



Nghiên cứu biến tính vật liệu graphite bởi màng đơn lớp có cấu trúc tuần hoàn của diazonium

Graphite surface modification by quasi-periodically structured diazonium monolayer

Huỳnh Thị Miền Trung* và Phan Thanh Hải

Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn, TP Quy Nhơn

*Email: huyhthimientrung@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 28/02/2023

Accepted: 15/4/2023

Published: 30/12/2023

Keywords:

Surface modification, graphite, electrochemical grafting, diazonium, periodic structure

ABSTRACT

In this study, a novel functionalization protocol of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) was proposed, in which a two dimensional (2D) porous network formed by alkoxy-substituted dehydrobenzo[12]annulene (DBA-OC12) was served as a sacrificial template for electrografting of 3,5-terbutyl diazonium (3,5-TBD). The 2D DBA-OC12 porous network was synthesized by drop-casting of the corresponding precursor followed by a drying process. The structural and electrochemical properties of pristine as well as functionalized HOPG surfaces were investigated by means of cyclic voltammetry (CV) and scanning tunneling microscopy (STM).

Giới thiệu chung

Graphene là một trong những vật liệu hai chiều có những tính chất cơ, lý, hóa vượt trội so với các vật liệu tiên tiến khác [1]. Tuy nhiên, graphene không có năng lượng vùng cấm, hòa tan thấp trong dung môi,... Những hạn chế này làm giới hạn quy mô ứng dụng của graphene trong lĩnh vực công nghệ cao [2, 3]. Biến tính bề mặt được cho là có thể cải thiện các nhược điểm trên. Các phân tử diazonium thường được sử dụng để biến tính hóa học (grafting) bề mặt graphene. Ưu điểm của phương pháp này là graphene tạo liên kết hóa học C-C với diazonium hình thành hệ vật liệu bền [4, 5]. Tuy nhiên, khả năng phản ứng cao của diazonium làm hạn chế việc kiểm soát mức độ biến tính [6-8]. Hệ quả là màng diazonium tạo thành có cấu trúc đa lớp dạng nấm (dendritic multilayer), mật độ phân tử cấy ghép trực tiếp trên graphene thấp, làm hạn chế hiệu quả biến tính [6,8].

Một số cách tiếp cận đã được nghiên cứu nhằm kiểm soát cấu trúc của vật liệu biến tính ở kích thước micro và nano nhằm (i) tạo vật liệu màng đơn lớp có mật độ phân tử biến tính cao [6]; và (ii) tạo vật liệu có cấu trúc bề mặt xác định bằng cách sử dụng polystyrene hay bong bóng nano tự sinh làm khuôn, quang khắc, ...[9-14].

Gần đây, một vài nghiên cứu liên quan đến việc sử dụng màng mỏng hai chiều có cấu trúc xốp để làm khuôn trong quá trình biến tính graphene và graphite (vật liệu đa lớp của graphene, có cấu trúc bề mặt tương tự graphene và thường được sử dụng để nghiên cứu thay thế graphene) [15]. Có 3 giai đoạn cơ bản trong phương pháp biến tính này: (1) Hấp phụ vật lý vật liệu có cấu trúc xốp để tạo khuôn trên bề mặt graphite/graphene; (2) Cấy ghép/hấp phụ hóa học diazonium trên bề mặt graphite/graphene tại các lỗ xốp; (3) Loại bỏ vật liệu khuôn xốp ở giai đoạn (1). Kết

