

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI**  
**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**  
**KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY**



**Transformace fluorografenu v závislosti na  
teplotě pohledem RTG-fotoelektronové  
spektroskopie a jeho praktické využití pro  
superkondenzátory**

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

**MGR. MARTIN PETR**

**Školitel: doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.**

**Olomouc 2021**

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem předkládanou práci vypracoval samostatně, pod vedením školitele doc. RNDr. Libora Machaly, Ph.D. a že použitá literatura je řádně citována.

V Olomouci dne .....

.....

## **Poděkování**

Na tomto místě chci poděkovat svému školiteli doc. RNDr. Liborovi Machalovi, Ph.D. za odborné vedení práce, lidský přístup a podporu během celé doby studia. Děkuji Mgr. Petrovi Jakubcovi, Ph.D. za ochotu a odborné konzultace a také svým kolegům z kanceláře 2.30 za podporu a skvělou kancelářskou atmosféru. V neposlední řadě děkuji kolegům z Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů za vždy ochotnou spolupráci. Velký dík patří také mé manželce a dětem, kteří mi byli oporou, dodávali mi sílu a měli více než velkou trpělivost v průběhu psaní této práce.

**Seznam publikací autora disertační práce za období 2014 – 2021: hlavní autor, spoluautor (řazeno sestupně dle roku vydání)**

**Petr, M;** Jakubec, P; Ranc, V; Sedajova, V; Langer, R; Medved, M; Blonski, P; Kaslik, J; Kupka, V; Otyepka, M; Zboril, R, Thermally reduced fluorographenes as efficient electrode materials for Supercapacitors, *NANOSCALE*, 2019, 11, DOI: 10.1039/c9nr07255a.

**Petr, M;** Machalova Siskova, K; Machala, L; Zboril, R, Laser-induced transformations of zero-valent iron, *NANOCON 2013, 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE*, 2014, Str: 766-772.

---

Pieta, IS; Kadam, RG; Pieta, P; Mrdenovic, D; Nowakowski, R; Bakandritsos, A; Tomanec, O; **Petr, M;** Otyepka, M; Kostecki, R; Khan, MAM; Zboril, R; Gawande, MB, The Hallmarks of Copper Single Atom Catalysts in Direct Alcohol Fuel Cells and Electrochemical CO<sub>2</sub> Fixation, *ADVANCED MATERIALS INTERFACES*, 2021, DOI: 10.1002/admi.202001822.

Jayaramulu, K; Horn, M; Schneemann, A; Saini, H; Bakandritsos, A; Ranc, V; **Petr, M;** Stavila, V; Narayana, C; Scheibe, B; Kment, S; Otyepka, M; Motta, N; Dubal, D; Zboril, R; Fischer, RA, Covalent Graphene-MOF Hybrids for High-Performance Asymmetric Supercapacitors, *ADVANCED MATERIALS*, 2021, 33, DOI: 10.1002/adma.202004560.

Molinari, S; Magro, M; Baratella, D; Salviulo, G; Ugolotti, J; Filip, J; **Petr, M;** Tucek, J; Zoppellaro, G; Zboril, R; Vianello, F, Smart synthetic maghemite nanoparticles with unique surface properties encode binding specificity toward As-III, *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*, 2020, 741, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140175.

Kumar, S; Gawande, MB; Medrik, I; **Petr, M;** Tomanec, O; Kupka, V; Varma, RS; Zboril, R, Mechanochemical synthesis of Cu<sub>2</sub>S bonded 2D-sulfonated organic polymers: continuous production of dimethyl carbonate (DMC) via preheating of reactants, *GREEN CHEMISTRY*, 2020, 22, DOI: 10.1039/d0gc01030h.

Placha, D; Munoz-Bonilla, A; Skrlova, K; Echeverria, C; Chiloeches, A; **Petr, M;** Lafdi, K; Fernandez-Garcia, M, Antibacterial Character of Cationic Polymers Attached to Carbon-Based Nanomaterials, *NANOMATERIALS*, 2020, 10, DOI: 10.3390/nano10061218.

Zdrazil, L; Kalytchuk, S; Hola, K; **Petr, M**; Zmeskal, O; Kment, S; Rogach, AL; Zboril, R, A carbon dot-based tandem luminescent solar concentrator, *NANOSCALE*, 2020, 12, DOI: 10.1039/c9nr10029f.

