



Nghiên cứu biến tính bề mặt graphite bởi các phân tử diazonium bằng phương pháp điện hóa
Nanopatterning Graphite Surface by Diazoniums Using Electrochemical Method

Phan Thanh Hải, Võ Minh Hiếu, Nguyễn Duy Điền, Hoàng Văn Tình, Huỳnh Thị Miền Trung*

Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, TP. Quy Nhơn, Việt Nam

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

ARTICLE INFO

Received: 16/7/2021

Accepted: 26/8/2021

Published: 30/8/2021

Keywords:

HOPG, diazoniums, nanocorrals, surface functionalization, electrochemical grafting

ABSTRACT

Molecular functionalization of graphitic surfaces with nanopatterned structures is regarded as one of the effective bottom-up techniques to tune their electronic properties towards electronics applications. Diazonium molecules have been often employed to covalently functionalize graphene and highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrates. However, controlling the structure of the molecular adlayers is still challenging. In this contribution, we demonstrated an unconventional approach for covalent functionalization the HOPG surface by using mixture of 4-nitrobenzenediazonium (4-NBD) and 3,5-bis-tert-butylbenzenediazonium (3,5-TBD) molecules in which the former tends to polimezise and physisorb while the later chemically anchors on surface. The physisorbed features can be removed by washing with hot toluene and water. As a result, the HOPG surface is patterned in a quasi-periodic fashion. The efficiency of this development was verified by a combination of cyclic voltametry (CV) and atomic force microscopy (AFM) methods. This finding represents a convenient strategy for creating nanoconfined templates that might serve as nano-playgrounds for further supramolecular self-assembly and other on-surface reactions.

Giới thiệu chung

Biến tính bề mặt vật liệu bằng màng phân tử hữu cơ là một trong những giải pháp hiệu quả trong việc thay đổi tính chất điện tử của vật liệu nhằm ứng dụng vào lĩnh vực vật liệu điện tử nano [1, 2]. Biến tính bề mặt các vật liệu carbon gồm graphene và graphite bằng phương pháp hấp phụ vật lý hoặc hóa học bởi những phân tử hữu cơ đã và đang được sử dụng để điều chỉnh năng lượng vùng cấm, khả năng phân tán trong các dung môi hữu cơ, ... của graphene nhằm mở rộng

phạm vi ứng dụng của loại vật liệu hai chiều tiên tiến này trong lĩnh vực như cảm biến, năng lượng và xúc tác [3-5].

Ưu điểm của quá trình biến tính thông qua hấp phụ vật lý là đơn giản và không làm thay đổi cấu trúc mạng của vật liệu. Tuy nhiên, các màng phân tử hấp phụ có độ bền thấp do tương tác yếu với bề mặt vật liệu, làm hạn chế phạm vi ứng dụng trong thực tiễn [6, 7]. Trong khi đó, phương pháp biến tính hóa học có thể tạo ra các vật liệu có độ bền cao đồng thời làm thay đổi các nhược điểm cố hữu của graphene [8, 9]. Các

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.007>

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. 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 [4, 10, 11].

Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu về biến tính hóa học bề mặt vật liệu graphite nhiệt phân định hướng (HOPG) bằng phương pháp điện hóa sử dụng các phân tử 4-nitrobenzenediazonium (4-NBD), 3,5-bis-tert-butylbenzenediazonium (3,5-TBD) và hỗn hợp của chúng. Tính chất điện hóa và hình thái học bề mặt vật liệu HOPG sau khi biến tính được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) và hiển vi điện tử lực (AFM). Kết quả thu được cho thấy, trong khi các hệ một cấu tử (4-NBD hoặc 3,5-TBD) hấp phụ hóa học trên bề mặt HOPG tạo màng hữu cơ tương ứng thì kết quả của quá trình hấp phụ hỗn hợp trên HOPG tạo thành các miền bề mặt biến tính bởi các phân tử diazonium và các miền bề mặt HOPG thuần khiết có kích thước nano (nanocorrals). Điều thú vị là bề mặt vật liệu thu được có hình thái học khá tương đồng với các vùng sa mạc chứa các vòng huyền bí (fairy circles) ở Namibia.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

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

Phương pháp điện hóa quét thế vòng tuần hoàn được sử dụng để biến tính bề mặt HOPG với hệ điện hóa ba điện cực tự chế, diện tích bề mặt điện cực hiệu dụng là 38.5 mm^2 . Hệ vật liệu sau đó được rửa bằng toluene nóng và nước milli-Q để loại bỏ các phân tử hữu cơ hấp phụ vật lý trên bề mặt rắn, cuối cùng vật liệu được sấy khô bằng khí N_2 .