quả là diazonium được cấy ghép trên bề mặt graphite/graphene có cấu trúc (gần như) tuần hoàn.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu biến tính bề mặt graphite nhiệt phân định hướng cao (HOPG) bởi 3,5-TBD bằng cách sử dụng màng phân tử hữu cơ DBA-OC12 làm khuôn xốp hai chiều. Điểm khác biệt của nghiên cứu này nằm ở kỹ thuật tạo khuôn xốp. Trong nghiên cứu trước, màng phân tử hữu cơ có cấu trúc xốp được tạo thành tại giao diện graphite/dung môi sẽ được tiếp tục làm khuôn cho quá trình cấy ghép của diazonium trong cùng hệ phản ứng (in-situ synthesis) [15]. Ưu điểm của kỹ thuật này là quy trình thực nghiệm nhanh, đơn giản. Tuy nhiên, trong điều kiện tiếp xúc liên tục với dung môi lỏng, lớp màng phân tử hữu cơ làm khuôn trở nên linh động trên bề mặt graphite, dẫn đến việc định hướng cấy ghép của vật liệu khuôn đối với diazonium trên bề mặt graphite bị ảnh hưởng (có thể giảm tính tuần hoàn trong cấu trúc sau cấy ghép của diazonium). Trong nghiên cứu này, lớp màng phân tử hữu cơ làm khuôn (DBA-OC12) được tạo nên bằng phương pháp nhỏ phủ (drop-casting), sau đó làm khô trong môi trường chân không trước khi đưa vào thực hiện quá trình cấy ghép diazonium (ex-situ synthesis). Ưu điểm của cách tiếp cận này là lớp màng phân tử hữu cơ được cố định trên bề mặt graphite, giúp quá trình cấy ghép của diazonium được định hướng tốt về vị trí mặc dù phải thực hiện nhiều công đoạn.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Đơn tinh thể HOPG (loại ZYB) do công ty Advanced Ceramics Inc. (Cleveland, USA) sản xuất. Bề mặt điện cực HOPG được làm sạch bằng cách bóc tách một vài lớp nguyên tử bề mặt bởi băng keo trước khi tiến hành các thí nghiệm.

Phân tử 3,5-terbutyl aniline (3,5-TBA, 97%), $K_4Fe(CN)_6$ và $NaNO_2$ (Sigma-Aldrich), HCl (Merck); phân tử DBA-OC12 được tổng hợp và cung cấp từ nhóm nghiên cứu của GS. Tahara (Nhật Bản); nước siêu sạch (Milli-Q, điện trở suất > 18 M Ω .cm, TOC < 4 ppb) được sử dụng để pha các dung dịch điện ly; khí N_2 (độ tinh khiết 99%) dùng để loại bỏ khí O_2 trong các dung dịch điện phân trước khi thực hiện thí nghiệm và làm khô bề mặt các vật liệu.

Quy trình biến tính HOPG bởi 3,5-TBD có cấu trúc tuần hoàn đã được tiến hành theo 3 giai đoạn:

Giai đoạn 1: Tổng hợp vật liệu làm khuôn là màng vật liệu hai chiều DBA-OC12 trên nền HOPG có cấu trúc xốp bằng phương pháp nhỏ phủ (drop-casting): Bề mặt điện cực HOPG sẽ được nhỏ phủ bởi dung dịch

DBA-OC12 6.10^{-6} M (dung môi 1-phenyloctane) giúp các phân tử DBA-OC12 tự sắp xếp trên HOPG, sau đó được rửa lần lượt bằng 1-phenyloctane và nước milli-Q để loại bỏ các phân tử DBA-OC12 không tham gia quá trình tự sắp xếp khỏi bề mặt điện cực. Tiếp theo, điện cực được gia nhiệt trong môi trường chân không ở 50 °C, thời gian 3h để làm khô điện cực và cố định màng tự sắp xếp của phân tử DBA-OC12 trên bề mặt HOPG. Vật liệu thu được ký hiệu là HOPG/DBA-OC12.