McNally, MJ; Galinis, G; Youle, O; Petr, M; Pucek, R; Machala, L; von Haeften, K, Silver nanoparticles by atomic vapour deposition on an alcohol micro-jet, *NANOSCALE ADVANCES*, 2019, 1, DOI: 10.1039/c9na00347a.

Prudilova, B; Otyepkova, E; Fanfrlik, J; Hnyk, D; Holub, J; **Petr, M**; Filip, J; Cepe, K; Lazar, P; Otyepka, M, Surface termination of MgB<sub>2</sub> unveiled by a combination of adsorption experiments and theoretical calculations, *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, 2019, 21, DOI: 10.1039/c9cp00771g.

Novak, P; Kolar, M; Machala, L; Siskova, KM; Karlicky, F; **Petr, M**; Zboril, R, Transformations of ferrates(IV,V,VI) in liquids: Mossbauer spectroscopy of frozen solutions, *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, 2018, 20, DOI: 10.1039/c8cp05952g.

Kaslik, J; Kolarik, J; Filip, J; Medrik, I; Tomanec, O; **Petr, M**; Malina, O; Zboril, R; Tratnyek, PG, Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal, *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 2018, 354, DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.015.

Jayaramulu, K; Masa, J; Morales, DM; Tomanec, O; Ranc, V; **Petr, M**; Wilde, P; Chen, YT; Zboril, R; Schuhmann, W; Fischer, RA, Ultrathin 2D Cobalt Zeolite-Imidazole Framework Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen Evolution, *ADVANCED SCIENCE*, 2018, 5, DOI: 10.1002/advs.201801029.

Kadam, RG; **Petr, M**; Zboril, R; Gawande, MB; Jayaram, RV, Hexagonal Mesoporous Silica Supported Ultrasmall Copper Oxides for Oxidative Amidation of Carboxylic Acids, *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING*, 2018, 6, DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b02247.

Nandan, D; Zoppellaro, G; Medrik, I; Aparicio, C; Kumar, P; **Petr, M**; Tomanec, O; Gawande, MB; Varma, RS; Zboril, R, Cobalt-entrenched N-, O-, and S-tridoped carbons as efficient multifunctional sustainable catalysts for base-free selective oxidative esterification of alcohols, *GREEN CHEMISTRY*, 2018, 20, DOI: 10.1039/c8gc01333k.

Bakandritsos, A; Chronopoulos, DD; Jakubec, P; Pykal, M; Cepe, K; Steriotis, T; Kalytchuk, S; **Petr, M**; Zboril, R; Otyepka, M, High-Performance Supercapacitors Based on a Zwitterionic Network of Covalently Functionalized Graphene with Iron Tetraaminophthalocyanine, *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS*, 2018, 28, DOI: 10.1002/adfm.201801111.

Jayaramulu, K; Dubal, DP; Nagar, B; Ranc, V; Tomanec, O; **Petr, M**; Datta, KKR; Zboril, R; Gomez-Romero, P; Fischer, RA, Ultrathin Hierarchical Porous Carbon Nanosheets for High-Performance Supercapacitors and Redox Electrolyte Energy Storage, *ADVANCED MATERIALS*, 2018, 30, DOI: 10.1002/adma.201705789.

Tucek, J; Prucek, R; Kolarik, J; Zoppellaro, G; **Petr, M**; Filip, J; Sharma, VK; Zboril, R, Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core-Shell Superstructure: Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions, *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING*, 2017, 5, DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02698.

Jayaramulu, K; Geyer, F; **Petr, M**; Zboril, R; Vollmer, D; Fischer, RA, Shape Controlled Hierarchical Porous Hydrophobic/Oleophilic Metal-Organic Nanofibrous Gel Composites for Oil Adsorption, *ADVANCED MATERIALS*, 2017, 29, DOI: 10.1002/adma.201605307.

Blonski, P; Tucek, J; Sofer, Z; Mazanek, V; **Petr, M**; Pumera, M; Otyepka, M; Zboril, R, Doping with Graphitic Nitrogen Triggers Ferromagnetism in Graphene, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 2017, 139, DOI: 10.1021/jacs.6b12934.