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.

Các phép đo AFM được thực hiện trên hệ AFM đa năng ở điều kiện thường ($T = 20-30^\circ C$, 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 [12].

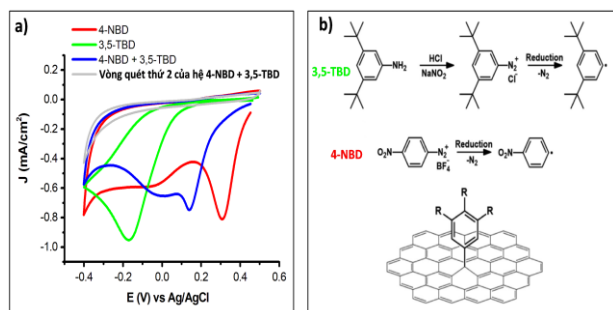
Kết quả và thảo luận

Biến tính bề mặt HOPG

Quá trình biến tính bề mặt điện cực HOPG bởi phân tử 4-NBD, 3,5-TBD cũng như hỗn hợp 4-NBD và 3,5-TBD được thực hiện bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV). 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 $NaNO_2$ bão hòa.

Hình 1a mô tả các đường CV của vòng quét thứ nhất lần lượt trong các dung dịch 4-NBD 1 mM + HCl 10 mM (đường màu đỏ), 1 mM 3,5-TBA + 10 mM HCl + $NaNO_2$ bão hòa (đường màu xanh lá) và 1 mM 4-NBD + 1 mM 3,5-TBA + 10 mM HCl + $NaNO_2$ bão hòa (đường màu xanh dương). Kết quả cho thấy, ở vòng quét thứ nhất ghi nhận các đỉnh khử của 4-NBD ở $E_1 = +0.33 V$, 3,5-TBD ở $E_2 = -0.17 V$ và của hỗn hợp hai cấu tử 4-NBD + 3,5-TBD tại $E_{3a} = +0.14 V$, $E_{3b} = -0.02 V$ vs Ag/AgCl. Các quá trình điện hóa này là không thuận nghịch, trên đường CV không ghi nhận đỉnh oxy hóa khi điện thế được quét ngược về hướng dương. Các đỉnh khử này được cho là kết quả của quá trình khử các cation 4-NBD, 3,5-TBD thành các gốc aryl tương ứng có thể hấp phụ hóa học trên bề mặt HOPG thông qua liên kết cộng hóa trị C-C [13, 14]. Hai đỉnh khử trên CV của hỗn hợp 4-NBD + 3,5-TBD xuất hiện trong khoảng điện thế giữa các đỉnh khử của các hệ một cấu tử. Đây có thể là kết quả của quá trình tương tác giữa các gốc aryl tự do tại bề mặt phân cách chất điện ly/điện cực. Trong cả ba trường hợp, các đỉnh khử không xuất hiện ở vòng quét tiếp theo. Chẳng hạn đường CV màu xám là vòng quét thứ 2 của hệ hỗn hợp. Điều này chứng tỏ quá trình trao đổi electron giữa bề mặt điện cực HOPG và các phân tử diazonium hầu như không xảy ra ở vòng quét này, nghĩa là gần như toàn bộ bề mặt điện cực HOPG đã được biến tính bởi các phân tử diazonium ở vòng quét đầu tiên. Cơ chế hình thành các gốc aryl tự do thông qua quá trình khử điện hóa tại bề mặt và quá trình tạo liên kết cộng

hóa trị C-C giữa các gốc aryl và bề mặt HOPG được mô tả trong Hình 1b. Hệ vật liệu biến tính bởi phân tử 4-NBD, 3,5-TBD và hỗn hợp của chúng kí hiệu lần lượt là 4-NBD/HOPG, 3,5-TBD/HOPG và 4-NBD + 3,5-TBD/HOPG.