Giai đoạn 2: Cấu ghép các phân tử 3,5-TBD tại các lỗ xốp của vật liệu màng HOPG/DBA-OC12 (tổng hợp ở giai đoạn 1) bằng phương pháp điện hóa CV. Vì phân tử 3,5-TBD không bền, nên chúng được tổng hợp ngay trước khi thực hiện quá trình cấy ghép bằng cách hòa tan trong 100 μ L dung dịch $NaNO_2$ (0,1 M) vào 5 mL dung dịch HCl 10 mM + 3,5-TBA 1 mM, sau đó khuấy đều trong 3 phút. Phương pháp cấy ghép này được phát triển dựa trên tài liệu [6, 14]. Vật liệu thu được ký hiệu là HOPG/DBA-OC12/3,5-TBD.

Giai đoạn 3: Loại bỏ vật liệu tạo khuôn bằng cách rửa vật liệu thu được ở giai đoạn 2 lần lượt bằng toluene nóng ở 90 °C và nước milli-Q, sau đó sấy khô bằng dòng khí N_2 , kết quả thu được vật liệu HOPG biến tính bởi 3,5-TBD, ký hiệu là HOPG/3,5-TBD.

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 là vật liệu HOPG trước hoặc sau biến tính tùy vào phép đo, điện cực so sánh Ag/AgCl ($C_{KCl} = 3$ M, Metrohm) và điện cực đối Pt.

Các phép đo STM được thực hiện trên thiết bị PicoLE sử dụng hệ điều khiển Nanoscope IV (Veeco/Digital Instruments). Đầu dò STM được cắt cơ học từ dây hợp kim Pt/Ir (80-20%, $\Phi = 0,25$ mm). Hình ảnh STM được phân tích bằng phần mềm WSxM 5.0 [16].

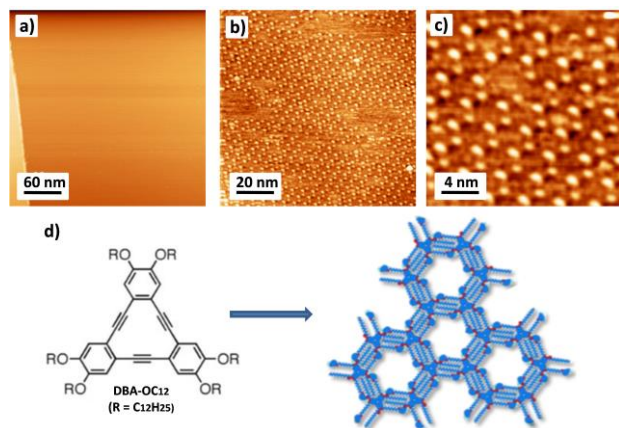
Kết quả và thảo luận

Cấu trúc xốp hai chiều của màng phân tử DBA-OC12 trên bề mặt HOPG

Hình 1a là hình ảnh STM mô tả hình thái bề mặt của vật liệu HOPG. Kết quả cho thấy, bề mặt HOPG chưa biến tính khá phẳng và hầu như không có khuyết tật. Điều này cũng chứng tỏ bề mặt HOPG tương đối sạch sau khi xử lý bằng cách bóc tách bởi băng dính.

Hình 1b-c là hình ảnh STM mô tả cấu trúc của các phân tử DBA-OC12 tự sắp xếp (self-assembly) trên bề mặt điện cực HOPG. Kết quả ghi nhận toàn bộ bề mặt điện cực HOPG được bao phủ bởi màng phân tử DBA-OC12. Mỗi điểm sáng trên hình tương ứng với một

phân tử DBA-OC12. Các phân tử DBA-OC12 liên kết với nhau bằng liên kết hydrogen liên phân tử, tạo thành màng phân tử xoắn hai chiều có cấu trúc lục giác (6 phân tử xung quanh một lỗ xoắn), trong khi đó màng DBA-OC12 và bề mặt HOPG tương tác với nhau nhờ lực Van der Waals [17, 18]. Khoảng cách giữa hai tâm lục giác (tâm lỗ xoắn) gần nhất khoảng 6 nm. Mô hình của quá trình tự sắp xếp này được trình bày trong hình 1c.



