



Vai trò của thế điện cực đối với sự hấp phụ của các phân tử dibenzyl viologen trên bề mặt HOPG

On the role of applied potential in adsorption of dibenzyl viologen molecules on HOPG surface

Huỳnh Thị Miền Trung* và Phan Thanh Hải

Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

**Email: huynhthimientrung@qnu.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 04/8/2022

Accepted: 25/10/2022

Published: 30/10/2022

Keywords:

Dibenzyl viologen, doping, ECSTM, adsorption, self-assembly

ABSTRACT

Tuning the charge carrier concentration of graphene is one of the key challenges in the field of graphene research. An effective solution for this is to dope graphene by organic molecules that physisorb or self-assemble on the graphene surface. Therefore, a comprehensive understanding of their surface structures at the molecular level is really necessary. In this contribution, we report on the role of the applied electrode potential in the adsorption/self-assembly of such n-dope molecule, dibenzyl viologen (DBV), on a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) surface (a multi-layer graphene material) determined by using a combination of cyclic voltametry (CV) and electrochemical scanning tunneling microscopy (ECSTM) methods. The obtained results reveal that dibenzyl viologen molecules can exist at three redox states corresponding to three respective adsorbate phases depending on the applied electrode potential. The DBV^{2+} molecules physisorb and form disordered phase, whereas $DBV^{\bullet+}$ and DBV^0 molecules self-assemble forming dimer and stacking phases, respectively, on HOPG surface.

Giới thiệu chung

Graphene sở hữu tính chất nhiệt, điện, quang và cơ vượt trội so với nhiều loại vật liệu hai chiều tiên tiến khác [1-2] nên có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực điện tử nano, chẳng hạn làm dây dẫn trong các linh kiện bán dẫn hiệu ứng trường (FETs) hoặc điện cực trong suốt trong các thiết bị thiết bị quang điện [3-4]. Tuy nhiên, vì mật độ các hạt mang điện tại điểm Dirac hầu như bằng không nên độ dẫn của graphene khá thấp mặc dù độ linh động của các hạt mang điện trong mạng graphene cao, làm hạn chế phạm vi ứng

dụng của nó [5]. Nhược điểm này có thể được khắc phục bằng cách pha tạp (doping) loại p hoặc loại n [6]. Có hai cách tiếp cận được báo cáo trong các tài liệu nghiên cứu nhằm pha tạp graphene. Một là, thay thế carbon trong mạng graphene bằng các nguyên tố khác, chẳng hạn nitrogen hoặc boron [7-8]. Phương pháp này làm dịch chuyển năng lượng mức Fermi của graphene nhưng khó kiểm soát vị trí carbon được thay thế, dẫn đến có thể làm giảm độ linh động của các hạt mang điện. Hai là, pha tạp bởi phân tử hữu cơ hấp phụ vật lý hoặc tự sắp xếp lên bề mặt graphene [5, 9-10]. Bằng cách này, cấu trúc mạng graphene không thay

đối, tức là bảo toàn được độ linh động của các hạt mang điện. Chất hấp phụ là các chất khí hay nguyên tử kim loại kiềm có thể dùng để pha tạp graphene [11-13]. Tuy nhiên, sự hấp phụ của chúng trên bề mặt graphene thường không đồng đều, do vậy ko thể kiểm soát được mức độ pha tạp. Trong khi đó, quá trình tự sắp xếp của phân tử hữu cơ là sự hấp phụ và hình thành cấu trúc xác định trên bề mặt nên có thể dễ dàng điều khiển được mức độ pha tạp graphene [14-18].

Graphite nhiệt phân định hướng (HOPG) là vật liệu đa lớp của graphene. Mặc dù độ dẫn của các hạt mang điện trong hai vật liệu này là khác nhau, nhưng cấu trúc mạng của lớp carbon ngoài cùng trong HOPG và graphene là hoàn toàn giống nhau. Do đó, trên phương diện nghiên cứu cơ bản về cấu trúc bề mặt vật liệu, HOPG có thể được sử dụng là mô hình nghiên cứu thay thế graphene.

