Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

https://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Tổng hợp hệ vật liệu màng đơn lớp 3,4,5-trimethoxybenzenediazonium trên nền graphite bằng phương pháp điện hóa

Electrochemical grafting assisted modification of graphite surface by 3,4,5-trimethoxybenzenediazonium based monolayer

Huỳnh Thị Miền Trung*, Trần Năm Trung, Lê Thị Ngọc Loan, Nguyễn Thị Xuân Huynh, Phan Thanh Hải*

Khoa Khoa học Tự Nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Việt Nam
Email: huynhthimientrung@qnu.edu.vn, phanthanhhai@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 01/3/2023
Accepted: 06/4/2023
Published: 30/6/2023

Keywords:

Functionalization, Electrochemical grafting, Diazonium, Thin film, Graphite

ABSTRACT

A conventional route to create such nanoscale electronic devices using the autonomous ordering and assembly of organic molecules on atomically well-defined surfaces has been proposed. However, these thin films are unstable in realistic environments due to weak interaction between the organic molecules and crystal surfaces. Therefore, enhancing the interfacial interaction between them is assigned as the key approach to extend the scope of application of these promising monolayer thin films. In this work, we demonstrate the formation of an organic monolayer, namely 3,4,5-trimethoxy diazonium (3,4,5-TMD), on a Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG) electrode by using the power of electrochemical method. The structural properties at the nano scale as well as the bonding nature between 3,4,5-TMD adlayer and HOPG electrode at the interface were investigated by a combination of cyclic voltammetry (CV), atomic force spectroscopy (AFM) and Raman spectroscopy. As a result, the 3,4,5-TMD molecules covalently bond to carbon atoms located at the HOPG interface for forming a monolayer with its thickness of 0.92 ± 0.02 nm. This finding opens a partway to apply the electrochemical grafting for covalent functionalization of 2D materials on HOPG and other metallic surfaces.

Giới thiệu chung

Graphene, vật liệu carbon nano hai chiều (2D) với độ dày một lớp nguyên tử, có nhiều khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực công nghệ cao, chẳng hạn làm dây dẫn trong các linh kiện bán dẫn hiệu ứng trường (FETs) hoặc điện cực trong suốt trong các thiết bị quang điện, ... [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 [3, 4].

Biến tính bề mặt ở kích thước nano bằng màng phân tử hữu cơ thông qua hấp phụ vật lý hoặc hấp phụ hóa học hay còn gọi là cấy ghép (grafting) được xem là một trong những phương pháp hiệu quả để khắc phục những hạn chế trên, đồng thời mở rộng phạm vi ứng dụng của graphene [5]. Đối với phương pháp hấp phụ

https://doi.org/10.51316/jca.2023.031

vật lý, các phân tử hữu cơ chỉ hấp phụ nhờ tương tác yếu với bề mặt graphene và do đó các màng này thường kém bền. Trong khi đó, độ bền của màng phân tử hữu cơ trên bề mặt graphne có thể được tăng cường nhờ liên kết hóa học giữa chúng [6]. Tuy nhiên, do khả năng hoạt động hóa học của graphene khá thấp nên để biến tính vật liệu này, phân tử hấp phụ cần có khả năng hoạt động hóa học cao. Diazonium là phân tử hữu cơ thường được sử dụng để biến tính các vật liệu carbon như graphene và graphite (vật liệu đa lớp của graphene). Bằng cách khử điện hóa, các gốc aryl tự do sinh ra từ tiền chất diazonium có thể tạo liên kết hóa học C-C với bề mặt graphene/graphite [7-9]. Tuy nhiên, các gốc diazonium có đặc tính hoạt hóa rất cao, vì vậy chúng không những phản ứng với bề mặt graphene/graphite mà còn phản ứng với nhau. Trường hợp các diazonium phản ứng với phân tử đã hấp phụ hóa học trên bề mặt graphene/graphite sẽ tạo nên màng đa lớp phân tử. Khi đó, mật độ phân tử hấp phụ trực tiếp trên bề mặt giảm, tức là làm giảm mức độ biến tính của graphene/graphite. Vì vậy, việc kiểm soát sự hình thành màng đơn lớp của các phân diazonium được xem là giải pháp tối ưu để khắc phục vấn đề trên.

Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu về biến tính hóa học bề mặt graphite nhiệt phân định hướng, ký hiệu là HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) bằng phương pháp điện hóa sử dụng phân tử 3,4,5-trimethoxybenzenediazonium (3,4,5-TMD). 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 quét thế vòng tuần hoàn (CV), hiển vi lực nguyên tử (AFM) và phổ Raman. Kết quả khảo sát cho thấy, các phân tử 3,4,5-TMD liên kết hóa học với các nguyên tử carbon trên bề mặt HOPG để hình thành hệ vật liệu màng có cấu trúc đơn lớp phân tử với bề dày màng khoảng 0.92 ± 0.02 nm.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất gồm: $K_4Fe(CN)_6$ (99%, Sigma Aldrich), $NaNO_2$ (99%, Sigma Aldrich), HCl (Merck); 3,4,5-trimethoxyaniline (3,4,5-TMA, 97%, Sigma-Aldrich); nước siêu sạch (Milli-Q water, điện trở suất > 18 MΩ.cm, TOC < 4 ppb) được sử dụng để pha các dung dịch; khí N_2 (99%).

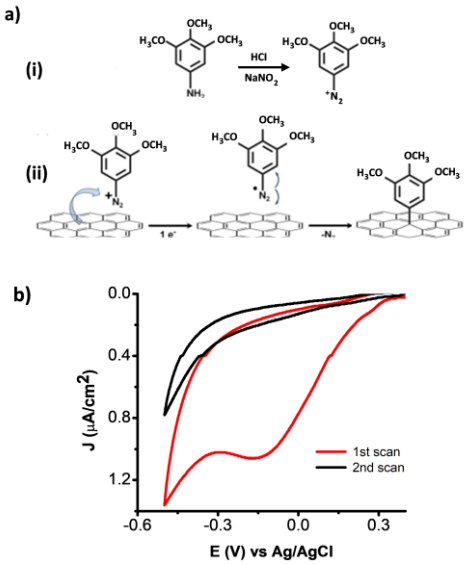
Đơn tinh thể HOPG (loại ZYB) được sản xuất bởi công ty Advanced Ceramics Inc. (Cleveland, USA). Trước khi tiến hành thí nghiệm, bề mặt HOPG được làm sạch bằng cách sử dụng băng keo để bóc tách vài lớp carbon trên bề mặt.

Hệ vật liệu màng 3,4,5-TMD trên bề mặt HOPG (ký hiệu là 3,4,5-TMD/HOPG) được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa CV. Vì phân tử 3,4,5-TMD không bền, nên chúng được tổng hợp trực tiếp trước khi hấp phụ hóa học lên bề mặt từ tiền chất amine tương ứng (3,4,5-trimethoxyaniline, ký hiệu là 3,4,5-TMA) bằng cách hòa tan 100 µL dung dịch $NaNO_2$ (0.1 M) vào 5 mL dung dịch H_2SO_4 50 mM + 3,4,5-TMA 2 mM, sau đó khuấy đều trong 3 phút. Phương pháp tổng hợp này được phát triển dựa trên tài liệu [7,8].

Các phép đo CV 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^2, điện cực so sánh Ag/AgCl (CKCl = 3 M) (Metrohm) và điện cực đối Pt. Các phép đo AFM được thực hiện trên hệ AFM đa năng sử dụng hệ điều khiển Nanoscope IV (Veeco/Digital Instruments). Phần mềm WSxM 5.0 được sử dụng để phân tích hình ảnh AFM [10]. Các phép đo Raman được thực hiện trên hệ OmegaScope 1000 (AIST-NT).