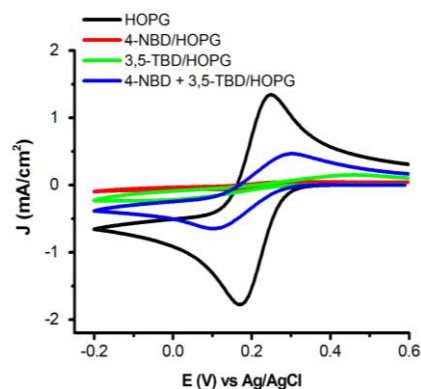
Hình 1: a) Các đường CV thể hiện quá trình khử điện hóa của các phân tử 4-NBD, 3,5-TBD và hỗn hợp 4-NBD + 3,5-TBD trên bề mặt HOPG; tốc độ quét $dE/dt = 50\text{mV/s}$; b) Cơ chế của sự hình thành các gốc aryl tự do và tạo thành liên kết hóa học giữa phân tử diazonium và bề mặt HOPG

Tính chất điện hóa của các vật liệu

Khả năng trao đổi điện tích của các hệ vật liệu 4-NBD/HOPG, 3,5-TBD/HOPG và 4-NBD + 3,5-TBD/HOPG được khảo sát bằng phép đo CV sử dụng dung dịch điện ly 1 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và 0.2 M Na_2SO_4 (Hình 2). Đối với điện cực HOPG chưa biến tính, cặp đỉnh oxi hóa khử thuận nghịch ghi nhận tại $E_R = +0.16\text{ V}$ và $E_O = +0.24\text{ V}$ vs Ag/AgCl (CV màu đen) tương ứng với quá trình oxi hóa khử thuận nghịch của ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$.

Tuy nhiên, đối với điện cực HOPG đã được biến tính bởi các màng hữu cơ diazonium thì cường độ của các cặp đỉnh oxi hóa khử thay đổi đáng kể. Cụ thể, các đỉnh oxi hóa khử của ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$ hầu như không xuất hiện trong CV của các vật liệu 4-NBD/HOPG (đường màu đỏ), 3,5-TBD/HOPG (đường màu xanh lá).

Điều này chứng tỏ màng hữu cơ của hệ một cấu tử hình thành trên toàn bộ bề mặt, cản trở sự trao đổi electron giữa ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$ và điện cực HOPG. Trong khi đó, đối với hệ vật liệu hai cấu tử 4-NBD + 3,5-TBD/HOPG (đường màu xanh dương), cặp đỉnh oxi hóa khử của ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$ vẫn được ghi nhận trên đường CV nhưng với cường độ thấp hơn so với điện cực HOPG chưa biến tính. Kết quả này cho thấy, bề mặt của hệ vật liệu 4-NBD + 3,5-TBD/HOPG không bị biến tính hoàn toàn mà vẫn tồn tại các vùng bề mặt HOPG chưa biến tính có thể thực hiện quá trình trao đổi điện tích với ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$ tại bề mặt phân cách rắn/lỏng.



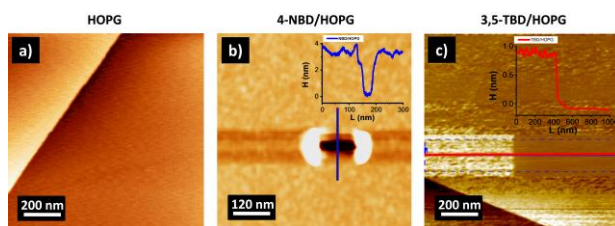
Hình 2: So sánh khả năng trao đổi electron của các hệ vật liệu HOPG, 4-NBD/HOPG, 3,5-TBD/HOPG và 4-NBD + 3,5-TBD/HOPG đối với ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$; tốc độ quét $dE/dt = 50\text{mV/s}$

Hình thái học bề mặt của các hệ vật liệu

Sau khi tổng hợp và khảo sát tính chất điện hóa của các vật liệu bằng phương pháp CV, chúng tôi sử dụng phương pháp AFM để khảo sát hình thái học bề mặt của chúng (Hình 3).