Dibenzyl viologen là phân tử hữu cơ có hoạt tính oxi hóa khử mạnh, có thể tồn tại ở 3 trạng thái oxi hóa DBV^{2+} , $DBV^{•+}$ và DBV^0 . Dạng khử DBV^0 là một trong những phân tử có thể khử chuẩn thấp nhất trong những phân tử hữu cơ có khả năng cho electron [19-20]. Vì vậy, DBV^0 được xem là một chất pha tạp loại n hiệu quả đối với các vật liệu hai chiều của carbon như graphene, carbon ống nano ống và các vật liệu hai chiều tiên tiến khác [21-25]. Vật liệu pha tạp DBV^0 /graphene có thể được tổng hợp bằng phương pháp hóa học hay điện hóa [25-27]. Ưu điểm của phương pháp điện hóa so với phương pháp hóa học là quy trình đơn giản và thời gian tổng hợp nhanh [27]. Tuy nhiên, những nghiên cứu chi tiết về sự hấp phụ cũng như tự sắp xếp của dibenzyl viologen trên graphene, HOPG trong các hệ điện hóa còn hạn chế. Do đó, trong báo cáo này, chúng tôi tập trung trình bày kết quả nghiên cứu tính chất điện hóa của phân tử dibenzyl viologen cũng như vai trò của thế điện cực đối với sự hấp phụ, tự sắp xếp của phân tử này trên bề mặt HOPG. Kết quả đạt được là cơ sở khoa học để có thể điều khiển mức độ pha tạp graphene bằng dibenzyl viologen.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất bao gồm: H_2SO_4 (99,9%, Merck); dibenzyl viologen (97%, Sigma-Aldrich); khí N_2 (độ tinh khiết 99%); nước siêu sạch (nước Milli-Q, điện trở suất > 18 $M\Omega \cdot cm$, TOC < 4 ppb) được sử dụng để pha các dung dịch điện phân gồm H_2SO_4 5 mM và H_2SO_4 5 mM + DBV 1 mM; các dung dịch điện ly được sục khí N_2 trước khi tiến hành thí nghiệm để loại O_2 khỏi dung

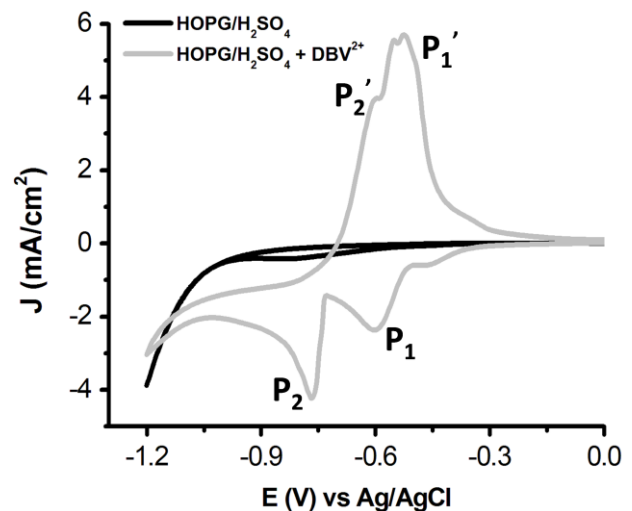
dịch nhằm hạn chế sự ảnh hưởng của O_2 không khí đối với tính chất điện hóa và các quá trình xảy ra trên bề mặt điện cực. Bề mặt đơn tinh thể HOPG (Advanced Ceramics Inc., Cleveland, USA) được làm sạch trước khi tiến hành thí nghiệm bằng cách sử dụng băng keo để bóc tách các lớp ngoài cùng.

Các phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện trên thiết bị Potentiostat DY2300 kết hợp với hệ điện hóa tự chế gồm 3 điện cực (điện cực làm việc HOPG với diện tích bề mặt hiệu dụng là 38.5 mm^2 , điện cực so sánh Ag/AgCl ($C_{KCl} = 3 \text{ M}$) và điện cực đối Pt (ProSense, Hà Lan). Các phép đo ECSTM được thực hiện trên hệ ECSTM (chế tạo bởi Đại học Born, Đức) [28]. Đầu dò ECSTM làm từ W có chiều dài khoảng 8 mm, đường kính 0.25 mm. Dòng xuyên hầm (I_t) và điện thế xuyên hầm bias (U_b) của mỗi phép đo được đề cập trong lời chú thích của các hình ECSTM.

