



Biến tính bề mặt vật liệu graphite bởi phân tử diazonium bằng phương pháp cấy ghép điện hóa

Diazonium based surface functionalization of graphite by electrochemical grafting

Võ Thị Thúy Hằng, Nguyễn Duy Điền, Trần Thế Thi, Huỳnh Thị Miền Trung,* và Phan Thanh Hải*

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

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

ARTICLE INFO

Received: 15/3/2020

Accepted: 30/6/2020

Keywords:

Electrochemical grafting, graphitic surfaces, cyclic voltammetry, Raman spectroscopy, atomic force microscopy

ABSTRACT

In this respect, a combination of cyclic voltammetry (CV), Raman spectroscopy, and Atomic Force Microscopy (AFM) is employed to characterize the structural, electrochemical and electronic properties of diazonium thin layers covalently functionalized highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) surface. As a consequence, a grafted layer thin film of 4-nitro-benzene-diazonium tetrafluoroborate (4-NBD) is formed on HOPG surface with an average thickness of about 3.5 ± 0.2 nm. A D-band peak appearance at the wave length of 1336 cm^{-1} on the Raman spectrum indicates an enhancing of defects caused by covalent C-C bonds. A tentative model illustrating the formation of 4-NBD grafted multilayer governed by the dendritic mechanism is also proposed. This finding opens a new approach to control the degree of functionalization of graphitic surfaces and other 2D materials.

Giới thiệu chung

Graphene là vật liệu hai chiều của carbon lai hóa sp^2 , đã và đang nhận được sự quan tâm đặc biệt vì graphene sở hữu tính chất nhiệt, điện, quang và cơ vượt trội so với các vật liệu tiên tiến khác [1,2]. Tuy nhiên, tính chất siêu dẫn và khả năng hòa tan thấp trong các dung môi đã làm hạn chế khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực công nghệ cao [3].

Biến tính bề mặt ở kích thước nano bằng các màng phân tử hữu cơ được cho là có thể mở rộng vùng cấm năng lượng và/hoặc thay đổi độ dẫn electron của graphene (doping) thông qua quá trình cho/nhận electron giữa phân tử hấp phụ và graphene, từ đó mở rộng khả năng ứng dụng của vật liệu này trong các lĩnh vực như thiết bị điện tử, cảm biến sinh học và vật

liệu composite [4]. Bề mặt vật liệu graphene có thể biến tính bởi màng phân tử hữu cơ thông qua hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học. Biến tính thông qua hấp phụ vật lý dựa trên quá trình hấp phụ vật lý của các phân tử hữu cơ gắn các nhóm chức khác nhau, do đó chỉ có thể làm thay đổi độ dẫn mà không làm thay đổi cấu trúc của graphene. Ngược lại, biến tính thông qua hấp phụ hóa học là tạo ra các sai hỏng (carbon lai hóa sp^3) trong mạng carbon lai hóa sp^2 của graphene thông qua các liên kết cộng hóa trị giữa chất hấp phụ và graphene, chẳng hạn như quá trình hydro hóa, oxy hóa, florua hóa,...[6,7]. Vì graphene và đặc biệt là graphite nhiệt phân định hướng (HOPG) có độ hoạt hóa rất thấp, các điện tử π phân bố trên toàn bộ mạng hai chiều của chúng, nên để biến tính thành công các vật liệu carbon này, phân tử hữu cơ được chọn cần có khả năng hoạt động hóa học cao.

Trong phạm vi bài báo này, phương pháp cấy ghép điện hóa được sử dụng để biến tính hóa học bề mặt vật liệu HOPG (mô hình lý tưởng để nghiên cứu thay thế cho graphene). Phân tử hữu cơ hấp phụ là 4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate, viết tắt là 4-NBD, một dẫn xuất tiêu biểu của họ phân tử diazonium. Cấu trúc bề mặt ở kích thước nano, tính chất điện hóa và tính chất điện tử của HOPG trước và sau khi biến tính được khảo sát bằng các phương pháp thế quét vòng tuần hoàn (CV), hiển vi lực nguyên tử (AFM) và phổ Raman.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các nguyên liệu và hóa chất sử dụng bao gồm: KCl, H₂SO₄ (Merck, Đức); 4-NBD (97%, Sigma-Aldrich); nước siêu sạch (nước Milli-Q, điện trở suất > 18 MΩ.cm, TOC < 4 ppb) được sử dụng để pha các dung dịch điện phân; khí N₂ (độ tinh khiết 99%).

