

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/85674> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Jiang, L.

Title: Chemical functionalization of the graphene surface for electrical and electrochemical sensing applications

Issue Date: 2020-02-27

Samenvatting

Geavanceerde toepassingen van grafeen vereisen een hoge kwaliteit, met een oppervlak waarvan de chemische samenstelling goed gedefinieerd is. De intrinsieke hoge elektronenmobiliteit van grafeen, het lage niveau van elektrische ruis en een uniforme kristalstructuur zijn onontbeerlijk voor hoogwaardige elektronische toepassingen. Chemische functionalisering van grafeen maakt het mogelijk om het grafeenvlak te gebruiken als detector. In dit proefschrift onderzoek ik aanpassingen van de oppervlaktechemie van enkellaags grafeen, en de impact hiervan op de elektrische en elektrochemische eigenschappen voor toepassingen in detectie. Om de chemische samenstelling (en daarmee de elektronische eigenschappen) van grafeen te beïnvloeden, zijn systematisch heteroatomen zoals waterstof, stikstof en zuurstof in het grafeen geïntroduceerd als onderbrekingen van het kristalrooster. In het bijzonder is gekeken naar het samenspel van elektronentransport in het vlak en elektrochemische activiteit van het grafeenoppervlak, door het manipuleren van de dichtheid van H-sp³ defecten. Daarbij is gebleken dat de elektronische structuur van grafeen bepalend is voor de elektrische en katalytische eigenschappen van het oppervlak. Daarom is de elektrokatalytische reductie van zuurstof uitgevoerd op enkellaags grafeen gedoopt met stikstof om de actieve katalytische centra te vinden. Het delicate grafeenoppervlak is bijzonder gevoelig voor verontreinigingen, welke de intrinsieke actieve elektrochemie verhinderen door het kristalrooster af te dekken. Het is duidelijk geworden dat waterstof-behandeling verontreinigingen verwijdt en het oppervlak schoon houdt, door een beschermende laag van geabsorbeerd water te vormen (Hoofdstuk 4). Voorts blijkt dat de interactie van grafeen met het onderliggende support van invloed is op de intrinsieke eigenschappen van grafeen. Onderzoek naar de biaxiale compressie van centimeter-grote stukken grafeen drijvend op een wateroppervlak heeft uitgewezen dat defecten ook van significante invloed zijn op de mechanische eigenschappen van grafeen (Hoofdstuk 5). De geïntroduceerde H-sp³ defecten gaan interacties aan met de onderliggende watermoleculen om de bijbehorende koolstofatomen te stabiliseren, met een hogere rigiditeit in het vlak als gevolg. Ten slotte zijn gassensoren ontwikkeld gebaseerd op gehydrogeniseerd en genitrogeniseerd grafeen, en getest om de invloed van chemische functionalisering op detectievermogen te onderzoeken.

Hoofdstuk 2 laat zien hoe elektronische eigenschappen en elektrochemische activiteit elkaar beïnvloeden in enkellaags, gehydrogeneerd grafeen. Waterstofatomen werden geïntroduceerd in het kristalrooster door middel van radicaal waterstofplasma, om de chemische en elektronische eigenschappen van grafeen te moduleren. Raman

spectroscopie werd gebruikt om de toenemende dichtheid van sp^3 -defecten te volgen ten gevolge van hydrogenatie. In tegenstelling tot de typische afname van elektronenmobiliteit en minimale geleiding van grafeen normaal voor hydrogenatie, werd er een toegenomen geleiding en elektrochemische activiteit waargenomen na de eerste seconde van blootstelling aan radicaal waterstofplasma. Deze toename wordt toegeschreven aan het verwijderen van koolwaterstoffen die het oppervlak van het grafeenrooster bedekten. Daarnaast is de kwantumcapaciteit in grafeen onderzocht, een effect dat zijn oorsprong vindt in de lage toestandsdichtheid op het Diracpunt, en inzicht geeft in de interacties tussen elektrische en elektrochemische eigenschappen. Door de toestandsdichtheid met de elektrochemische activiteit te correleren, is geconcludeerd dat de elektrochemische kinetiek van grafeen in sterke mate afhankelijk is van de toestandsdichtheid nadat gehydrogeneerde defecten – zelfs in lage dichtheid – zijn geïnduceerd.

