

Nghiên cứu chế tạo hệ vật liệu đơn lớp phân tử diazonium trên nền graphite bằng phương pháp cấy ghép điện hóa

Phan Thanh Hải*, Lê Cảnh Định, Hoàng Nhật Hiếu, Nguyễn Thị Xuân Huynh, Huỳnh Thị Miên Trung, Lê Thị Ngọc Loan, Trần Năm Trung

Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

Ngày nhận bài 22/12/2021; ngày chuyển phản biện 27/12/2021; ngày nhận phản biện 17/1/2022; ngày chấp nhận đăng 21/1/2022

Tóm tắt:

Biến tính bề mặt bằng màng đơn lớp phân tử hữu cơ được xem là một trong những phương pháp hiệu quả để mở rộng khả năng ứng dụng của vật liệu carbon trong lĩnh vực cảm biến điện hóa. Các phân tử diazonium thường được sử dụng để biến tính bề mặt vật liệu như graphite và graphene thông qua sự hình thành liên kết hóa học C-C giữa chúng. Tuy nhiên, khó khăn trong việc kiểm soát sự hình thành màng đơn lớp được xem là một trong những hạn chế của phương pháp này vì khả năng hoạt động hóa học rất mạnh của diazonium. Trong bài báo này, các tác giả trình bày phương pháp biến tính bề mặt vật liệu graphite nhiệt phân định hướng (HOPG) - một loại vật liệu đa lớp của graphene bằng phân tử 3,5-bis-tert-butylbenzenediazonium (3,5-TBD). Các nhóm chức tert-butyl gắn trên các vị trí 3,5 của vòng benzen làm cho các gốc aryl tự do sau khi hình thành không tương tác với những phân tử đã cấy ghép mà ưu tiên tạo liên kết với bề mặt điện cực HOPG để tạo thành màng đơn lớp phân tử. Tính chất điện hóa và hình thái học bề mặt của hệ màng đơn lớp 3,5-TBD được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV), hiển vi lực nguyên tử (AFM) và hiển vi xuyên hầm lượng tử (STM).

Từ khóa: biến tính bề mặt, cấy ghép điện hóa, đơn lớp phân tử, graphene, HOPG, phân tử diazonium.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Vật liệu carbon, đặc biệt là dẫn xuất dạng lớp của chúng - graphene đã và đang được ứng dụng một cách hiệu quả trong việc chế tạo vật liệu điện cực của các thiết bị cảm biến điện hóa [1, 2]. Biến tính bề mặt điện cực carbon là công đoạn rất quan trọng trong quá trình chế tạo các lớp cảm biến [3]. Tuy nhiên, các cảm biến điện hóa luôn làm việc trong môi trường dung dịch, vì vậy đòi hỏi các lớp màng kết dính trung gian không bị hòa tan trong khi cảm biến hoạt động. Để thỏa mãn điều kiện này, các phương pháp biến tính hóa học được áp dụng đảm bảo hình thành được các liên kết bền vững, nghĩa là tạo thành các liên kết hóa học giữa vật liệu biến tính với bề mặt graphene. Các phân tử diazonium thường được sử dụng để biến tính hóa học bề mặt graphite và graphene vì quy trình biến tính đơn giản và hiệu quả cao [4, 5]. Bản chất của phương pháp này là các gốc tự do được hình thành nhờ quá trình khử điện hóa có thể tạo liên kết hóa học C-C với C lai hóa sp^2 để tạo thành C lai hóa sp^3 trên bề mặt graphite và graphene [6-8]. Tuy nhiên, các gốc diazonium có đặc tính hoạt hóa rất cao, vì vậy chúng không chỉ phản ứng với bề mặt graphene mà còn tạo liên kết cộng hóa trị với các phân tử diazonium trên bề mặt, từ đó hình thành màng đa lớp. Điều này làm giảm chất lượng và độ dẫn điện của màng diazonium. Để khắc phục những hạn chế này, việc kiểm soát được sự hình thành màng đơn lớp của các phân tử diazonium trên bề mặt điện cực graphene nhằm tăng cường quá trình trao đổi điện tích trên bề mặt cảm biến được xem là một giải pháp