Goswami, A; Rathi, AK; Aparicio, C; Tomanec, O; **Petr, M**; Pocklanova, R; Gawande, MB; Varma, RS; Zboril, R, In Situ Generation of Pd-Pt Core-Shell Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide (Pd@Pt/rGO) Using Microwaves: Applications in Dehalogenation Reactions and Reduction of Olefins, *ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES*, 2017, 9, DOI: 10.1021/acsami.6b13138.

Han, H; Riboni, F; Karlicky, F; Kment, S; Goswami, A; Sudhagar, P; Yoo, J; Wang, L; Tomanec, O; **Petr, M**; Haderka, O; Terashima, C; Fujishima, A; Schmuki, P; Zboril, R, alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 3D hierarchical nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting, *NANOSCALE*, 2017, 9, DOI: 10.1039/c6nr06908h.

Pocklanova, R; Rathi, AK; Gawande, MB; Datta, KKR; Ranc, V; Cepe, K; **Petr, M**; Varma, RS; Kvitek, L; Zboril, R, Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: Synthesis and application in oxidation reactions under benign conditions, *JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A-CHEMICAL*, 2016, 424, DOI: 10.1016/j.molcata.2016.07.047.

Tucek, J; Blonski, P; Sofer, Z; Simek, P; **Petr, M**; Pumera, M; Otyepka, M; Zboril, R, Sulfur Doping Induces Strong Ferromagnetic Ordering in Graphene: Effect of Concentration and Substitution Mechanism, *ADVANCED MATERIALS*, 2016, 28, DOI: 10.1002/adma.201600939.

Medrikova, Z; Novohradsky, V; Zajac, J; Vrana, O; Kasparikova, J; Bakandritsos, A; **Petr, M**; Zboril, R; Brabec, V, Enhancing Tumor Cell Response to Chemotherapy through the Targeted Delivery of Platinum Drugs Mediated by Highly Stable, Multifunctional Carboxymethylcellulose-Coated Magnetic Nanoparticles, *CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL*, 2016, 22, DOI: 10.1002/chem.201600949.

Slovak, P; Malina, O; Kaslik, J; Tomanec, O; Tuček, J; **Petr, M**; Filip, J; Zoppellaro, G; Zboril, R, Zero-Valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architectures Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment, *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING*, 2016, 4, DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242.

Jayaramulu, K; Datta, KKR; Rosler, C; **Petr, M**; Otyepka, M; Zboril, R; Fischer, RA, Biomimetic Superhydrophobic/Superoleophilic Highly Fluorinated Graphene Oxide and ZIF-8 Composites for Oil-Water Separation, *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, 2016, 55, DOI: 10.1002/anie.201507692.

Georgakilas, V; Koutsoukis, A; **Petr, M**; Tucek, J; Zboril, R, Remarkable enhancement of the electrical conductivity of carbon nanostructured thin films after compression, *NANOSCALE*, 2016, 8, DOI: 10.1039/c5nr09025c.

Rathi, AK; Gawande, MB; Pechousek, J; Tucek, J; Aparicio, C; **Petr, M**; Tomanec, O; Krikavova, R; Travnicek, Z; Varma, RS; Zboril, R, Maghemite decorated with ultra-small palladium nanoparticles ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd): applications in the Heck-Mizoroki olefination, Suzuki reaction and allylic oxidation of alkenes, *GREEN CHEMISTRY*, 2016, 18, DOI: 10.1039/c5gc02264a.

Rathi, AK; Gawande, MB; Ranc, V; Pechousek, J; **Petr, M**; Cepe, K; Varma, RS; Zboril, R, Continuous flow hydrogenation of nitroarenes, azides and alkenes using maghemite-Pd nanocomposites, *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, 2016, 6, DOI: 10.1039/c5cy00956a.

Jayaramulu, K; Toyao, T; Ranc, V; Rosler, C; **Petr, M**; Zboril, R; Horiuchi, Y; Matsuoka, M; Fischer, RA, An in situ porous cuprous oxide/nitrogen-rich graphitic carbon nanocomposite derived from a metal-organic framework for visible light driven hydrogen evolution, *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A*, 2016, 4, DOI: 10.1039/c6ta07424c.

Sharma, RK; Gaur, R; Yadav, M; Rathi, AK; Pechousek, J; **Petr, M**; Zboril, R; Gawande, MB, Maghemite-Copper Nanocomposites: Applications for Ligand-Free Cross-Coupling (C-O, C-S, and C-N) Reactions, *CHEMCATCHEM*, 2015, 7, DOI: 10.1002/cctc.201500546.