In hoofdstuk 3 is gekeken naar stikstof-doping in enkellaags grafeen, in verband met de elektrokatalyse van de zuurstofreductiereactie. De twee belangrijkste dopingsvormen van stikstofatomen, pyridinisch en grafitsch, zorgden voor n-doping van grafeen. Bij hoge gehalten van nitrogenering bleken stikstofdefecten te clusteren in domeinen, waardoor ook de bijbehorende oxidatiegraad van het oppervlak verhoogd werd. De twee kanten van grafeen gesynthetiseerd door de “chemical vapor deposition” technique, zullen in het vervolg benoemd worden als “zuiver” grafeen (dit is de kant die raakt aan het groeisubstraat) en “RRDE” grafeen (de kant die raakt aan de lucht). Beide kanten zijn gebruikt in de zuurstofreductiestudie. Zuiver grafeen, met minimale oppervlakteoxidatie, vertoonde een verlaagde stroomdichtheid tijdens zuurstofreductie bij verhoogde stikstofdoping. RRDE-grafeen is meer geoxideerd door blootstelling aan lucht tijdens de veroudering van het grafeen wat leidde tot een verbeterde activiteit in zuurstofreductie bij verhoogde stikstofdoping. Hieruit werd geconcludeerd dat niet stikstof, maar enkel gebonden zuurstofgroepen bepalend zijn voor verbeterde stroomdichtheid bij zuurstofreductie.

Zoals eerder gesteld is het grafeenoppervlak gevoelig voor verontreinigingen in de lucht, die de oppervlakte-eigenschappen zoals elektrochemie en bevochtiging significant kunnen veranderen. Hoofdstuk 4 demonstreert een effectief en niet-invasief protocol voor het schoonmaken van het grafeenoppervlak. In vergelijking met onbehandeld grafeen en argon-behandeld grafeen is gehydrogeneerd grafeen schoner, met verminderde bedekking door amorfe vervuiling ten gevolge van koolwaterstofdepositie uit de lucht. Tevens blijkt dat gehydrogeneerd grafeen een hogere affiniteit heeft voor geabsorbeerd water in vergelijking met onbehandeld grafeen.

Hoofdstuk 5 beschrijft de mechanismen waardoor centimetergroot grafeen zijn natuurlijke vorm behoudt wanneer het drijft op water. Onder biaxiale druk door een omringende laag van lipiden in een Langmuir-Blodgett trog wordt grafeen gedeformeerd (zowel elastische als plastisch) door de druk die wordt uitgeoefend op het kristalrooster. De stijfheid van grafeen wordt gekarakteriseerd in termen van de Young-modulus (E_{2D}). De stijfheid van grafeen was twee ordegroottes kleiner dan vlak grafeen, door een anharmonische benadering voor de totale elastische energie. De anharmonische benadering koppelt de strek- en flexmodes in tweedimensionale materialen. De gevonden Young-modulus was 1.5 maal groter. Deze verbetering in stijfheid werd toegeschreven aan de lokalisering van de flexmodes bij lange golflengtes door $H\text{-}sp^3$ defecten in het rooster. Anderzijds verlaagde de toevoeging van vacancy-defecten de kritische stress van grafeen, wat zelfs bij een verwaarloosbaar lage oppervlaktedruk leidde tot de afbraak van grafeen.

Hoofdstuk 6 beschrijft de detectie van gassen middels het zogeheten *field effect* van gehydrogeneerd en genitrogeneerd grafeen. Het introduceren van chemische functionaliteiten verbetert de gevoeligheid door het moduleren van het dopingeffect en de adsorptieaffiniteit van gasmoleculen. Positieve doping is positief gecorreleerd met de elektrische response, terwijl negatieve doping resulteerde in een verlaagde response. Tijdens dynamische gasdetectie produceerde de grafeensensors een verzadigd en vervolgens verminderde response bij verhoogde gasconcentraties. Dit wordt verklaard door de consumptie van het beperkte aantal actieve plekken in grafeen als gevolg van het vasthouden van gasmoleculen. Ter vergelijking, gehydrogeneerd grafeen laat een veel betere gevoeligheid zien met minder verzadigingseffect dan genitrogeneerd grafeen. De beperkte gevoeligheid van beide grafeensensoren kan, worden toegeschreven aan het beperkte aantal specifieke interacties van de chemische functionaliteiten met de doelgasmoleculen.