Kết quả và thảo luận

Tổng hợp hệ vật liệu 3,4,5-TMD trên bề mặt HOPG



Hình 1: a) Quá trình tổng hợp vật liệu màng 3,4,5-TMD/HOPG, b) Đường cong CV của điện cực HOPG trong dung dịch chứa phân tử 3,4,5-TMD, tốc độ quét dE/dt = 50mV/s

Hình 1a trình bày cơ chế hình thành màng phân tử 3,4,5-TMD trên nền HOPG. Hình 1b mô tả các đường cong CV của HOPG trong dung dịch chứa 3,4,5-TMD. Ở vòng quét thứ nhất ghi nhận một đỉnh khử chính tại E = -0.15 V vs Ag/AgCl (đường màu đỏ). Đỉnh khử này

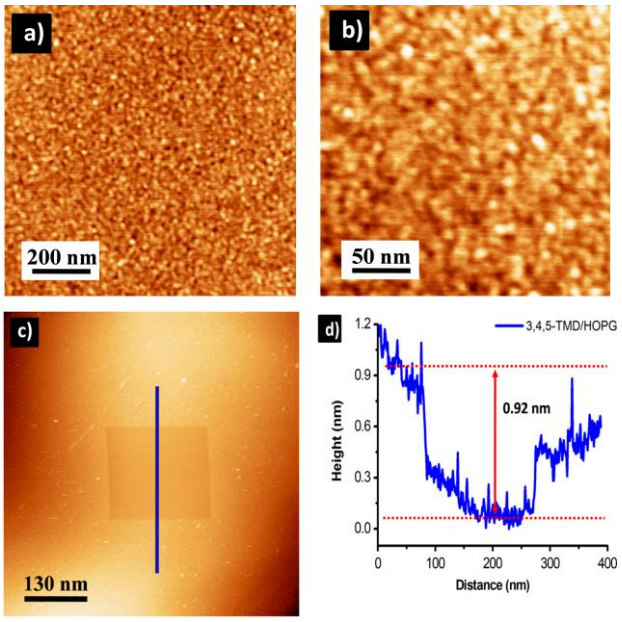
https://doi.org/10.51316/jca.2023.031

được cho là kết quả của quá trình khử các cation 3,4,5-TMD thành các gốc aryl tương ứng (Hình 1a-ii) [11,12].

Tuy nhiên, ở vòng quét thứ hai thì đỉnh khử không còn xuất hiện (đường màu đen). Điều này cho thấy, quá trình trao đổi electron giữa bề mặt điện cực HOPG và dung dịch điện phân không còn xảy ra ở vòng quét thứ hai, nghĩa là các gốc aryl tự do đã phản ứng và tạo liên kết hóa học C-C với bề mặt HOPG và màng đơn lớp phân tử 3,4,5-TMD được hình thành trên toàn bộ bề mặt ở vòng quét đầu tiên.

Hình thái bề mặt của hệ vật liệu 3,4,5-TMD/HOPG

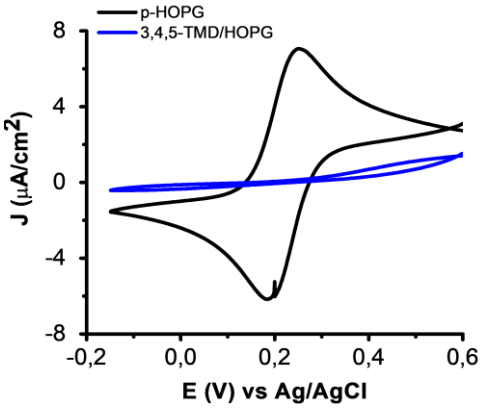
Hình thái học bề mặt của hệ vật liệu 3,4,5-TMD/HOPG được khảo sát bằng phương pháp AFM. Hình ảnh AFM cho thấy các phân tử 3,4,5-TMD tồn tại trên toàn bộ bề mặt của điện cực HOPG (Hình 2a, b).



Hình 2: (a, b) Hình thái bề mặt của vật liệu 3,4,5-TMD/HOPG; (c, d) Phép đo line profile mô tả độ dày của màng phân tử 3,4,5-TMD