Kết quả và thảo luận

Tính chất điện hóa của dibenzyl viologen

Tính chất điện hóa của viologen được khảo sát bằng phương pháp thế quét vòng tuần hoàn (CV). Hình 1 biểu thị các đường CV của HOPG trong dung dịch đậm H_2SO_4 (đường màu đen) và trong dung dịch $H_2SO_4 + DBV^{2+} 1 \text{ mM}$ (đường màu xám).

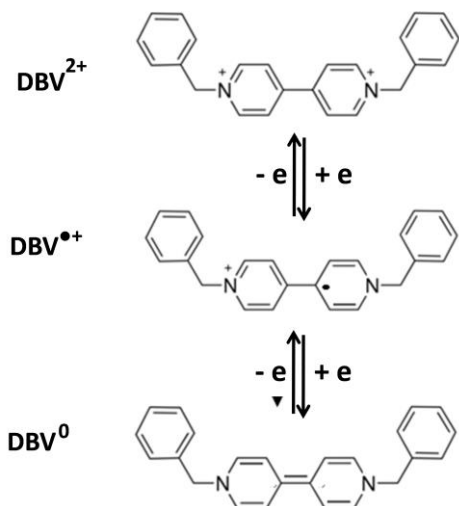


Hình 1: Các đường CV của HOPG trong dung dịch đậm H_2SO_4 (đường màu đen) và trong dung dịch $H_2SO_4 + DBV^{2+} 1 \text{ mM}$ (đường màu xám). Hai cặp pic thuận nghịch đặc trưng cho quá trình oxi hóa khử thuận nghịch của của phân tử dibenzyl viologen.

Các pic ở -1.20 V ở cả hai đường CV đặc trưng cho phản ứng khử của ion H^+ tạo khí H_2 tại giao diện phân cách rắn/lỏng. Phản ứng khử ion H^+ xảy ra ở vùng thế

âm nhất quan sát được trên đường CV của điện cực HOPG trong môi trường acid. Nói cách khác pic khử H^+ xác định giới hạn cathode của các đường CV này.

Ở đường CV màu đen, hầu như không có sự xuất hiện bất kỳ pic đặc trưng nào khác ngoài pic khử H^+ , trong khi đó đường CV màu xám còn có sự xuất hiện của hai cặp pic oxi hóa khử thuận nghịch là P_1 và P_1' , P_2 và P_2' ở các giá trị thế $E_1 = -0,60$ V và $E_1' = -0,53$ V; $E_2 = -0,77$ V và $E_2' = -0,61$ V. Sự xuất hiện các pic trên các đường CV liên quan đến sự thay đổi mật độ điện tích do các quá trình hóa học hoặc vật lý xảy ra tại giao diện rắn/lỏng. Cụ thể, khi điện thế được quét từ dương sang âm, hai pic khử P_1 và P_2 lần lượt tương ứng với các quá trình khử lần lượt của dication DBV^{2+} thành monocation gốc $DBV^{\bullet+}$ và $DBV^{\bullet+}$ thành phân tử không mang điện DBV^0 . Ngược lại, khi điện thế được quét ngược từ âm sang dương, các pic oxi hóa P_2' và P_1' lần lượt tương ứng với quá trình oxi hóa của phân tử DBV^0 thành $DBV^{\bullet+}$ và $DBV^{\bullet+}$ thành DBV^{2+} (Hình 2) [27, 29].



Hình 2: Quá trình oxi hóa khử thuận nghịch của phân tử dibenzyl viologen

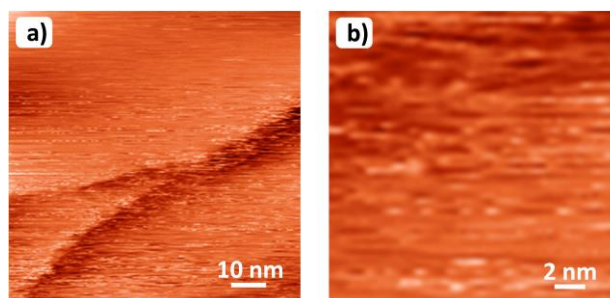
Kết quả đạt được chỉ ra rằng trạng thái oxi hóa của phân tử viologen tại giao diện phân cách rắn/lỏng có thể được kiểm soát thông qua điện thế áp vào điện cực làm việc HOPG. Cụ thể, dibenzyl viologen tồn tại ở trạng thái oxi hóa +2 trong vùng thế dương hơn so với pic P_1 , ở trạng thái oxi hóa +1 trong vùng thế trong khoảng pic P_1 và P_2 , ở trạng thái oxi hóa 0 trong vùng thế âm hơn pic P_2 .