tốt ưu. Đã có nhiều giải pháp được đề xuất nhằm hạn chế quá trình hình thành màng đa lớp của các phân tử diazonium như: (i) Sử dụng các chất ức chế để ngăn cản các gốc diazonium tự do phản ứng với các phân tử đã cấy ghép trên bề mặt [9, 10]; (ii) Kiểm soát quá trình trao đổi điện tích tại giao diện rắn - lỏng trong quá trình cấy ghép [11]; (iii) Sử dụng các phân tử diazonium có gắn các nhóm chức tại vị trí 3 và 5 của vòng aryl. Đây là phương pháp sẽ được nhóm nghiên cứu áp dụng để chế tạo màng diazonium đơn lớp trên bề mặt vật liệu graphite nhiệt phân định hướng (HOPG), một loại graphene đa lớp.

Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu về biến tính hóa học bề mặt HOPG bằng phương pháp điện hóa sử dụng các phân tử 3,5-TBD. Tính chất điện hóa và hình thái học bề mặt vật liệu HOPG sau khi biến tính được khảo sát bằng phương pháp CV, AFM và STM. Kết quả thu được cho thấy, bằng cách gắn các nhóm chức tại vị trí 3,5 của vòng aryl các cấu tử 3,5-TBD chỉ tạo màng hữu cơ đơn lớp trên bề mặt điện cực HOPG. Hệ vật liệu 3,5-TBD/HOPG chế tạo được bằng phương pháp cấy ghép điện hóa hoàn toàn có thể sử dụng làm điện cực để chế tạo các cảm biến điện hóa.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất gồm: $K_4Fe(CN)_6$, $NaNO_2$ (Sigma Aldrich), HCl (Merck); 3,5-TBD (97%, Sigma-Aldrich); 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 ly; khí N_2 (độ tinh khiết 99%)

*Tác giả liên hệ: Email: phanthanhhai@qnu.edu.vn

Study on the fabrication of diazonium molecular monolayer material on graphite substrate via electrochemical grafting approach

Thanh Hai Phan*, Canh Dinh Le, Nhat Hieu Hoang,
Thi Xuan Huynh Nguyen, Thi Mien Trung Huynh,
Thi Ngoc Loan Le, Nam Trung Tran

Faculty of Natural Sciences, Quy Nhon University

Received 22 December 2021; accepted 21 January 2022

Abstract:

Surface denaturation of carbon surfaces with molecular monolayer is appointed as one of the most effective bottom-up techniques to enlarge the applicability of the carbon-based electrodes in the electrochemical sensor field. Diazonium molecules have been often employed to denature the surface of materials such as graphite and graphene through the formation of C-C chemical bonds between them. However, the layered formation of these molecules is not well controlled yet due to their intrinsic high reactivity. This report demonstrated a practical approach for covalent functionalisation of the highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) surface, a model system of multilayered graphene, by using 3,5-bis-tert-butylbenzenediazonium molecules. Due to the substituents at the 3,5 positions the aryl radicals prefer bonding directly to the HOPG surface than attacking the grafted aryls towards the monolayered formation. The efficiency of this approach was determined by the combined cyclic voltammetry, atomic force microscopy and scanning tunnelling microscopy.

Keywords: diazonium molecules, electrochemical grafting, graphene, HOPG, monolayer, surface functionalisation.

Classification number: 2.5

dùng để loại bỏ khí ôxy trong dung dịch điện ly và làm khô bề mặt vật liệu sau khi chế tạo.

Đơn tinh thể HOPG (loại ZYB) do Công ty Advanced Ceramics Inc. (Cleveland, Hoa Kỳ) sản xuất. Trước mỗi thí nghiệm, điện cực HOPG được làm sạch bằng cách bóc tách các lớp bề mặt ngoài cùng bằng băng keo.

Phương pháp CV được sử dụng để biến tính bề mặt HOPG với hệ điện hóa 3 điện cực tự chế, diện tích bề mặt điện cực hiệu dụng là 38,5 mm². Hệ vật liệu sau khi chế tạo được rửa bằng dung dịch toluene nóng (90°C) và nước Milli-Q để loại bỏ các phân tử 3,5-TBD và sản phẩm phụ hấp phụ vật lý trên bề mặt rắn, cuối cùng vật liệu được sấy khô bằng khí N₂.

