ Metal-Organic Charge Transfer Complexes via Galvanic Replacement vs Corrosion-Recrystallization” *Advanced Functional Materials*, volume 24 (48), 2014, p.p 7570-7579.
- [12] La, D. D.; Ramanathan, R.; Kumar, D.; Ahmed, T.; Walia, S.; Berean, K.; Bhosale, S.; Bansal, V., Galvanic “Replacement of Semiconducting CuTCNQF₄ with Ag⁺ Ions to Enhance Electron Transfer Reaction”, *Chemistry Select*, volume 2, 2017, p.p 9962-9969.
- [13] Pearson, A., O'Mullane, A.P., “Fabrication of Metal-Nanoparticle-Modified Semiconducting Copper- and Silver-TCNQ Materials as Substrates for the Reduction of Chromium(VI) Using Thiosulfate Ions at Ambient Temperature”, *ChemPlusChem*, volume 78, 2013, p.p 1343-1348.