Dubecky, M; Otyepkova, E; Lazar, P; Karlicky, F; **Petr, M**; Cepe, K; Banas, P; Zboril, R; Otyepka, M, Reactivity of Fluorographene: A Facile Way toward Graphene Derivatives, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS*, 2015, 6, DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b00565.

Svabenska, E; Roupцова, P; Podstranska, I; **Petr, M**; Filip, J; Schneeweiss, O, Analysis of the surface layer of the brake disk, metal 2015: *24TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALLURGY AND MATERIALS*, 2015, Str: 886-891.



## **Prezentace autora na konferencích**

### Ústní prezentace:

- Workshop on Layered Materials, Liblice (CR), 2019, *Thermally Reduced Fluorographenes as Efficient Electrode Materials for Supercapacitors.*
- Konference k projektu WASOT, Olomouc (CR), 2015, *X-ray Photoelectron Spectroscopy: Powerful Method for Surface Analysis.*

### Posterové prezentace:

- Interdisciplinary Surface Science Conference (ISSC-20), Birmingham (UK), 2015, *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Ferrates (IV, V, VI).*
- European Symposium on Atomic Spectroscopy ESAS 2014 and 15th Czech – Slovak Spectroscopic Conference, Prague (CR), 2014, *Low Temperature Mössbauer Spectroscopy of Frozen Iron-Bearing Solutions.*
- Nanocon, Brno (CR), 2013, *Laser-Induced Transformations of Zero-Valent Iron.*

## Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Mgr. Martin Petr
Název práce:	Transformace fluorografenu v závislosti na teplotě pohledem RTG-fotoelektronové spektroskopie a jeho praktické využití pro superkondenzátory
Typ práce:	Disertační práce
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky, PřF, UP v Olomouci
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.
Rok obhajoby:	2021
Počet stran včetně příloh:	94
Počet příloh:	2
Jazyk:	Čeština

### Abstrakt:

Potřeba uchování elektrické energie je vzhledem k překotnému vývoji civilizace stále aktuálnější. Stejně tak je kladen důraz na to, aby tato uložiska byla pokud možno ekologická. Tato práce se v teoretické části zabývá studiem superkondenzátorů, které patří do skupiny elektrotechnických součástek určených k ukládání elektrické energie. Superkondenzátory mají oproti bateriím nebo palivovým článkům signifikantní výhody jako jsou například vysoký měrný výkon, vysoký počet cyklů nabíjení a vybíjení a malé rozměry. Experimentální část je zaměřena na přípravu, analýzu a detailní popis vhodného elektrodového materiálu pro superkondenzátory, jehož příprava by byla snadná, levná a ekologická. Hlavní metodou studia chemie povrchu materiálu byla RTG-fotoelektronová spektroskopie, doplněná širokou škálou dalších metod, jako SEM, TEM, HR-TEM Ramanova spektroskopie a BET. Superkapacitní vlastnosti materiálu byly studovány elektrochemickými metodami CV, GCD a EIS. Mechanismus uchování náboje byl podpořen výpočetními technikami DFT a PAW.

## **Bibliografic identification**

Author:	Mgr. Martin Petr
Type of thesis:	Dissertation thesis
Title of thesis:	Temperature dependent transformations of fluorographene by the view of XPS and its practical use for supercapacitors
Department:	Department of Experimental Physics, Faculty Of Science, UP in Olomouc
Supervisor:	doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.
The year of presentation:	2021
Number of pages inc. append.:	94
Number of appendices:	2
Language:	Czech

### **Abstract:**

The need to store electric energy is still more relevant due to rapid development of civilization. Emphasis is also placed on making these storages and their synthesis environmentally friendly. This work deals in the theoretical part with the study of supercapacitors, which belong to the group of electrical elements designed to store electric energy. Supercapacitors have significant advantages over batteries or fuel cells, such as high specific power, high number of charge and discharge cycles, and small size. The experimental part is focused on the preparation, analysis and detailed description of a suitable electrode material for supercapacitors. Moreover, the preparation of such a material should be simple, cheap and environmental friendly. The main method of studying the surface chemistry of the material was X-ray photoelectron spectroscopy, supplemented by a wide range of other methods, such as SEM, TEM, Raman spectroscopy, etc. The supercapacitive properties of the material were studied by electrochemical methods CV, GCD and EIS. The charge storage mechanism was supported by DFT and PAW computing techniques.