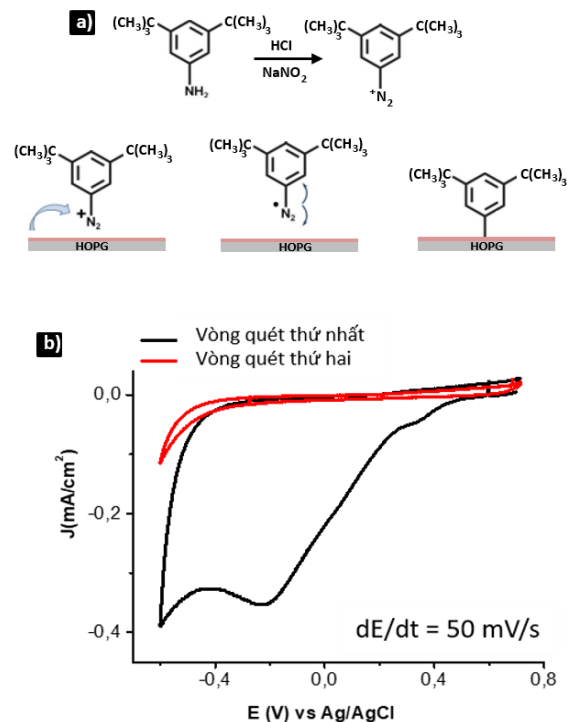
Hình 1: Hình ảnh STM mô tả hình thái bề mặt của (a) HOPG và (b) cấu trúc lục giác của màng phân tử DBA-OC12 tự sắp xếp trên bề mặt HOPG: (a) $U_{bias} = 160$ mV, $I_t = 0,05$ mA, (b-c) $U_{bias} = 150$ mV, $I_t = 0,1$ mA; d) Mô hình quá trình tự sắp xếp của DBA-OC12

Cấy ghép các phân tử 3,5-TBD trên bề mặt HOPG sử dụng màng xoắn hai chiều DBA-OC12 làm khuôn

Sau khi tổng hợp thành công, vật liệu xoắn hai chiều HOPG/DBA-OC12 được sử dụng để làm khuôn cho quá trình cấy ghép điện hóa của các phân tử 3,5-TBD bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn CV. Trong thí nghiệm này, vật liệu HOPG/DBA-OC12 đóng vai trò điện cực làm việc, tiếp xúc với dung dịch HCl 10 mM + 3,5-TBD 1 mM + NaNO₂ 0,1 M bão hòa (Hình 2).

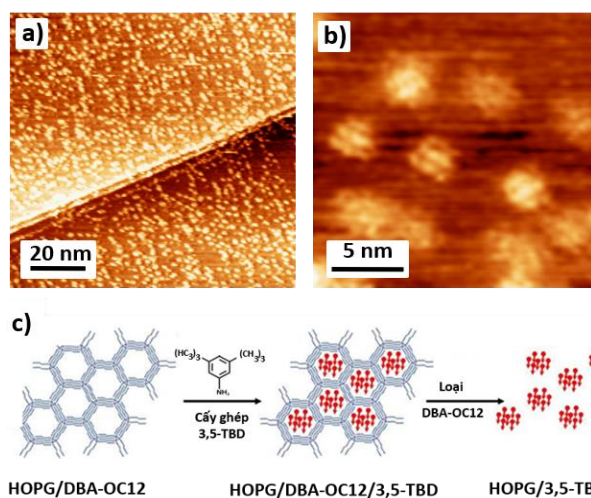
Kết quả phép đo CV ở Hình 2b cho thấy, ở vòng quét thứ nhất ghi nhận một đỉnh khử rộng với cực đại ở $E = -0,2$ V vs Ag/AgCl (đường màu đen). Tuy nhiên, đỉnh khử này hoàn toàn biến mất ở vòng quét thứ 2 (đường màu đỏ). Như vậy, trong vùng thế khảo sát ($E = 0,8 \div -0,5$ V vs Ag/AgCl) phân tử 3,5-TBD bị khử điện hóa tại giao diện rắn/lỏng ở vòng quét thứ nhất, tạo thành các gốc tự do có khả năng liên kết hóa học trực tiếp với bề mặt HOPG tại các lỗ xoắn thông qua liên kết cộng hóa trị C-C (Hình 2c) [6, 14]. Phản ứng này hầu như không xảy ra ở vòng quét thứ hai. Điều đó khẳng định hầu hết các lỗ xoắn đã được cấy ghép bởi các phân tử 3,5-TBD ngay trong vòng quét thứ nhất. Các gốc diazonium tự do hầu như không phản ứng với các