So sánh hình thái học bề mặt của hệ vật liệu HOPG (Hình 3a) và 4-NBD/HOPG (Hình 3b) cho thấy sau khi biến tính, các phân tử 4-NBD hấp phụ hóa học trên toàn bộ bề mặt điện cực HOPG. Nhóm chức NO_2 gắn lên vị trí para của vòng benzene trong phân tử 4-NBD (Hình 1b) nên các gốc aryl tự do không những tạo thành liên kết hóa học C-C với bề mặt HOPG mà còn tạo liên kết tại các vị trí meta của các phân tử 4-NBD hấp phụ hóa học trên HOPG, hình thành các nhóm phân tử dạng nấm (dendritic features) [14]. Để xác định độ dày của màng 4-NBD, đầu dò AFM được dùng để loại bỏ cục bộ các phân tử hữu cơ trên bề mặt HOPG và xác định sự chênh lệch về độ cao giữa vùng bề mặt HOPG không biến tính (vùng bề mặt các phân tử 4-NBD vừa bị quét) và HOPG biến tính. Kết quả cho thấy màng 4-NBD có độ dày khoảng $3.5 \pm 0.2\text{ nm}$ (Hình 3b), giá trị này khẳng định màng 4-NBD trên HOPG là màng đa lớp phân tử.

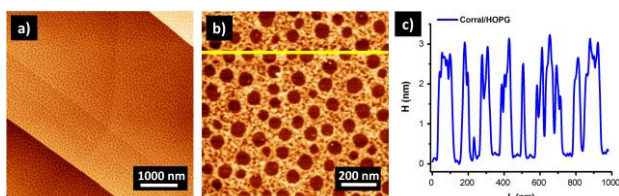
Các phân tử 3,5-TBD cũng hấp phụ hóa học trên toàn bộ bề mặt HOPG (Hình 3c). Tuy nhiên, trong phân tử 3,5-TBD, hai nhóm chức $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ gắn kết trên các vị trí meta của vòng benzene. Do đó, các gốc aryl tự do sau khi hình thành từ quá trình khử điện hóa không thể tương tác với các phân tử đã được cấy ghép trên bề mặt HOPG. Kết quả là bề mặt HOPG được biến tính bởi màng đơn lớp 3,5-TBD với độ dày của màng 3,5-TBD được xác định bằng cách loại bỏ cục bộ các phân tử 3,5-TBD trên HOPG bằng đầu dò AFM là khoảng $0.7 \pm 0.2\text{ nm}$ (Hình 3d).



Hình 3: Hình thái học bề mặt của hệ vật liệu HOPG trước (a) và sau khi biến tính bởi phân tử 4-NBD (b) và phân tử 3,5-TBD (c); các phép đo xác định độ dày của màng được thể hiện trong các hình tương ứng

Khác với các hệ đơn cấu tử, hình thái học bề mặt cấy ghép bởi hỗn hợp hai cấu tử 4-NBD và 3,5-TBD chứa các miền bề mặt biến tính bởi các phân tử diazonium và các miền bề mặt HOPG thuần khiết có kích thước nano (nanocorrals) (Hình 4a, b). Các miền giới hạn HOPG có dạng hình tròn với đường kính trung bình khoảng 80 ± 90 nm (Hình 4c). Sự tạo thành các hình tròn được giải thích là do một phần các gốc tự do của 4-NBD polime hóa thành những hình cầu hấp phụ vật lý lên bề mặt HOPG.

Do đó, các gốc tự do khác của 4-NBD và 3,5-TBD chỉ có thể đồng hấp phụ hóa học trực tiếp trên phần bề mặt còn lại của HOPG. Sau đó, các polimer hoàn toàn bị loại bỏ khỏi bề mặt khi vật liệu được rửa bằng toluen nóng và nước. Kết quả là trên bề mặt vật liệu xuất hiện các vòng tròn không chứa phân tử diazonium. Sự chênh lệch về độ cao giữa lớp phân tử biến tính và bề mặt HOPG khoảng 2.5 ± 0.2 nm (Hình 4c). Độ dày của màng hỗn hợp là thấp hơn so với màng 4-NBD và cao hơn so với màng 3,5-TBD. Điều này được giải thích bởi sự mặt của 3,5-TBD gây hiệu ứng án ngữ không gian làm cản trở quá trình tạo màng đa lớp của 4-NBD, hoặc các gốc tự do của 3,5-TBD tác dụng với các phân tử 4-NBD hấp phụ hóa học trực tiếp lên bề mặt HOPG dẫn đến quá trình tạo màng đa lớp bị hạn chế.