## Seznam obrázků, schémat a tabulek

- Obrázek 1. Lineární průběh nabíjení a vybíjení ideálního kondenzátoru
- Obrázek 2. Ragoneův diagram porovnávající konvenční kondenzátory, superkondenzátory, baterie a palivové články
- Obrázek 3. Schématické znázornění emise fotoelektronů
- Obrázek 4. Náčrt uspořádání hlavních komponent XPS
- Obrázek 5. Schématické znázornění štěpení pík orbitalů d, e a f
- Obrázek 6. SEM snímek grafitového prekurzoru
- Obrázek 7. TEM snímek grafitového prekurzoru s vloženou elektronovou difrakcí vybrané oblasti
- Obrázek 8. Přehledové spektrum prekurzoru s kvantifikací v atomárních procentech
- Obrázek 9. Rozložené C1s XPS spektrum prekurzoru s vyznačenými vazbami uhlíku
- Obrázek 10. XPS spektra vzorku FG-20H a) přehledové s kvantifikací, b) C1s ve vysokém rozlišení
- Obrázek 11. XPS C1s spektra ve vysokém rozlišení vzorků a) FG-12H a b) FG-24H
- Obrázek 12. Ramanova spektra vzorků FG-12H, FG-20H a FG-24H s vyznačením D a G pásů
- Obrázek 13. Materiál FG-20H pohledem HR-TEM
- Obrázek 14. a) Adsorpčně-desorpční izotermy N<sub>2</sub> při teplotě 77 K, b) distribuce porů
- Obrázek 15. Cyklické voltamogramy materiálů syntetizovaných v časovém rozmezí 12 až 24 hodin
- Obrázek 16. Hodnoty specifické kapacity materiálů syntetizovaných v časovém rozmezí 12 až 24 hodin
- Obrázek 17. Cyklické voltamogramy materiálu FH-20H při skenovacích rychlostech od 10 mV s<sup>-1</sup> do 200 mV s<sup>-1</sup>
- Obrázek 18. Lineární fity hodnot log *i* proti log *v* při různých potenciálech
- Obrázek 19. Hodnoty parametru *b*
- Obrázek 20. Křivky galvanostatického nabíjení/vybíjení materiálů syntetizovaných v časech 12 až 24 hodin
- Obrázek 21. Trend vývoje specifické kapacity materiálů syntetizovaných v časech 12 až 24 hodin
- Obrázek 22. Křivky galvanostatického nabíjení/vybíjení materiálu FG-20H při různých proudových hustotách

- Obrázek 23. Hodnoty specifické kapacity materiálu FG-20H při různých proudových hustotách
- Obrázek 24. Konturový graf vykreslující hodnoty specifické kapacity v závislosti na proudové hustotě
- Obrázek 25. Křivka stability materiálu v tříelektrodovém uspořádání
- Obrázek 26. a) křivka stability materiálu ve dvouelektrodovém uspořádání a b-d) využití materiálu FG-20H k napájení jednoduchého obvodu s LED diodou
- Obrázek 27. a) spektra ve formě Nyquistových grafů, b) modifikovaný Randlesův obvod používaný pro fitování dat, c) trend změny  $R_{ct}$  v závislosti na čase syntézy a d) výsledky Bodeho analýzy
- Obrázek 28. Teoretický návrh mechanismu syntézy materiálu ve třech fázích
- Obrázek 29. Vazebná energie a Boltzmannova pravděpodobnost a) plně fluorovaného grafenu a částečně hydrogenovaného grafenu b-d)  $C_{18}H_6$ , e-g)  $C_{18}H_7$  a h-j)  $C_{18}H_8$
- Obrázek 30. Hustota stavů a struktura pásů a) plně fluorovaného grafenu a b-j) částečně hydrogenovaného grafenu
- Obrázek 31. Předpokládaná hustota stavů a-c) částečně hydrogenovaného grafenu ( $C_{18}H_6$ ,  $C_{18}H_7$  a  $C_{18}H_8$ ), d) částečně hydrogenovaný grafen po fragmentaci ( $C_{66}H_6$ ) a e) plně fluorovaného grafenu
- Obrázek 32. Fragmentace materiálu v závěrečné fázi syntézy
- Schéma 1. Základní schématické dělení kondenzátorů
- Schéma 2. Schéma syntézy fluorografenového elektrodového materiálu
- Tabulka 1. Porovnání průměrných hodnot hlavních charakteristik baterií, superkondenzátorů a konvenčních kondenzátorů
- Tabulka 2. Vlastnosti nejběžnějších uhlíkových materiálů EDLC elektrod (PP – specifická plocha povrchu, C – specifická kapacitance)
- Tabulka 3. Tabulka závislosti tlaku a střední volné dráhy molekuly vodíku při teplotě 300 K
- Tabulka 4. Prvkové složení derivátů fluorografenu podle XPS analýzy