Sự hình thành các pha hấp phụ của phân tử dibenzyl viologen trên HOPG theo điện thế

Trên cơ sở nghiên cứu tính chất điện hóa của phân tử dibenzyl viologen trên điện cực HOPG trong môi trường acid như đã trình bày ở trên, chúng tôi tiến

hành nghiên cứu sự hình thành pha hấp phụ của phân tử dibenzyl viologen theo điện thế. Để thực hiện điều này, các phép đo ECSTM được sử dụng nhằm khảo sát cấu trúc bề mặt của vật liệu ở các giá trị điện thế mà phân tử tồn tại ở trạng thái DBV^{2+} , $DBV^{\bullet+}$ và DBV^0 trên bề mặt HOPG.

Đầu tiên, các phép đo ECSTM được thực hiện tại vùng thế dương hơn pic P_1 ($E_1 = -0,60$ V), giá trị điện thế mà phân tử tồn tại ở trạng thái oxi hóa +2. Hình 3 mô tả cấu trúc bề mặt của dibenzyl viologen trên HOPG ở thế điện cực $-0,35$ V. Kết quả ECSTM cho thấy tại giá trị điện thế này, các phân tử DBV^{2+} chỉ hấp phụ vật lý mà không hình thành bất kỳ cấu trúc có trật tự nào trên bề mặt HOPG. Chúng khá linh động trên bề mặt nên phép đo chỉ có thể thực hiện trong điều kiện thế xuyên hầm bias U_b cao (0,3 V) và cường độ dòng xuyên hầm I_t thấp 0,1 nA (tức là đầu dò ở "xa" bề mặt) để tránh hiện tượng các hạt DBV^{2+} bị quét khỏi bề mặt bởi đầu dò.

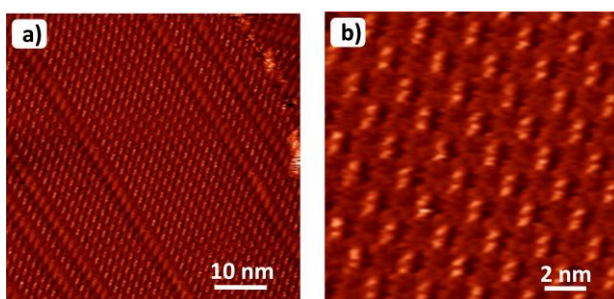


Hình 3: Hình ảnh ECSTM ở các độ phân giải khác nhau mô tả cấu trúc về mặt của DBV^{2+} hấp phụ vật lý linh động trên bề mặt HOPG. Điện thế áp vào điện cực HOPG là $E = -0,35$ V, $I_t = 0.1$ nA, $U_b = 0,3$ V.

Các phép đo ECSTM tiếp theo được thực hiện ở vùng thế trong khoảng giữa hai pic khử P_1 ($E_1 = -0,60$ V) và P_2 ($E_2 = -0,77$ V), vùng thế mà các phân tử tồn tại ở trạng thái oxi hóa +1 (Hình 4). Khác với ở trạng thái oxi hóa +2, các phân tử ở trạng thái oxi hóa +1 tự sắp xếp (self-assemble) (hấp phụ vật lý một cách có trật tự) tạo thành cấu trúc dimer trên toàn bộ bề mặt HOPG. Các phân tử $DBV^{\bullet+}$ xếp với nhau tạo thành những hàng thẳng phân tử. Các hàng phân tử cạnh nhau và cùng hướng tạo thành các miền phân tử (domain), hai miền phân tử cạnh nhau thường khác hướng và được phân chia bởi những đường ranh giới (domain boundary) giữa các miền phân tử này. Ở độ phân giải cao hơn (hình 4b), mỗi điểm sáng trên một hàng gồm 2 phân tử $DBV^{\bullet+}$.