Để đo độ dày màng phân tử này, chúng tôi đã dùng đầu dò AFM quét một phần lớp phân tử trên bề mặt điện cực HOPG (phần phân tử được quét nằm trong phần hình vuông của hình 2c), sự chênh lệch về độ cao giữa phần bề mặt chứa phân tử và không chứa phân tử chính là độ dày màng và được xác định dựa vào phép đo line profile. Hình 2d mô tả sự thay đổi về độ cao của bề mặt dọc theo đường thẳng màu xanh trong hình 2c. Kết quả phép đo cho thấy độ dày trung bình của lớp phân tử 3,4,5-TMD khoảng 0.92 ± 0.02 nm. Giá trị này tương đương với kích thước phân tử 3,4,5-TMD, nghĩa là màng 3,4,5-TMD hấp phụ hóa học trên bề mặt HOPG có cấu trúc đơn lớp phân tử [13]. Có thể nhận thấy rằng, sự có mặt của các nhóm chức -OCH_3 đã ngăn cản phản ứng giữa các phân tử 3,4,5-TMD trong dung dịch với các phân tử 3,4,5-TMD trên bề mặt. Kết quả là màng 3,4,5-TMD hình thành có cấu trúc đơn lớp phân tử.

Nhằm xem xét mật độ phân tử 3,4,5-TMD trên bề mặt HOPG, chúng tôi đã thực hiện phép đo CV của điện cực HOPG và 3,4,5-TMD/HOPG trong dung dịch $K_4Fe(CN)_6$ 1 mM + Na_2SO_4 0.2 M (Hình 3). Kết quả cho thấy, đối với điện cực HOPG, cặp đỉnh oxi hóa khử được ghi nhận tại E_R = +0.17 V và E_O = +0.24 V vs Ag/AgCl (CV màu đen), tương ứng với quá trình oxi hóa khử thuận nghịch đặc trưng của cặp cation Fe^{3+}/Fe^{2+}. Tuy nhiên, đối với điện cực HOPG được biến tính bằng màng phân tử 3,4,5-TMD thì cặp đỉnh oxi hóa khử này gần như không xuất hiện trong vùng thế khảo sát (CV màu xanh). Điều này cho thấy màng đơn lớp phân tử 3,4,5-TMD đã phủ toàn bộ bề mặt HOPG, gây nên hiệu ứng cản trở (blocking effect) quá trình trao đổi electron tại giao diện rắn/lỏng [14].



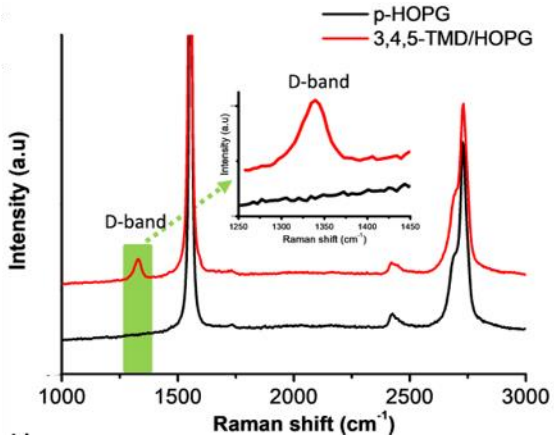
Hình 3: Các đường cong CV mô tả khả năng trao đổi electron của điện cực HOPG và 3,4,5-TMD/HOPG trong dung dịch $K_4Fe(CN)_6$ 1mM + Na_2SO_4 0.2 M; tốc độ quét dE/dt = 50mV/s

Sự hình thành liên kết giữa các phân tử 3,4,5-TMD và HOPG

Phổ Raman được sử dụng để khảo sát bản chất của liên kết hình thành giữa các phân tử 3,4,5-TMD và bề mặt điện cực HOPG. Bằng cách so sánh phổ Raman của điện cực HOPG trước và sau khi biến tính bởi màng 3,4,5-TMD (Hình 4) cho thấy đối với phổ của hệ 3,4,5-TMD/HOPG, ngoài những đỉnh phổ đặc trưng của vật liệu HOPG, bao gồm đỉnh G tại bước sóng 1576 và đỉnh 2D tại bước sóng 2679 cm^{-1} (đường màu đen), còn có sự xuất hiện của một đỉnh phổ tại bước sóng 1342 cm^{-1} (đường màu đỏ). Đỉnh phổ này được

https://doi.org/10.51316/jca.2023.031

quy cho đỉnh D (D band), với I_D/I_G = 0.07. Về lý thuyết, đỉnh này chỉ xuất hiện khi bề mặt HOPG xuất hiện các sai hỏng [15] tương ứng với sự biến đổi của C lai hóa sp^2 thành C lai hóa sp^3 trong vật liệu này. Như vậy, kết quả phổ Raman ghi nhận sự hình thành liên kết cộng hóa trị C-C giữa bề mặt HOPG, hay nói cách khác các phân tử 3,4,5-TMD đã hấp phụ hóa học lên trên bề mặt HOPG.