## **Seznam zkratek**

AES – Spektroskopie Augerových elektronů

AFM – Mikroskopie atomárních sil

BET – Brunauer-Emmett-Teller analýza

CV – Cyklická voltametrie

DFT – Teorie funkcionálu hustoty

DMF – Dimethylformamid

EDLC – Kondenzátory s elektrickou dvouvrstvou

EELS – Spektroskopie ztráty elektronové energie

EIS – Elektrochemická impedanční spektroskopie

ESCA – Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu

ESR – Souhrnný odpor komponent kondenzátoru

GCD – Galvanostatické nabíjení/vybíjení

HR-TEM – Transmisní elektronová mikroskopie ve vysokém rozlišení

PAW – Metoda rozšířených vln

PBE – Perdew-Burke-Erzenhof funkcionál

SEM – Skenovací elektronová mikroskopie

TEM – Transmisní elektronová mikroskopie

UHV – Ultra vysoké vakuum

XPS – RTG-fotoelektronová spektroskopie

## Obsah

1. Úvod .....	16
Teoretická část .....	19
2. Superkondenzátory .....	20
2.1. Superkondenzátory s elektrickou dvouvrstvou (EDLC) .....	24
3. Elektrochemické metody .....	29
4. RTG-fotoelektronová spektroskopie (XPS) .....	31
4.1. Základní fyzikální principy .....	32
4.2. Instrumentace .....	33
4.3. Komponenty fotoelektronového spektra .....	36
5. Cíle DP .....	39
Experimentální část.....	40
6. Metody použité v disertační práci .....	41
6.1. Mikroskopické techniky .....	41
6.2. Spektroskopické techniky .....	41
6.3. Brunauer-Emmett-Tellerova analýza .....	42
6.4. Elektrochemické metody .....	42
6.5. Výpočetní metody .....	43
7. Výsledky a diskuse .....	45
7.1. Prekurzor .....	45
7.2. Syntéza fluorografenových derivátů .....	48
7.3. Analýza získaných dat.....	49
8. Závěr.....	68
9. Literatura .....	70
10. Přílohy.....	76

## 1. Úvod

Světová spotřeba energie a potřeba jejího uchování významně roste s neustále zvyšující se populací a s kontinuálním přibýváním nových energeticky závislých přístrojů. Předpovídá se, že spotřeba energie bude stále narůstat, a v roce 2050 bude tento nárůst o 100% v porovnání s dneškem [1, 2]. Vezmeme-li v úvahu, že zdroje fosilních paliv jsou limitované, je evidentní, že výzkum zabývající se udržitelnou energií a jejím uchováním je na vzestupu a přitahuje velikou pozornost.

Jednou z možností efektivního uchování energie jsou superkondenzátory. Superkondenzátory patří do skupiny elektrotechnických součástek, které oproti bateriím nebo palivovým článkům vykazují signifikantní výhody, jako jsou například vysoký měrný výkon, vysoký počet cyklů nabíjení a vybíjení a malé rozměry. Umožňují uložení více energie než konvenční kondenzátory při srovnatelné konstrukci článku [3, 4, 5].