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 cách sử dụng băng keo để bóc tách các lớp bề mặt ngoài cùng.

Các phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) 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. Phổ raman được đo trên hệ OmegaScopeTM 1000 (AIST-NT), áp suất khí quyển và nhiệt độ phòng với chùm laser có bước sóng 632.8 nm từ nguồn He-Ne.

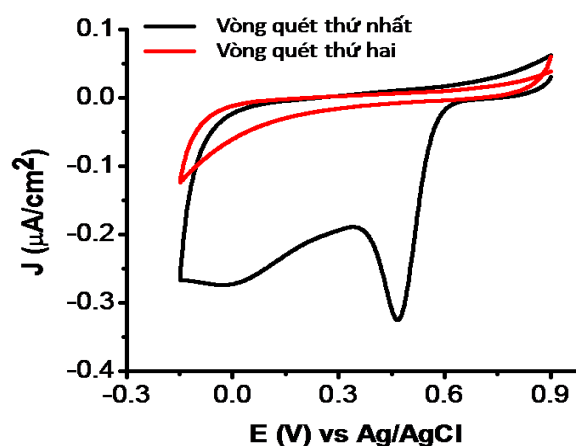
Các phép đo AFM được thực hiện trên hệ AFM đa năng ở điều kiện thường (T = 20-30 °C, độ ẩm khoảng 50%) trên thiết bị PicoLE sử dụng hệ điều khiển Nanoscope IV (Veeco/Digital Instruments); phần mềm WSxM 5.0 được sử dụng để phân tích hình ảnh AFM [8].

Hệ vật liệu màng 4-NBD/HOPG được chế tạo bằng phương pháp cấy ghép điện hóa sử dụng hệ điện hóa ba điện cực tự chế với diện tích bề mặt điện cực HOPG là 38.5 mm². Quá trình cấy ghép điện hóa sử dụng phương pháp thế quét vòng tuần hoàn với các thông số cụ thể như sau: Số vòng quét: 03 vòng; vùng thế: từ +0.5 ÷ -0.6V; tốc độ quét: 50 mV/s. Hệ vật liệu sau khi chế tạo được rửa bằng toluene và nước milli-Q để loại bỏ các phân tử hữu cơ hấp phụ vật lý trên bề mặt rỗng, cuối cùng được sấy khô bằng khí N₂.

Kết quả và thảo luận

Cấy ghép điện hóa phân tử diazonium trên bề mặt HOPG

Kết quả của quá trình cấy ghép điện hóa các phân tử 4-NBD trên bề mặt điện cực HOPG (4-NBD/HOPG) từ dung dịch 1mM 4-NBD + 10 mM KCl + 5 mM H₂SO₄ bằng phương pháp thế quét vòng tuần hoàn (CV) được trình bày trong hình 1.

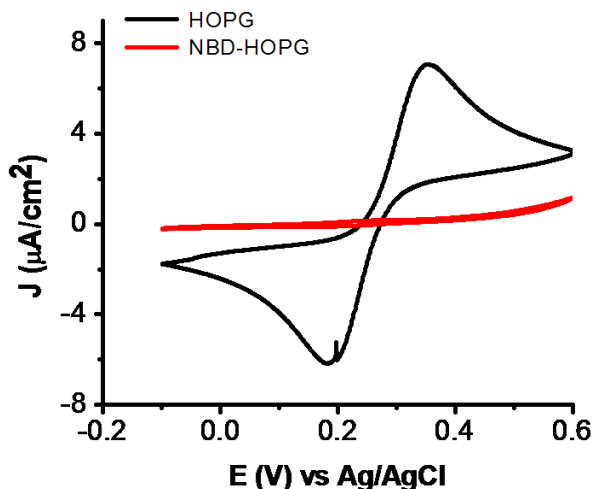


Hình 1: Thế quét vòng tuần hoàn của hệ vật liệu HOPG trong dung dịch KCl 10 mM + H₂SO₄ 5 mM chứa các phân tử 4-NBD; tốc độ quét dE/dt = 50mV/s.