Các phép đo 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.

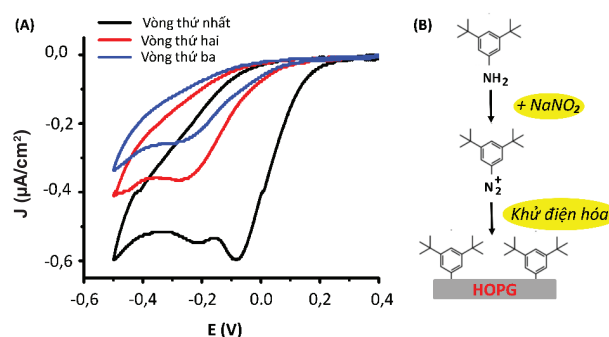
Các phép đo STM và AFM được thực hiện trên hệ STM-AFM đa năng ở điều kiện thường (T=20-30°C, độ ẩm khoảng 50%) trên thiết bị PicoLE sử dụng hệ điều khiển Nanoscope IV (Veeco/Digital Instruments); STM hoạt động ở chế độ dòng không đổi. Đầu dò STM được cắt cơ học từ dây hợp kim Pt/Ir (80-20%, Φ=0,25 mm). Phần mềm WSxM 5.0 được sử dụng để phân tích hình ảnh AFM [12].

Kết quả và bàn luận

Biến tính bề mặt HOPG

Trong khuôn khổ bài báo này, phương pháp CV đã được sử dụng để cấy ghép điện hóa các phân tử 3,5-TBD lên bề mặt điện cực HOPG. Vì phân tử 3,5-TBD không bền nên chúng được tổng hợp ngay trước khi thực hiện phép đo CV bằng cách cho tiền chất 3,5-TBA (3,5-bis-tert-butylbenzen aniline) tác dụng với HCl và NaNO₂ bão hòa.

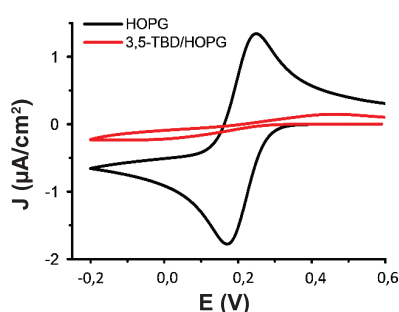
Hình 1A mô tả thế quét vòng tuần hoàn của điện cực HOPG trong dung dịch 1 mM 3,5-TBD + 10 mM KCl + 5 mM H₂SO₄ + NaNO₂ (bão hòa). Kết quả cho thấy, ở vòng quét thứ nhất ghi nhận một đỉnh khử chính tại vùng thế E₁=−0,08 V so với Ag/AgCl kèm theo một đỉnh khử phụ tại E₂=−0,21 V so với Ag/AgCl (đường màu đen). Các đỉnh này được quy cho là kết quả của quá trình khử các cation 3,5-TBD thành các gốc aryl tương ứng [13]. Tuy nhiên, đỉnh khử thứ nhất không còn xuất hiện ở vòng quét thứ hai và ba (đường màu đỏ và xanh). Trong khi đó, đỉnh khử thứ hai giảm dần theo từng vòng quét. Điều này cho thấy, trong vòng quét thứ hai, quá trình trao đổi electron giữa bề mặt điện cực HOPG và các phân tử 3,5-TBD đã xảy ra chậm lại và gần như kết thúc trong vòng quét thứ 3, nghĩa là toàn bộ bề mặt điện cực HOPG gần như đã được cấy ghép bởi các gốc tự do sau 3 vòng quét đầu tiên. Hệ vật liệu được tính bởi gốc 3,5-TBD được đặt tên là 3,5-TBD/HOPG. Cơ chế khử và hình thành màng đơn lớp 3,5-TBD được mô tả chi tiết ở hình 1B.



Hình 1. Các đường CV thể hiện quá trình khử điện hóa của các phân tử 3,5-TBD trên bề mặt HOPG (A) và cơ chế khử điện hóa và hình thành màng đơn lớp 3,5-TBD trên nền HOPG (B).