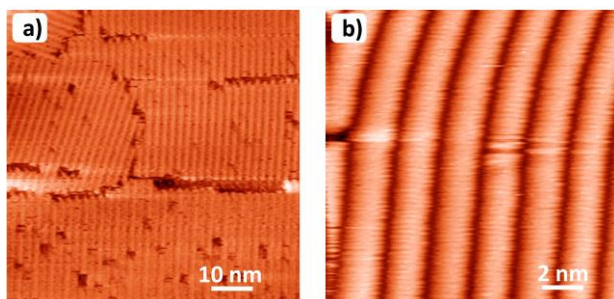
Các phép đo ECSTM cuối cùng được thực hiện đối với vùng thế các phân tử DBV^0 tồn tại, đó là âm hơn pic P_2 ($E_2 = -0,77$ V). Tuy nhiên, giá trị thế khảo sát ít âm hơn

giá trị thế của phản ứng khử H^+ để tránh sự ảnh hưởng của quá trình hydrogen bay hơi đối với quá trình hấp phụ của các phân tử hữu cơ. Cấu trúc của pha hấp phụ được trình bày trong hình 5.



Hình 4: Hình ảnh ECSTM ở các độ phân giải khác nhau mô tả cấu trúc dimer của các phân tử $DBV^{\bullet+}$ trên bề mặt HOPG. Mỗi điểm sáng (hình a) gồm 2 phân tử $DBV^{\bullet+}$ (hình b). Thông số phép đo: điện thế áp vào điện cực HOPG là $E = -0,67$ V, $I_t = 0,3$ nA, $U_b = 0,1$ V.

Tương tự như ở trạng thái oxi hóa +1, các phân tử ở trạng thái không mang điện cũng hấp phụ và tự sắp xếp trên bề mặt HOPG tạo thành cấu trúc hoàn chỉnh. Các phân tử cũng xếp theo hàng và tạo thành những miền phân tử cùng hướng. Nhưng nếu các phân tử $DBV^{\bullet+}$ tạo cấu trúc dimer thì các phân tử DBV^0 hình thành cấu trúc stacking trên bề mặt HOPG. Trong mỗi hàng, các phân tử DBV^0 xếp song song nhau.



Hình 5: Hình ảnh ECSTM ở các độ phân giải khác nhau mô tả cấu trúc stacking của các phân tử DBV^{2+} trên bề mặt HOPG. Thông số phép đo: điện thế áp vào điện cực HOPG là $E = -0,80$ V, $I_t = 0,3$ nA, $U_b = 0,1$ V.

Tương tác Van der Waal giữa phân tử hấp phụ và HOPG là nguyên nhân giúp các phân tử dibenzyl viologen có thể hấp phụ vật lý trên bề mặt điện cực HOPG [29]. Tuy nhiên, quá trình tự sắp xếp hình thành những cấu trúc xác định của các phân tử trên bề mặt rắn là do tương tác $\pi - \pi$ liên phân tử bởi dibenzyl viologen chứa hệ thống vòng thơm [30-31]. Kết quả tính toán lý thuyết cho thấy góc nhị diện giữa nhân 4,4-pyridyl và hai nhóm benzyl trong các phân tử DBV^{2+} , $DBV^{\bullet+}$ và DBV^0 lần lượt là $\Phi = 40,11^\circ$, $5,41^\circ$ và $0,11^\circ$ [31]. Góc nhị diện tạo nên giữa hai mặt phẳng

chứa hai vòng pyridine trong phân tử DBV^{2+} là tương đối cao, làm cho chúng không thể sắp xếp trên bề mặt rắn theo cách mà giữa chúng có thể tồn tại tương tác $\pi - \pi$. Tương tác đẩy giữa các dication hầu như chiếm ưu thế nên chúng tồn tại khá linh động trên bề mặt điện cực. Ngược lại, góc nhị diện gần như bằng 0 trong phân tử DBV^0 giúp chúng có thể xếp song song nhau trên bề mặt rắn. Trong khi đó, góc nhị diện trong các phân tử $DBV^{\bullet+}$ khá nhỏ, đủ để tồn tại tương tác $\pi - \pi$ giữa chúng nhưng mức độ thấp hơn giữa các phân tử DBV^0 . Do đó, mật độ phân tử DBV^0 cao hơn so với mật độ $DBV^{\bullet+}$ trong các pha hấp phụ tương ứng trên bề mặt HOPG.