Ở vòng quét thứ nhất ghi nhận một pic khử cường độ cao tại vùng thế E = +0.47 V vs Ag/AgCl và một pic khử tại vùng thế E = 0.0 V vs Ag/AgCl có cường độ nhỏ hơn (đường màu đen). Các pic này được cho là kết quả của quá trình khử các cation 4-NBD thành các gốc aryl tương ứng có khả năng liên kết trực tiếp với bề mặt graphite bằng liên kết cộng hóa trị C-C [9,10]. Tuy nhiên, các pic khử này không còn xuất hiện ở vòng quét thứ hai (đường màu đỏ). Điều đó cho thấy, trong vòng quét thứ hai, quá trình trao đổi electron giữa bề mặt điện cực HOPG và các phân tử 4-NBD hầu như không xảy ra. Hay nói cách khác, hầu như bề mặt điện cực HOPG đã được cấy ghép bởi các phân tử 4-NBD trong vòng quét đầu tiên.

Để khẳng định một lần nữa sự tồn tại của màng phân tử 4-NBD trên bề mặt HOPG, chúng tôi sử dụng phép đo CV của hệ điện cực HOPG và 4-NBD/HOPG trong dung dịch điện phân K₄Fe(CN)₆ 1 mM + Na₂SO₄ 0.2 M (Hình 2). Kết quả cho thấy, đối với điện cực HOPG chưa biến tính, cặp pic oxi hóa khử tương ứng với quá trình cho nhận electron của cặp oxi hóa khử [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ được ghi nhận tại E_R = +0.16 V và E_O = +0.24 V vs Ag/AgCl (CV màu đen). Tuy nhiên, đối với điện cực HOPG đã được biến tính bởi các màng hữu cơ 4-NBD thì cặp pic oxi hóa khử này hầu như biến mất (đường CV màu đỏ). Như vậy, bề mặt điện cực

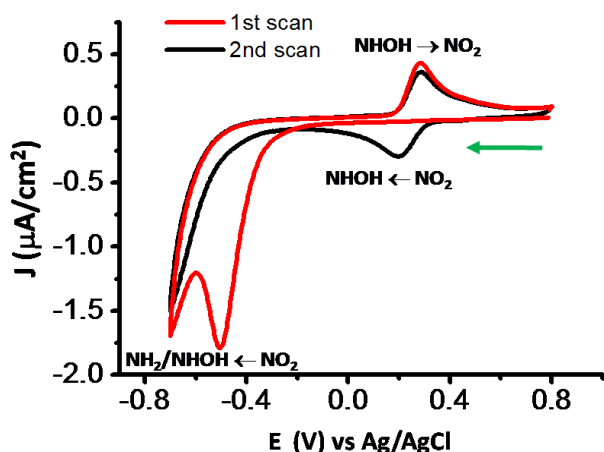
HOPG hầu như đã được phủ hoàn toàn bởi các phân tử 4-NBD, dẫn đến cản trở quá trình trao đổi electron tại bề mặt giao diện chất điện phân/HOPG [11].



Hình 2: So sánh khả năng trao đổi electron của hệ vật liệu HOPG và 4-NBD/HOPG sử dụng dung dịch thử $K_4Fe(CN)_6$ 1mM + Na_2SO_4 0.2 M ; tốc độ quét $dE/dt = 50mV/s$.

Tính chất điện hóa của màng diazonium

Phương pháp CV cũng được sử dụng để khảo sát quá trình trao đổi electron của nhóm chức NO_2 trong màng phân tử 4-NBD. Hình 3 mô tả CV của hệ vật liệu 4-NBD/HOPG đo trong dung dịch đậm KCl 10 mM + H_2SO_4 5 mM . Ở vòng quét đầu tiên (CV màu đỏ), cặp pic oxi hóa khử không thuận nghịch được ghi nhận lần lượt tại các điện thế $E_R = -0.78$ V và $E_O = 0.3$ V vs Ag/AgCl. Tuy nhiên, pic khử này hoàn toàn biến mất ở vòng quét thứ hai đồng thời ghi nhận pic khử mới tại $E_R = 0.13$ V.