Tính chất điện hóa của màng 3,5-TBD

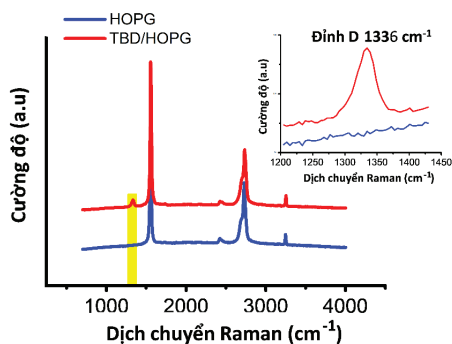
Đặc trưng điện hóa của hệ vật liệu 3,5-TBD/HOPG được khảo sát bằng phép đo CV sử dụng dung dịch điện ly 1 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ + 0,2 M Na_2SO_4 (hình 2). Đối với điện cực HOPG chưa biến tính, cặp đỉnh oxy hóa khử thuận nghịch ghi nhận tại $E_R = +0,16$ V và $E_O = +0,24$ V so với Ag/AgCl (đường màu đen) tương ứng với quá trình oxy hóa khử thuận nghịch của ion $[Fe(CN)_6]^{2+}$. Ngược lại, các đỉnh oxy hóa khử của ion $[Fe(CN)_6]^{2+}$ hầu như không xuất hiện trong CV của điện cực sử dụng vật liệu 3,5-TBD/HOPG (đường màu đỏ). Điều này chứng tỏ, màng phân tử 3,5-TBD đã được cấy ghép thành công trên toàn bộ bề mặt gây cản trở sự trao đổi electron giữa ion $[Fe(CN)_6]^{2+}$ và điện cực HOPG.



Hình 2. So sánh khả năng trao đổi electron giữa điện cực HOPG và 3,5-TBD/HOPG.

Tính chất liên kết của màng 3,5-TBD

Bản chất của liên kết hình thành giữa các phân tử 3,5-TBD và bề mặt HOPG được khảo sát bằng phương pháp phổ Raman. 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 [14]. Điều này cho phép xác định bản chất liên kết giữa các phân tử 3,5-TBD và HOPG thông qua sự xuất hiện của đỉnh D trong phổ Raman. Ngoài ra, tỷ lệ giữa cường độ đỉnh D và 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 [15]. Hình 3 mô tả phổ Raman của hệ vật liệu HOPG (đường màu đen) và 3,5-TBD/HOPG (đường màu đỏ).



Hình 3. Phổ Raman của các hệ vật liệu HOPG và 3,5-TBD/HOPG.

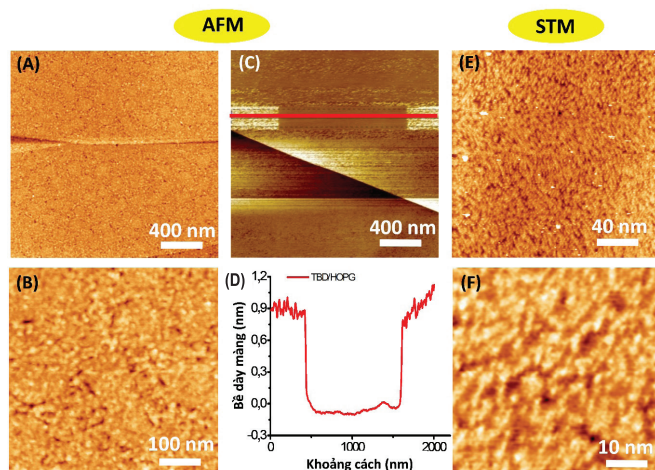
Hai đỉnh phổ tại 1576 và 2679 cm^{-1} được ghi nhận trên cả 2 hệ vật liệu là các đỉnh G (G band) và 2D (2D band) đặc trưng của vật liệu carbon. So sánh với phổ của HOPG, trên phổ Raman của hệ vật liệu 3,5-TBD/HOPG còn có thêm một đỉnh phổ tại 1336 cm^{-1} (khung màu vàng). Đỉnh phổ này được gọi là đỉnh D (D band) và chỉ xuất hiện khi cấu trúc mạng carbon sp^2 bị biến dạng (so sánh chi tiết được thể hiện ở hình chèn). Kết quả thu được cho thấy, cường độ đỉnh D của hệ vật liệu 3,5-TBD/HOPG tương đối lớn. Cụ thể, tỷ lệ I_D/I_G của 3,5-TBD/HOPG là 0,07. Như vậy, mức độ sai hỏng sp^3 trên bề mặt HOPG do sự cấy ghép trực tiếp của các gốc tự do 3,5-TBD lên trên bề mặt HOPG là rất cao nếu so sánh với các dẫn xuất diazonium có xu hướng hình thành màng đa lớp trên bề mặt như 4-NBD [11]. Điều này chứng tỏ, các phản ứng phụ nhằm hình thành cấu trúc đa lớp đã không xảy ra với phân tử 3,5-TBD. Kết quả là, bề mặt vật liệu HOPG được cấy ghép bởi màng đơn lớp 3,5-TBD thông qua liên kết cộng hóa trị C-C. Chú ý rằng, đỉnh D không xuất hiện trên bề 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 thái học bề mặt của các hệ vật liệu