Hình 4: Hình thái học bề mặt của hệ vật liệu 4-NBD + 3,5-TBD/HOPG. Các miền giới hạn HOPG (nanocorrals) được hình thành trên toàn bộ bề mặt HOPG là kết quả của quá trình hình thành các sản phẩm phản ứng phụ lắng đọng tại bề mặt giao diện chất điện phân/HOPG

Kết luận

Bề mặt HOPG đã được biến tính hóa học bởi màng đa lớp 4-NBD, màng đơn lớp 3,5-TBD và màng hỗn hợp đa lớp 4-NBD + 3,5-TBD với độ dày màng lần lượt là 3.5 ± 0.2 nm, 0.7 ± 0.2 nm và 2.5 ± 0.2 nm. Các hệ vật liệu 4-NBD/HOPG và 3,5-TBD/HOPG và 4-NBD + 3,5-TBD/HOPG thể hiện khả năng trao đổi electron khác nhau đối với ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Màng hỗn hợp chứa các miền giới hạn HOPG hình tròn có đường kính trung bình khoảng 80 ± 90 nm. Kết quả đạt được cho phép kiểm soát mức độ biến tính của HOPG bằng cách sử dụng các phân tử diazonium.

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

- Jing, H., et al., Modulation of the Electronic Properties of MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$) via Surface-Covalent Functionalization with Diazonium. *ACS Nano*, 15(1) (2021) 1388-1396. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08664>.
- Nandanapalli, K.R., D. Mudusu, and S. Lee, Functionalization of graphene layers and advancements in device applications. *Carbon*, 152, (2019) 954-985. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.081>.
- Hetemi, D., V. Noël, and J. Pinson, Grafting of Diazonium Salts on Surfaces: Application to Biosensors. *Biosensors*, 10, (2020) 4. <https://doi.org/10.3390/bios10010004>.
- Steeno, R., et al., Covalent Functionalization of Carbon Surfaces: Diaryliodonium versus Aryldiazonium Chemistry. *Chemistry of Materials*, 32(12), (2020) 5246-5255. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01393>.
- Maio, A., et al., An Overview of Functionalized Graphene Nanomaterials for Advanced Applications. *Nanomaterials*, 11(7), (2021) 1717. <https://doi.org/10.3390/nano11071717>.
- Phuangburee, T., et al., Surface modification of graphene oxide via noncovalent functionalization with porphyrins for selective photocatalytic oxidation of alcohols. *New Journal of Chemistry*, 44(20), (2020) 8264-8272. <https://doi.org/10.1039/D0NJ01141J>.

7. Liu, Y., et al., Noncovalent functionalization of dinitroethene: Impacts of and cooperativity between hydrogen bond and $\pi\cdots\pi$ interaction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 148, (2021) 109736.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109736>.
8. Li, R., et al., Covalent functionalization of reduced graphene oxide aerogels with polyaniline for high performance supercapacitors. *Chemical Communications*, 55(12), (2019) 1738-1741.
<https://doi.org/10.1039/C8CC07744D>.
9. Ji, S., et al., Work function engineering of graphene oxide via covalent functionalization for organic field-effect transistors. *Applied Surface Science*, 419, (2017) 252-258.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.028>.
10. Ambrosio, G., et al., Impact of covalent functionalization by diazonium chemistry on the electronic properties of graphene on SiC. *Nanoscale*, 12(16), (2020) 9032-9037
<https://doi.org/10.1039/D0NR01186J>.
11. Sampathkumar, K., et al., On the Suitability of Raman Spectroscopy to Monitor the Degree of Graphene Functionalization by Diazonium Salts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(36), (2019) 22397-22402.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06516>.
12. Horcas, I., et al., WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(1), (2007) 013705.
<https://doi.org/10.1063/1.2432410>.
13. Huynh, T.M.T., et al., Nanoconfined self-assembly on a grafted graphitic surface under electrochemical control. *Nanoscale*, 9(1), (2017) 362-368
<https://doi.org/10.1039/C6NR07519C>.
14. Greenwood, J., et al., Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation. *ACS Nano*, 9(5), (2015) 5520-5535
<https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01580>.