Een grafeenoppervlak is een robuust en flexibel platform voor elektrische en elektrochemische sensor-applicaties. Het werk in dit proefschrift biedt belangrijke inzichten aangaande het manipuleren van de oppervlaktechemie en de mechanische eigenschappen van monolaag grafeen. Introductie van chemische defecten in het grafeennetwerk biedt grote mogelijkheden om, onder andere, de elektrochemische activiteit, ladingsdoping en adsorptiegedrag aan het oppervlak te moduleren, welke nauw verwant zijn aan het sensoreigenschappen. Oppervlakte verontreinigingen en oxidatie van grafeen tijdens het werken, en het verouderen van monsters kunnen een significante invloed hebben op de elektrische en elektrokatalytische eigenschappen ervan. De schoonmaakprocedure welke in dit proefschrift beschreven is biedt niet alleen een praktische strategie voor elektronmicroscopietoepassingen van grafeen,

maar biedt tevens fundamentele inzichten in de fysische chemie van het grafeenoppervlak.

Voor gehydrogeneerd grafeen is het de moeite waard om nog verder de mogelijkheden te onderzoeken voor het gebruik ervan als een platform voor oppervlak/grensvlak gerelateerde studies. Schoon, hydrofiel, mechanisch robuust grafeen is aantrekkelijk voor de (cryo-)elektronmicroscopie en de studie van (bio)-grensvlakken. Voor GFET-toepassingen is de hoge mobiliteit van grafeen na matige hydrogenering redelijk behouden, terwijl de elektrochemische lekstroom drastisch verminderd is. Bovendien maakt de elektrochemische activiteit na milde hydrogenering een ideale tweedimensionale elektrode met een lage capacitatieve achtergrondstroom en een breed potentiaalbereik. De studie van de elektrokatalytische eigenschappen van genitrogeneerd grafeen laat zien dat een monolaag van grafeen een robuust en functioneel oppervlak biedt voor het lokaal bestuderen van reacties met behulp van *operando* technieken. Daarnaast kunnen oppervlaktekarakteristiektechnieken zoals Raman en infrarood spectroscopie gebruikt worden om systematisch de subtiele veranderingen van de chemie van het grafeenoppervlak te volgen en te correleren aan mechanismen van elektrokatalytische reacties zoals, bijvoorbeeld, de ORR en waterstof evolutie reactie.

Een groot probleem met polykristallijn CVD geproduceerd grafeen is de onvermijdbare oxidatie en atmosferische verontreiniging ervan, welke gepaard gaat met verlies van de elektrische eigenschappen, wat bekend staat als “veroudering” van het grafeen. Domeingrootte en het aantal *grain boundaries* in CVD grafeen zijn waarschijnlijk de veroorzakers van dit verouderingsproces. Volgens recente experimentele bevindingen in Leiden is CVD grafeen met kleinere kristallijne domeinen gevoeliger voor oxidatie aan de lucht en elektrische degradatie. Voor afdoende gevoelige en stabiele grafeen-gebaseerde sensor applicaties is monokristallijn grafeen dus noodzakelijk.

Het oppervlak van grafeen heeft ook na chemische functionalisatie een beperkte gevoeligheid en lage selectiviteit voor de detectie van gasmoleculen, zoals beschreven in Hoofdstuk 6. Om een ultra-hoge gevoeligheid en selectiviteit te bereiken, moeten selectieve interacties gebruikt worden zoals, bijvoorbeeld, antigeen-antilichaam interacties of functionalisatie met specifieke biomarkers. Diazonium chemie verbreedt het aantal mogelijkheden voor het selectief en gecontroleerd modificeren van het grafeenoppervlak. Ondanks het verlies van mobiliteit tot bepaalde niveaus kan diazonium-gefunctionaliseerd grafeen fungeren als een gevoelig en selectief GFET gebaseerde sensor applicatie.