Thông qua kết quả đặc trưng điện hóa và Raman, có thể thấy rằng, các phân tử 3,5-TBD đã liên kết hóa học để hình thành màng đơn lớp với bề mặt HOPG. Tiếp theo, chúng tôi sử dụng kết hợp hai phương pháp AFM và STM để khảo sát hình thái học bề mặt của chúng ở cấp độ phân tử (hình 4). Kết quả đo phương pháp AFM cho thấy, bề mặt điện cực HOPG sau cấy ghép được phủ một lớp màng của phân tử hữu cơ (hình 4A và B). Để xác định chính xác độ dày của các màng 3,5-TBD, 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 biến tính. Kết quả cho thấy, màng 3,5-TBD có độ dày khoảng $0,7 \pm 0,2$ nm (hình 4C và D), giá trị này tương đương với chiều dày của màng đơn lớp [16]. Kết quả này được cho là do hiệu ứng không gian gây ra bởi 2 nhóm chức $-C(CH_3)_3$ gắn kết trên các vị trí meta của vòng benzen. Do đó, các gốc aryl tự do sau khi hình thành từ quá trình khử điện hóa không thể tương tác với các phân tử đã được cấy ghép trên bề mặt HOPG.

Tuy nhiên, phương pháp AFM không thể cung cấp thông tin về mật độ các gốc tự do liên kết trực tiếp với bề mặt HOPG vì chúng chỉ cho thông tin về cấu hình của lớp bề mặt. STM là phương pháp có thể đo được mật độ trạng thái cục bộ (LDOS) với độ phân giải đến cấp độ phân tử [17]. Khi bề mặt xuất hiện các sai hỏng thì LDOS cũng thay đổi theo. Vì vậy, phương pháp này rất hữu ích để xác định mật độ sai hỏng trên bề mặt gây ra bởi các gốc aryl tự do. Hình 4E và F mô tả mật độ trạng thái cục bộ của hệ vật liệu 3,5-TBD/HOPG. Kết quả cho thấy, mật độ các gốc 3,5-TBD liên kết với bề mặt HOPG là rất cao. Điều này hoàn toàn

phù hợp với kết quả trên phổ Raman cho thấy cường độ đỉnh D của HOPG tăng đột biến sau khi cấy ghép. Vì vậy, chúng ta có thể kết luận rằng, màng 3,5-TBD cấy ghép điện hóa trên bề mặt HOPG là màng đơn lớp với độ gồ ghề trung bình của bề mặt hệ vật liệu 3,5-TBD/HOPG tính theo phần mềm WSxM có giá trị khoảng 0,38 nm.



Hình 4. Phương pháp khảo sát hình thái học bề mặt AFM và STM. (A, B) Hình ảnh AFM mô tả hình thái học bề mặt của hệ vật liệu HOPG sau khi được cấy ghép điện hóa bởi phân tử 3,5-TBD; (C, D) Độ dày của màng phân tử 3,5-TBD cấy ghép điện hóa trên bề mặt HOPG đo bằng phương pháp AFM có giá trị khoảng 0,7±0,2 nm, tương ứng với chiều dày của màng đơn lớp; (E, F) Hình ảnh STM mô tả mật độ liên kết cộng hóa trị trên bề mặt HOPG sau biến tính. Thông số đo: $I_t=0,12$ nA; $V_b=-0,5$ V.