Kết luận

Tính chất điện hóa và cấu trúc bề mặt của dibenzyl viologen đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng kết hợp phương pháp CV và ECSTM. Trạng thái oxi hóa khử của phân tử dibenzyl viologen tại giao diện phân cách điện cực HOPG/chất điện ly có thể được kiểm soát thông qua điện thế áp vào điện cực. Các phân tử dication hấp phụ vật lý ở vùng thế dương hơn $-0,60$ V, các monocation gốc $DBV^{\bullet+}$ và phân tử trung tính DBV^0 tự sắp xếp, hình thành các pha tương ứng là dimer ở vùng thế $-0,6$ V ÷ $-0,77$ V và stacking ở vùng thế âm hơn $-0,77$ V trên bề mặt HOPG.

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. Nhóm tác giả cảm ơn sự hỗ trợ đo mẫu của nhóm nghiên cứu của GS. Steven De Feyter, KU Leuven, vương quốc Bỉ.

Tài liệu tham khảo

1. Geim, A. K., Science 324 5934 (2009) 1530. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>
2. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Science 306 5696 (2004) 666. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
3. Olabi, A. G.; Abdelkareem, M. A.; Wilberforce, T.; Sayed, E. T., Renewable and Sustainable Energy Reviews (2021)110026. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110026>
4. Tiwari, S. K.; Sahoo, S.; Wang, N.; Huczko, A., Journal of Science: Advanced Materials and Devices