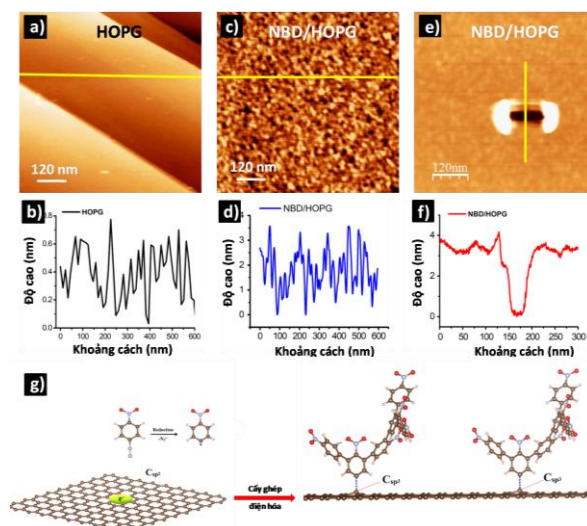


Hình 3: Hai thế quét vòng tuần hoàn liên tiếp của hệ vật liệu 4-NBD/HOPG được đo trong dung dịch H_2SO_4 5mM mô tả quá trình oxi hóa khử của nhóm chức NO_2 ; tốc độ quét $dE/dt = 50mV/s$.

Điều thú vị là pic khử này tạo với pic oxi hóa ($E_O = 0.3$ V vs Ag/Ag) một cặp pic oxi hóa khử thuận nghịch (CV màu đen). Theo nhận định của chúng tôi và tham khảo một vài tài liệu liên quan [12-14], pic khử trong CV thứ nhất là kết quả của quá trình khử nhóm chức nitro (NO_2) thành các gốc amino (NH_2) và/hoặc hydroxyamino (NHOH), trong khi đó cặp đỉnh thuận nghịch ghi nhận được trên CV thứ hai chính là quá trình oxi hóa khử của cặp đôi NHOH/ NO_2 . Kết quả này một lần nữa cho phép kết luận rằng bề mặt HOPG đã được cấy ghép thành công bởi các phân tử 4-NBD.

Hình thái học bề mặt

Hình thái học bề mặt của vật liệu HOPG và 4-NBD/HOPG được đặc trưng bằng phương pháp AFM (Hình 4). So với bề mặt HOPG (Hình 4a) , bề mặt điện cực HOPG sau cấy ghép được phủ một lớp màng của phân tử hữu cơ này (Hình 4c). Nhóm chức NO_2 gắn trên vị trí para của vòng benzene trong phân tử 4-NBD nên các gốc aryl tự do tạo thành không những phản ứng với các nguyên tử carbon trên bề mặt HOPG mà còn tương tác với các gốc aryl đã được cấy ghép trên HOPG tại các vị trí meta tạo nên các nhóm phân tử dạng nấm (dendritic features). Nói cách khác màng phân tử hữu cơ trên HOPG là màng đa lớp với độ gồ ghề trung bình tính theo phần mềm WSxM khoảng 0.82 nm, nghĩa là gấp 3 lần so với bề mặt HOPG(Hình 4b,d). Cấu trúc dạng nấm này gây hiệu ứng án ngữ không gian, thường làm ngăn cản quá trình cấy ghép trực tiếp tiếp theo của các phân tử 4-NBD trên bề mặt HOPG.



Hình 4: (a, c) Hình thái học bề mặt của hệ vật liệu HOPG trước và sau khi được cấy ghép điện hóa bởi phân tử 4-NBD và (b,d) độ gồ gề bề mặt của HOPG và vật liệu 4-NBD /HOPG; (e,f) Độ dày của màng phân tử

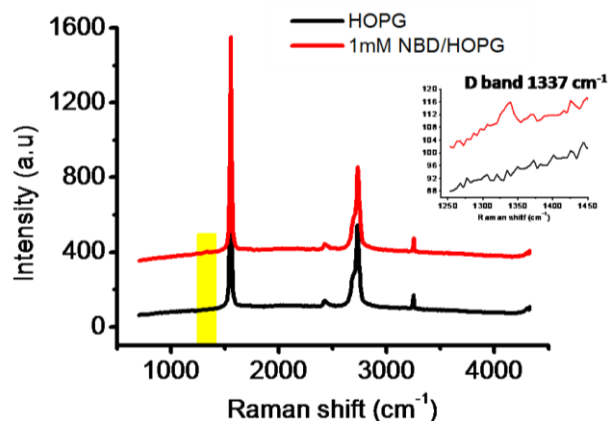
tử 4-NBD cấy ghép điện hóa trên bề mặt HOPG đo bằng phương pháp AFM cho thấy chiều dày trung bình là 3.5 ± 02 nm; g) Mô hình mô tả quy trình khử phân tử 4-NBD trong dung dịch và sự hình thành màng đa lớp trên bề mặt HOPG sau khi cấy ghép điện hóa.