Kết luận

Bề mặt HOPG đã được cấy ghép thành công bởi các phân tử 3,5-TBD thông qua liên kết cộng hóa trị C-C tạo thành hệ vật liệu màng đơn lớp phân tử 3,5-TBD/HOPG. Tính chất điện hóa, bản chất liên kết và hình thái học bề mặt của hệ vật liệu 3,5-TBD/HOPG được khảo sát 3,5-TBD/HOPG bằng các phép đo CV, Raman, AFM và STM. Hệ vật liệu 3,5-TBD/HOPG có độ bền cao trong các môi trường đo liên kết cộng hóa trị C-C giữa các phân tử 3,5-TBD và bề mặt HOPG, vì vậy có khả năng ứng dụng làm điện cực trong các thiết bị cảm biến điện hóa. 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 2 chiều tiên tiến như MoS_2 , WS_2 ,... nhằm mở rộng khả năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực cảm biến.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.K. Shashikumara, B.E.K. Swamy (2020), "Electrochemical investigation of dopamine in presence of uric acid and ascorbic acid at poly (reactive blue) modified carbon paste electrode: A voltammetric study", *Sensors International*, **1**, pp.100008-100013.
- [2] S. Nasraoui, et al. (2021), "Electrochemical sensor for nitrite detection in water samples using flexible laser-induced graphene electrodes functionalized by CNT decorated by Au nanoparticles",

Journal of Electroanalytical Chemistry, **880**, DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114893.

- [3] X. Jin, et al. (2020), "Review on exploration of graphene in the design and engineering of smart sensors, actuators and soft robotics", *Chemical Engineering Journal Advances*, **4**, DOI: 10.1016/j.cej.2020.100034.

- [4] P. Allongue, et al. (1997), "Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts", *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, pp.201-207.

- [5] M. Delamar, et al. (1997), "Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites", *Carbon*, **35**(6), pp.801-807.

- [6] G. Ambrosio, et al. (2020), "Impact of covalent functionalization by diazonium chemistry on the electronic properties of graphene on SiC", *Nanoscale*, **12**, pp.9032-9037.

- [7] R. Steeno, et al. (2020), "Covalent functionalization of carbon surfaces: Diaryliodonium versus aryldiazonium chemistry", *Chemistry of Materials*, **32**, pp.5246-5255.

- [8] K. Sampathkumar, et al. (2019), "On the suitability of raman spectroscopy to monitor the degree of graphene functionalization by diazonium salts", *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**, pp.22397-22402.

- [9] A. Fischer, et al. (2018), "In situ spectroelectrochemical studies into the formation and stability of robust diazonium-derived interfaces on gold electrodes for the immobilization of an oxygen-tolerant hydrogenase", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, pp.23380-23391.

- [10] T. Menanteau, et al. (2016), "Electrografting via diazonium chemistry: The key role of the aryl substituent in the layer growth mechanism", *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, pp.4423-4429.

- [11] H. Uetsuka, et al. (2007), "Electrochemical grafting of boron-doped single-crystalline chemical vapor deposition diamond with nitrophenyl molecules", *Langmuir*, **23**, pp.3466-3472.

- [12] I. Horcas, et al. (2007), "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology", *Review of Scientific Instruments*, **78**, pp.13705-13713.

- [13] Võ Thị Thúy Hằng, Trần Thế Thi, Huỳnh Thị Miên Trung, Phan Thanh Hải (2020), "Biến tính bề mặt vật liệu graphite bởi phân tử diazonium bằng phương pháp cấy ghép điện hóa", *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam*, **9**, tr.125-129.

- [14] A.C. Ferrari, J. Robertson (2000), "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Physical Review B*, **61**, pp.14095-14107.

- [15] P. Avouris (2010), "Graphene: Electronic and photonic properties and devices", *Nano Letters*, **10**, pp.4285-4294.

- [16] A.M. Bragança, et al. (2016), "The impact of grafted surface defects and their controlled removal on supramolecular self-assembly", *Chemical Science*, **7**, pp.7028-7033.

- [17] C. Hellenthal, et al. (2013), "Determining the local density of states in the constant current STM mode", *Physical Review B*, **88**, pp.35425-35430.