Hình 4: a) Phổ Raman của hệ vật liệu 3,4,5-TMD/HOPG cho thấy sự xuất hiện của đỉnh D do tạo thành liên kết C-C giữa HOPG và phân tử 3,4,5-TMD

Kết luận

Hệ vật liệu màng đơn lớp của các phân tử 3,4,5-TMD trên nền HOPG đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp điện hóa. Các phân tử 3,4,5-TMD liên kết hóa học với các nguyên tử carbon trên bề mặt HOPG hình thành hệ vật liệu màng có cấu trúc đơn lớp phân tử, che phủ toàn bộ bề mặt HOPG và có độ dày 0.92 ± 0.02 nm.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đề tài cấp Bộ mã số B2020-DQN-04. Nhóm nghiên cứu cảm ơn GS. Steven De Feyter đã hỗ trợ các phép đo AFM.

Tài liệu tham khảo

1. Olabi, A. G.; Abdelkareem, M. A.; Wilberforce, T.; Sayed, E. T., Renewable and Sustainable Energy Reviews 135 (2021) 110026. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110026
2. Tiwari, S. K.; Sahoo, S.; Wang, N.; Huczko, Journal of Science: Advanced Materials and Devices 5 1 (2020) 10- 29. https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.006
3. Phillipson, R.; Lockhart de la Rosa, C. J.; Teyssandier, J.; Walke, P.; Waghray, D.; Fujita, Y.; Adisoejoso, J.; Mali, K. S.; Asselberghs, I.; Huyghebaert, C.; Uji-i, H.; De Gendt, S.; De Feyter, S., Nanoscale 8 (48) (2016) 20017-20026. https://doi.org/10.1039/C6NR07912A
4. Avouris, P., Nano Letters 10 (11) (2010) 4285-4294. https://doi.org/10.1021/nl102824h
5. Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S., and Govindaraj, Angew. Chem. 48 (2009) 7752–7777. https://doi.org/10.1002/anie.200901678
6. González, R., Mali, K., De Feyter, S. Covalent Chemistry and Materials Science (2022). https://doi.org/10.1007/978-3-031-04398-7_8
7. G. Ambrosio, A. Brown, L. Daukiya, G. Drera, G. Di Santo, L. Petaccia, S. De Feyter, L. Sangaletti, S. Pagliara, Nanoscale 12 (2020) 9032-9037. https://doi.org/10.1039/D0NR01186J
8. R. Steeno, M.C. Rodríguez González, S. Eyley, W. Thielemans, K.S. Mali, S. De Feyter, Covalent Functionalization of Carbon Surfaces: Diaryliodonium versus Aryldiazonium Chemistry, Chemistry of Materials, 32 (2020) 5246-5255. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01393
9. K. Sampathkumar, V. Diez-Cabanes, P. Kovaricek, E. del Corro, M. Bouša, J. Hošek, M. Kalbac, O. Frank, The Journal of Physical Chemistry C, 123 (2019) 22397-22402. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06516
10. Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J.; Baro, Rev. Sci. Instrum. 78 (2007) 8. https://doi.org/10.1063/1.2432410
11. Singh, A. K.; Yakobson, B. I., Nano Lett. 9 (2009) 1540-1543. https://10.1021/nl803622c
12. Sessi, P.; Guest, J. R.; Bode, M.; Guisinger, N. P., Nano Lett. 9 (2009) 4343-4347. https://doi.org/10.1021/nl902605t
13. Ma, H. F.; Lee, L.; Brooksby, P. A.; Brown, S. A.; Fraser, S. J.; Gordon, K. C.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 5820–5826. https://doi.org/10.1021/jp411826s
14. De Andres, P. L.; Verges, J. A., Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 3. https://doi.org/10.1063/1.3010740
15. Ferrari, A. C.; Robertson, Phys. Rev. B 61 (2000) 14095–14107. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095