phân tử 3,5-TBD đã được cấy ghép trên bề mặt HOPG trong vòng quét thứ nhất do hiệu ứng không gian của các nhóm chức $-C(CH_3)_3$, nên màng 3,5-TBD là đơn lớp [6]. Ngoài ra, kết quả CV cũng xác nhận rằng các gốc tự do không phản ứng với các phân tử DBA-OC12 tại giao diện rắn/lỏng.



Hình 2: a) Cơ chế quá trình tổng hợp phân tử 3,5-TBD từ 3,5-TBA và cấy ghép phân tử 3,5-TBD lên bề mặt HOPG; b) Đường cong CV mô tả quá trình cấy ghép điện hóa của 3,5-TBD trên bề mặt HOPG/DBA-OC12

Cấu trúc tuần hoàn của vật liệu HOPG/3,5-TBD



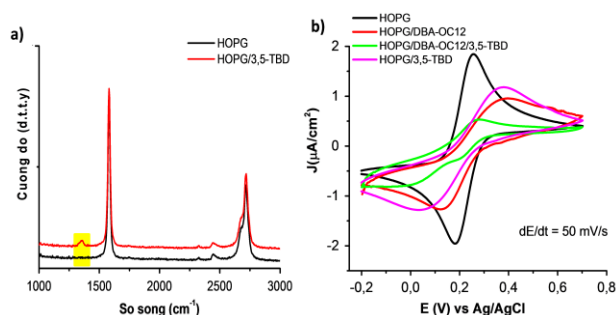
Hình 3: a-b) Hình ảnh STM mô tả cấu trúc bề mặt của vật liệu HOPG/3,5-TBD; c) sơ đồ mô tả quy trình cấy ghép phân tử 3,5-TBD trên bề mặt HOPG

Hình 3 mô tả cấu trúc bề mặt của vật liệu HOPG/3,5-TBD nghiên cứu bằng phương pháp STM. Sau khi loại bỏ cấu trúc xoắn của màng DBA-OC12 (giai đoạn 3 của quá trình biến tính), bề mặt điện cực HOPG chỉ còn lại các nhóm phân tử 3,5-TBD là các chấm sáng quan sát được trong hình 3a-b, chúng sắp xếp một cách tuần hoàn và cũng có cấu trúc lục giác. Khoảng cách giữa tâm hai nhóm phân tử là 6 nm, tương đương với khoảng cách của hai lỗ xoắn trong vật liệu HOPG/DBA-OC12. Quy trình biến tính điện cực HOPG bởi 3,5-TBD sử dụng màng phân tử xoắn hai chiều DBA-OC12 làm khuôn được trình bày chi tiết trong sơ đồ ở hình 3c.

Tính chất bề mặt của vật liệu HOPG/3,5-TBD

Hiệu quả của quá trình cấy ghép phân tử 3,5-TBD trên bề mặt HOPG được khảo sát bằng phương pháp phổ Raman và quét thể vòng tuần hoàn (Hình 4).