- (2020)10-29.
<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.006>
5. Phillipson, R.; Lockhart de la Rosa, C. J.; Teyssandier, J.; Walke, P.; Waghray, D.; Fujita, Y.; Adisojoso, J.; Mali, K. S.; Asselberghs, I.; Huyghebaert, C.; Uji-i, H.; De Gendt, S.; De Feyter, S., *Nanoscale* (2016)20017-20026. <https://doi.org/10.1039/C6NR07912A>
 6. Kim, Y.; Ryu, J.; Park, M.; Kim, E. S.; Yoo, J. M.; Park, J.; Kang, J. H.; Hong, B. H., *ACS Nano* (2014) 868-874.
<https://doi.org/10.1021/nn405596j>
 7. Joshi, P.; Huang, H.-H.; Yadav, R.; Hara, M.; Yoshimura, M., *Catalysis Science & Technology*, (2020)6599-6610.
<https://doi.org/10.1039/D0CY00919A>
 8. Pawlak, R.; Liu, X.; Ninova, S.; D'Astolfo, P.; Drechsel, C.; Sangtarash, S.; Häner, R.; Decurtins, S.; Sadeghi, H.; Lambert, C. J.; Aschauer, U.; Liu, S.-X.; Meyer, E., *Journal of the American Chemical Society* (2020)12568-12573.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c03946>
 9. Xia, Z.; Leonardi, F.; Gobbi, M.; Liu, Y.; Bellani, V.; Liscio, A.; Kovtun, A.; Li, R.; Feng, X.; Orgiu, E.; Samorì, P.; Treossi, E.; Palermo, V., *ACS Nano* (2016)7125-7134.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03278>
 10. Mali, K. S.; Greenwood, J.; Adisojoso, J.; Phillipson, R.; De Feyter, S., *Nanoscale* (2015)1566-1585.
<https://doi.org/10.1039/C4NR06470D>
 11. Márkus, B. G.; Szirmai, P.; Edlthammer, K. F.; Eckerlein, P.; Hirsch, A.; Hauke, F.; Nemes, N. M.; Chacón-Torres, J. C.; Náfrádi, B.; Forró, L.; Pichler, T.; Simon, F., *ACS Nano* (2020)7492-7501.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03191>
 12. Gadipelli, S.; Guo, Z. X., *Progress in Materials Science* (2015) 1-60.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.10.004>
 13. Zhang, J.-N.; Ma, L.; Zhang, M.; Zhang, J.-M., *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 118 (2020) 113879.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113879>
 14. Wei, P.; Liu, N.; Lee, H. R.; Adijanto, E.; Ci, L.; Naab, B. D.; Zhong, J. Q.; Park, J.; Chen, W.; Cui, Y.; Bao, Z., *Nano Letters* (2013)1890-1897.
<https://doi.org/10.1021/nl303410g>
 15. Singh, A. K.; Chaudhary, V.; Singh, A. K.; Sinha, S. R. P., *Materials Today: Proceedings* (2021)2919-2924.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.352>
 29. Phan, T. H.; Wandelt, K., *Int J Mol Sci* 14 3 (2013) 4498-4524.
 16. Ramadan, S.; Zhang, Y.; Tsang, D. K. H.; Shaforost, O.; Xu, L.; Bower, R.; Dunlop, I. E.; Petrov, P. K.; Klein, N., *ACS Omega* (2021) 4767-4775.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05631>
 17. Phan, T. H.; Van Gorp, H.; Li, Z.; Trung Huynh, T. M.; Fujita, Y.; Verstraete, L.; Eyley, S.; Thielemans, W.; Uji-i, H.; Hirsch, B. E.; Mertens, S. F. L.; Greenwood, J.; Ivasenko, O.; De Feyter, S., *ACS Nano* (2019)5559-5571.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00439>
 18. Phan, T. H.; Breuer, S.; Hahn, U.; Pham, D. T.; Torres, T.; Wandelt, K., *The Journal of Physical Chemistry C* (2014)457-467.
<https://doi.org/10.1021/jp410002p>
 19. Kiriya, D.; Tosun, M.; Zhao, P.; Kang, J. S.; Javey, A., *Journal of the American Chemical Society* (2014)7853-7856.
 20. Montalti, M. C., A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T., *Handbook of Photochemistry*, 3rd ed. CRC Press: Boca Raton, FL 2006. ISBN 9780367577902
 21. Sessi, P.; Guest, J. R.; Bode, M.; Guisinger, N. P., *Nano Letters*(2009) 4343-4347.
<https://doi.org/10.1021/nl902605t>
 22. MacLeod, B. A.; Stanton, N. J.; Gould, I. E.; Wesenberg, D.; Ihly, R.; Owczarczyk, Z. R.; Hurst, K. E.; Fewox, C. S.; Folmar, C. N.; Holman Hughes, K.; Zink, B. L.; Blackburn, J. L.; Ferguson, A. J., *Energy & Environmental Science* (2017)2168-2179.
<https://doi.org/10.1039/C7EE01130J>
 23. Beladi-Mousavi, S. M.; Sadaf, S.; Mahmood, A. M.; Walder, L., *ACS Nano* (2017) 8730-8740.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02310>
 24. Rebutini, V.; Fazio, E.; Santangelo, S.; Neri, F.; Caputo, G.; Martin, C.; Brousse, T.; Favier, F.; Pinna, N., *Chemistry – A European Journal* (2015)12465-12474. <https://doi.org/10.1002/chem.201500836>
 25. Jo, K.; Choi, J.; Kim, H., *Journal of Materials Chemistry C* (2017) 5395-5401.
<https://doi.org/10.1039/C7TC01099K>
 26. Lee, S. Y.; Duong, D. L.; Vu, Q. A.; Jin, Y.; Kim, P.; Lee, Y. H., *ACS Nano* (2015) 9034-9042.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03130>
 27. Huynh, T. M. T.; Phan, T. H.; Ivasenko, O.; Mertens, S. F. L.; De Feyter, S., *Nanoscale* (2017)362-368.
<https://doi.org/10.1039/C6NR07519C>
 28. Wilms, M.; Kruff, M.; Bermes, G.; Wandelt, K., *Review of Scientific Instruments* (1999) 3641-3650.
<https://doi.org/10.1063/1.1149971>
<https://10.3390/ijms14034498>

30. Pham, D.-T.; Gentz, K.; Zörlein, C.; Hai, N. T. M.; Tsay, S.-L.; Kirchner, B.; Kossmann, S.; Wandelt, K.; Broekmann, P., *New Journal of Chemistry* (2006)1439-1451.
<https://doi.org/10.1039/B609421J>
31. Pham, D.-T.; Tsay, S.-L.; Gentz, K.; Zoerlein, C.; Kossmann, S.; Tsay, J.-S.; Kirchner, B.; Wandelt, K.; Broekmann, P., *The Journal of Physical Chemistry C*, (2007) 16428-16436.
<https://doi.org/10.1021/jp073469q>