Slibný materiál pro výrobu elektrod superkondenzátorů je grafen. Předurčují ho k tomu jeho vlastnosti, jako jsou vysoká vodivost, mechanická pevnost a obrovská specifická plocha povrchu, která mu teoreticky poskytuje specifickou kapacitanci až  $550 \text{ F g}^{-1}$  [6, 7]. Značnou nevýhodou grafenu je však jeho tendence ke stohování jednotlivých grafenových listů během procesu výroby elektrody. Ve srovnání s grafenovou monovrstvou toto stohování významně snižuje dostupnou plochu povrchu, narušuje nanoporézní strukturu a snižuje kapacitu uložení náboje [8, 9]. Ve snaze eliminovat výše popsané negativní účinky stohování byly zavedeny metody nekovalentní a kovalentní funkcionalizace grafenu. Nekovalentní funkcionalizace může zlepšit porozitu materiálu a přístup k větší ploše povrchu. Nemění však chování na rozhraní mezi hydrofobním povrchem grafenu a polárním elektrolytem. Kovalentní funkcionalizace naopak umožňuje snadný přístup k prostoru mezi jednotlivými vrstvami a rychlou difúzi iontů elektrolytu [10, 11, 12, 13]. Na druhou stranu do struktury grafenu, kde je uhlík v hybridizaci  $sp^2$ , vnáší další atom a hybridizaci uhlíku  $sp^3$ , který snižuje vodivost. Proto také například hydrofilní grafen oxid není vhodný materiál pro výrobu elektrod superkondenzátorů. Z prací Calimana a kol. nebo Shi a kol. vyplynulo, že je potřeba pečlivě vyvážit stupeň funkcionalizace a chemickou povahu funkcionalizačních skupin, aby vlastnosti výsledného materiálu byly vhodné pro použití v superkondenzátorech [14, 15]. V neposlední řadě je třeba myslet i na ekonomickou stránku, a proto by výsledná funkcionalizace grafenu měla být relativně levná.



Kovalentní funkcionalizace grafenu založená na chemii fluorografenu je atraktivní variantou, protože poskytuje elegantní možnosti upravování množství funkčních skupin na povrchu. Navíc prekurzorem fluorografenu je fluorovaný grafit, který je běžně dostupný průmyslový lubrikant [16]. Hlavními výhodami fluorografenu jsou (i) velice dobře definovaná homogenní struktura, (ii) snadná dostupnost a (iii) snadná substituce vazby C-F [17, 18]. Další výhodou fluorografenu je, že při procesu redukční defluorinace dochází k obnově  $sp^2$  hybridizace, a tím se zlepšuje vodivost materiálu [19]. Účelný návrh univerzálního materiálu na bázi grafenu s laditelnými vlastnostmi povrchu může být jednou z velkých výzev v oblasti uchování energie [20].

Na základě výše uvedeného je zřejmé, že povrch je klíčovým prostorem. Jeho chemické složení, mimo řadu dalších vlastností, určuje kapacitní vlastnosti materiálů a probíhá na něm funkcionalizace materiálů, tedy i fluorografenu. Z toho důvodu je důležité disponovat metodou, která je schopna detailně analyzovat chemické složení v měřítku atomárních vrstev. Ideální se ukazuje být metoda RTG-fotoelektronové spektroskopie (XPS).

RTG-fotoelektronová spektroskopie, spojená hned se dvěma Nobelovými cenami a známá také pod označením Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA), je dobře zavedená, povrchově citlivá metoda určená k analýze pevných materiálů. Analyzovaný vzorek je ozařován měkkým RTG zářením (typicky v rozsahu 1 – 3 keV) a následně emitované elektrony jsou podrobeny analýze jejich kinetické energie. Ve výsledném spektru jsou pozorovatelné diskrétní píky, které odpovídají ionizaci elektronů z elektronových orbitalů blízkých jádru atomu. Zevrubnou analýzou píků, energií, intenzit a jemných struktur spektra je možné určit a detailně popsat chemické složení studovaného materiálu. Takto získané informace se již od 70. let 20. století hojně využívají jak v základním vědeckém výzkumu, tak i v aplikovaných vědách a v průmyslu [21].

Předkládaná disertační práce popisuje superkondenzátory jako budoucí alternativu uchování a distribuce elektrické energie v celé škále zařízení, a především pak jednoduchou a levnou syntézu a charakterizaci aplikačně velice zajímavého elektrodového materiálu na bázi grafenového derivátu. Důležitou součástí je využití RTG-fotoelektronové spektroskopie jako metody schopné detailně analyzovat chemické složení povrchu elektrodového materiálu, který je klíčový pro výsledné superkapacitní vlastnosti materiálu. Disertační práce je členěna do dvou hlavních částí. První část stručně pojednává o teoretických základech studovaného tématu, tedy především o teorii superkondenzátorů

a RTG-fotoelektronové spektroskopii. Okrajově jsou teoreticky popsány i elektrochemické metody, které byly využity k charakterizaci superkapacitních vlastností materiálu. Druhá část popisuje experimentální průběh práce, tedy syntézu a charakterizaci superkapacitního materiálu, testování superkapacitních vlastností, představuje a diskutuje výsledky, a v neposlední řadě ukazuje potvrzení praktického využití syntetizovaného materiálu k napájení elektrického obvodu.