Hình 4a mô tả phổ Raman của vật liệu HOPG (đường màu đen) và HOPG/3,5-TBD (đường màu đỏ). Kết quả cho thấy, hai đỉnh phổ đặc trưng cho hệ vật liệu HOPG chưa biến tính được quan sát tại các bước sóng 1576 cm^{-1} và 2679 cm^{-1} , tương ứng với đỉnh G và đỉnh 2D [19]. Đối với phổ của vật liệu HOPG/3,5-TBD, ngoài hai đỉnh đặc trưng trên, chúng ta còn quan sát thêm một đỉnh mới tại bước sóng 1342 cm^{-1} , được gọi là đỉnh D, với tỉ lệ $I_D/I_G = 0.04$. Đỉnh D này chỉ xuất hiện khi bề mặt HOPG xuất hiện các sai hỏng [20]. Điều này có thể khẳng định các phân tử 3,5-TBD đã được cấy ghép lên trên bề mặt HOPG thông qua liên kết cộng hóa trị C-C giữa bề mặt HOPG và phân tử 3,5-TBD.



Hình 4: (a) Phổ Raman của HOPG trước và sau khi biến tính bởi 3,5-TBD sử dụng màng xoắn DBA-OC12 làm khuôn và (b) Hình ảnh CV mô tả khả năng trao đổi electron của vật liệu HOPG trước và sau biến tính

Phương pháp CV được sử dụng để nghiên cứu mức độ che phủ bề mặt HOPG thông qua việc khảo sát hiệu ứng cản trở (blocking effect) về khả năng trao đổi electron giữa vật liệu HOPG chưa biến tính, HOPG/DBA-OC12, HOPG/DBA-OC12/3,5-TBD,

HOPG/3,5-TBD đối với cặp oxi hóa khử $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ trong dung dịch $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1,0 mM + Na_2SO_4 0,2 M (Hình 4b).

Kết quả khảo sát cho thấy, trong CV của vật liệu HOPG chưa biến tính (đường màu đen), có sự xuất hiện của cặp đỉnh thuận nghịch, trong đó đỉnh cathode ở $E = 0,2\text{ V}$ tương ứng với quá trình khử của ion Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), còn đỉnh anode ở $E = 0,3\text{ V}$ tương ứng với quá trình oxi hóa của ion Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$). Điều này chứng tỏ bề mặt HOPG đóng vai trò như nguồn cung cấp hoặc thu nhận electron đối với quá trình oxi hóa khử của $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Tuy nhiên, cường độ các đỉnh này giảm trong CV của vật liệu HOPG/DBA-OC12 (đường màu đỏ) và hầu như không xuất hiện ở CV của điện cực HOPG/DBA-OC12/3,5-TBD (đường màu xanh). Như vậy, khả năng trao đổi electron của các vật liệu giảm theo thứ tự HOPG > HOPG/DBA-OC12 > HOPG/DBA-OC12/3,5-TBD. Quan sát này hoàn toàn phù hợp vì sự tồn tại của các lỗ xoắn trên bề mặt vật liệu HOPG/DBA-OC12 làm cho mức độ che phủ bề mặt HOPG trong vật liệu HOPG/DBA-OC12 thấp hơn vật liệu HOPG/DBA-OC12/3,5-TBD. Do đó, quá trình trao đổi electron của vật liệu HOPG/DBA-OC12/3,5-TBD hạn chế hơn so với vật liệu HOPG/DBA-OC12.

Sau loại bỏ cấu trúc xoắn hai chiều ra khỏi bề mặt vật liệu HOPG/DBA-OC12/3,5-TBD bằng toluene và nước milli-Q, thu được vật liệu HOPG/3,5-TBD thì khả năng trao đổi electron của vật liệu này tăng lên và cặp đỉnh oxi hóa khử đặc trưng xuất hiện trở lại (đường màu tím), nhưng cường độ nhỏ hơn trong trường hợp vật liệu HOPG chưa biến tính. Điều này chứng tỏ các phân tử 3,5-TBD cấy ghép trên bề mặt HOPG là bền, che phủ một phần bề mặt HOPG và không bị loại khỏi bề mặt khi được rửa bằng toluene nóng và nước vì bản chất liên kết giữa HOPG và 3,5-TBD là liên kết cộng hóa trị [6].