Để xác định chính xác độ dày của các màng 4-NBD, chúng tôi đã loại bỏ cục bộ các phân tử hữu cơ trên HOPG bằng đầu dò AFM nhằm xác định sự chênh lệch về độ cao giữa vùng bề mặt HOPG không biến tính và vùng bề mặt HOPG biến tính. Kết quả cho thấy màng 4-NBD có độ dày khoảng 3.5 ± 02 nm (Hình 4 e-f), giá trị này tương đương với chiều dày của màng đa lớp [15]. Cần chú ý rằng, các phân tử 4-NBD bị quét nằm lại ở hai bên mép của vùng bề mặt vừa được quét bởi đầu dò. Mật độ phân tử hữu cơ ở hai mép này cao hơn những vị trí còn lại, tạo nên hiệu ứng tương phản mạnh trên hình ảnh AFM (Hình 4e). Mô hình của sự hình thành màng đa lớp 4-NBD trên nền HOPG được mô tả trong hình 4g.

Phổ Raman

Phổ Raman được sử dụng để khảo sát mức độ sai hỏng hình thành trên bề mặt hệ vật liệu carbon sau khi được cấy ghép bởi các phân tử 4-NBD. Đỉnh D trong phổ Raman của HOPG chỉ xuất hiện khi hệ vật liệu này có các sai hỏng mạng tinh thể do sự hình thành của carbon lai hóa sp^3 sau khi tạo thành liên kết C-C với phân tử hữu cơ [16]. Tỷ lệ giữa cường độ đỉnh D và đỉnh G (I_D/I_G) cho phép xác định mật độ của các sai hỏng và là cơ sở để khảo sát mức độ biến tính bề mặt hệ vật liệu [3,17]. Hình 5 mô tả phổ Raman của hệ vật liệu HOPG (đường màu đen) và 4-NBD/HOPG (đường màu đỏ).

Hai đỉnh phổ đặc trưng của vật liệu carbon tại 1576 cm^{-1} và 2679 cm^{-1} được ghi nhận trên cả hai hệ vật liệu là các đỉnh G (G-band) và 2D (2D-band). So sánh với phổ của HOPG, trên phổ Raman của hệ vật liệu 4-NBD/HOPG còn có thêm một đỉnh phổ D (D-band) tại 1336 cm^{-1} (khung màu vàng). Đỉnh phổ này (hình chèn) chỉ xuất hiện khi cấu trúc mạng carbon sp^2 bị biến dạng. Kết quả thu được cho thấy cường độ đỉnh D của hệ vật liệu 4-NBD/HOPG khá nhỏ. Cụ thể, tỷ lệ I_D/I_G của 4-NBD/HOPG là 0.006. Như vậy, mức độ sai hỏng sp^3 trên bề mặt HOPG do sự cấy ghép trực tiếp của các gốc 4-NBD lên trên bề mặt HOPG là khá thấp. Chú ý rằng, đỉnh D không xuất hiện trên bề mặt HOPG chưa biến tính (đường màu đen), nghĩa là bề mặt hệ vật liệu HOPG được sử dụng khá hoàn hảo và không bị hư hại khi sử dụng tia laser trong quá trình đo Raman.



Hình 5: Phổ Raman của hệ vật liệu HOPG, 4-NBD/HOPG cho thấy sự hình thành đỉnh D gây ra bởi các sai hỏng trên bề mặt tinh thể HOPG.