Kết luận

Màng phân tử xoắn DBA-OC12 tổng hợp được bằng phương pháp nhỏ phủ có thể sử dụng để làm khuôn cho quá trình cấy ghép điện hóa của các phân tử 3,5-TBD trên bề mặt điện cực HOPG. Kết quả của quá trình này là tạo vật liệu màng đơn lớp HOPG/3,5-TBD trong đó các nhóm phân tử 3,5-TBD phân bố trên bề mặt HOPG theo cấu trúc lục giác tuần hoàn. Khoảng cách giữa hai nhóm phân tử gần nhất bằng khoảng cách giữa hai lỗ xoắn của màng phân tử DBA-OC12 tự sắp xếp và bằng 6 nm. Kết quả nghiên cứu này mở ra một

cách tiếp cận mới nhằm kiểm soát mức độ biến tính ở kích thước nano đối với các hệ vật liệu hai chiều khác như MoS₂, WS₂,...bởi các phân tử diazonium sử dụng màng phân tử xếp hai chiều làm khuôn.

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 103.99-2020.65. Nhóm tác giả cũng cảm ơn sự hỗ trợ tổng hợp phân tử DBA-OC12 thực hiện bởi nhóm nghiên cứu của GS. Tahara (Nhật Bản).

Tài liệu tham khảo

- Novoselov, K.S., et al., 306 (2004) 666-669. <https://10.1126/science.1102896>
- Novoselov, K.S., et al., Nature 438 (2005) 197-200. <https://10.1038/nature04233>
- Zhang, Y., et al., Nature, 438 (2005), 201-204. <https://10.1038/nature04235>
- Yu, W., et al., RSC Advances 10 (2020) 15328-15345. <https://10.1039/D0RA01068E>
- Shih, C.-J., et al., Nano Letters 13 (2013) 809-817. <https://10.1021/nl304632e>
- Greenwood, J., et al., ACS Nano 9 (2015) 5520-5535. <https://10.1021/acsnano.5b01580>
- Eigler, S. and A. Hirsch, Chemists 53 (2014) 7720-7738. <https://10.1002/anie.201402780>
- Park, J. and M. Yan, Accounts of Chemical Research 46 (2013) 181-189. <https://10.1021/ar300172h>
- Corgier, B.P. and D. Bélanger, Langmuir 26 (2010) 5991-5997. <https://10.1021/la904521w>
- Zhou, L., et al., Periodicities 28 (2016) 2148-2154. <https://10.1002/adma.201505360>
- Gross, A.J., et al., Aryldiazonium Salts 52 (2013.) 10261-10264. <https://10.1002/anie.201305024>
- Wang, Q.H., et al., Nature Chemistry, 4 (2012), 724-732. <https://10.1038/nchem.1421>
- Lehr, J., et al., Analytical Chemistry, 82 (2010), 7027-7034. <https://10.1021/ac101785c>
- Phan, T.H., et al., ACS Nano 13 (2019) 5559-5571. <https://10.1021/acsnano.9b00439>
- Tahara, K., et al., Journal of the American Chemical Society, 142 (2020) 7699-7708. <https://10.1021/jacs.0c02979>
- Horcas, I., et al., Review of Scientific Instruments, 78 (2007), 013705. <https://10.1063/1.2432410>
- Mali, K.S. and S. De Feyter, 371 (2013) 20120304. <https://10.1098/rsta.2012.0304>
- Goronzy, D.P., et al., ACS Nano, 12 (2018), 7445-7481. <https://10.1021/acsnano.8b03513>
- Huynh, T.M.T., et al., Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 12 (2023), 61-64. <https://10.62239/jca.2023.031>
- Phan, T.H., et al., ACS Nano, 13 (2019) 5559-5571. <https://10.1021/acsnano.9b00439>