Kết luận

Kết quả của các phép đo CV, AFM và Raman xác nhận bề mặt HOPG đã được cấy ghép bởi các phân tử 4-NBD thông qua liên kết cộng hóa trị C-C tạo thành hệ vật liệu màng 4-NBD/HOPG. Kết quả thu được này cho phép nhóm tác giả tiếp tục áp dụng quy trình biến tính cho các hệ vật liệu khác như kim loại và các loại vật liệu hai chiều tiên tiến như MoS_2 , WS_2 ,... nhằm mở rộng khả năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực vật liệu điện tử nano.

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 cũng 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. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306 (5696), (2004) 666-669; [HTTPS://DOI.ORG/10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896).
2. Cai, W.; Moore, A. L.; Zhu, Y.; Li, X.; Chen, S.; Shi, L.; Ruoff, R. S., Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 10 (5), (2010) 1645-1651; <https://doi.org/10.1021/nl9041966>.
3. Avouris, P., Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices. *Nano Letters*, 10 (11), (2010) 4285-4294, <https://doi.org/10.1021/nl102824h>.

4. Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S., and Govindaraj, A. Graphene: The New Two Dimensional Nanomaterial. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, (2009) 7752–7777; <https://doi.org/10.1002/anie.200901678>.
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., Tunable doping of graphene by using physisorbed self-assembled networks. *Nanoscale* 8 48 (2016) 20017–20026. <https://doi.org/10.1039/c6nr07912a>.
6. Park, J.; Yan, M., Covalent Functionalization of Graphene with Reactive Intermediates. *Accounts of Chemical Research*, 46 1 (2013) 181–189. <https://doi.org/10.1021/ar300172h>.
7. Johns, J. E.; Hersam, M. C., Atomic Covalent Functionalization of Graphene. *Accounts of Chemical Research* 46 1 (2013) 77–86. <https://doi.org/10.1021/ar300143e>.
8. Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J.; Baro, A. M. Wsxn: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 78, (2007) 8. <https://doi.org/10.1063/1.2432410>.
9. Kirkman, P. M.; Guell, A. G.; Cuharuc, A. S.; Unwin, P. R. Spatial and Temporal Control of the Diazonium Modification of sp² Carbon Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 136, (2014) 36–39. <https://doi.org/10.1021/ja410467e>.
10. Baranton, S.; Belanger, D. Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *J. Phys. Chem. B* 109, (2005) 24401–24410. <https://doi.org/10.1021/jp054513+>.
11. Amour, M. D., and Bélanger, D. Stability of Substituted Phenyl Groups Electrochemically Grafted at Carbon Electrode Surface. *J. Phys. Chem. B* 107, (2003) 4811–4817. <https://doi.org/10.1021/jp027223r>.
12. Barriere, F.; Downard, A. J., Covalent Modification of Graphitic Carbon Substrates by Non-Electrochemical Methods. *J. Solid State Electrochem.* 12, (2008) 1231–1244. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0526-2>.
13. Pinson, J.; Podvorica, F., Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem. Soc. Rev.* 34, (2005) 429–439. <https://doi.org/10.1039/B406228K>.
14. Malmos, K.; Dong, M. D.; Pillai, S.; Kingshott, P.; Besenbacher, F.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K., Using a Hydrazone-Protected Benzenediazonium Salt to Introduce a near-Monolayer of Benzaldehyde on Glassy Carbon Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 131, (2009) 4928–4936; <https://doi.org/10.1021/ja809816x>.
15. Ma, H. F.; Lee, L.; Brooksby, P. A.; Brown, S. A.; Fraser, S. J.; Gordon, K. C.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Scanning Tunneling and Atomic Force Microscopy Evidence for Covalent and Noncovalent Interactions between Aryl Films and Highly Ordered Pyrolytic Graphite. *J. Phys. Chem. C* 118, (2014) 5820–5826. <https://doi.org/10.1021/jp411826s>.
16. Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Phys. Rev. B* 61, (2000) 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/physrevb>.
17. Koehler, F. M.; Luechinger, N. A.; Ziegler, D.; Athanassiou, E. K.; Grass, R.N.; Rossi, A.; Hierold, C.; Stemmer, A.; Stark, W. J. Permanent Pattern-Resolved Adjustment of the Surface Potential of Graphene-like Carbon through Chemical Functionalization. *Angew. Chem., Int. Ed.* 48, (2009) 224–227. <https://doi.org/10.1002/anie.200804485>.