## Teoretická část

## 2. Superkondenzátory

Kapitola superkondenzátory slouží jako stručný úvod do teorie těchto elektronických součástek. Nedílnou součástí teoretických východisek k tomuto tématu je i teorie kondenzátorů. Jak vyplývá ze schématu 1, superkondenzátory jsou vedle elektrolytických a neelektrolytických kondenzátorů podmnožinou velké skupiny zvané kondenzátory, někdy také kapacitory.

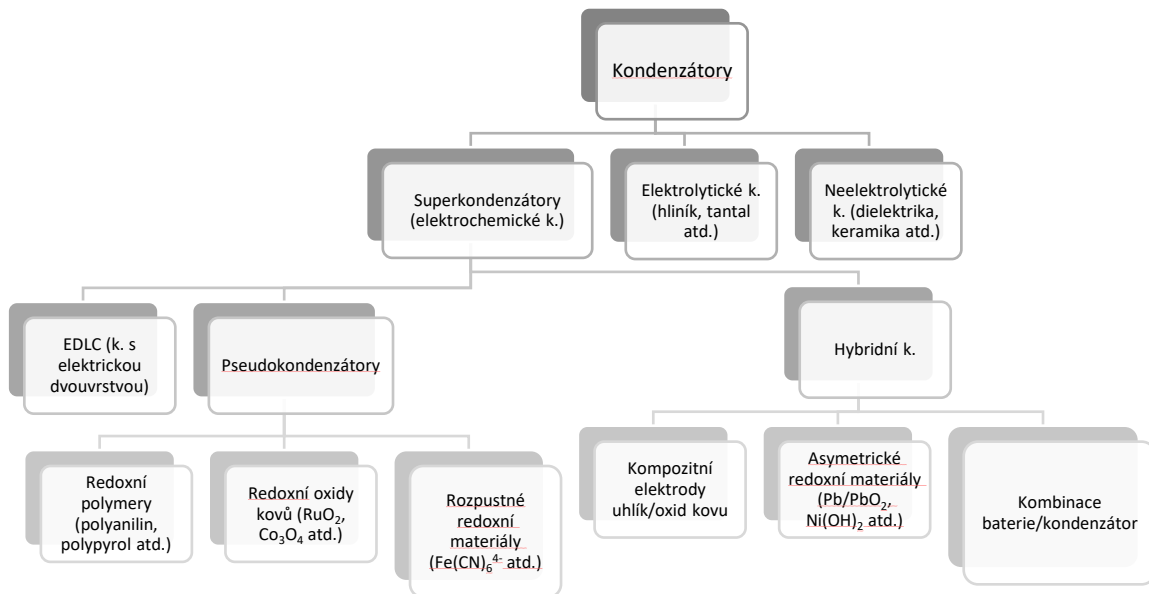


Schéma 1. Základní schématické dělení kondenzátorů

Kondenzátor je pasivní elektronická komponenta, která slouží k uchování elektrické energie v elektrostatickém poli. Skládá se ze dvou elektrod, které jsou odděleny dielektrikem. Nabíjení kondenzátoru je realizováno působením rozdílu potenciálů (napětím) mezi elektrodami. Tento rozdíl potenciálů způsobuje migraci pozitivního a negativního náboje směrem k povrchu elektrod opačné polaroty. Nabitý kondenzátor slouží jako krátkodobý, ale intenzivní zdroj napětí. Jednou z hlavních veličin elektrických součástek, které slouží k uchování náboje, je kapacita [3]. Kapacita kondenzátoru (měřena ve Faradech) je poměr elektrického náboje na každé elektrodě k potenciálovému rozdílu mezi oběma elektrodami. Kapacitu vypočítáme ze vzorce:

$$C = Q/V, \quad (1)$$

kde  $C$  je kapacita,  $Q$  je náboj a  $V$  je rozdíl potenciálů. Pro klasický kondenzátor s paralelními elektrodami je kapacitance přímo úměrná ploše každé elektrody a permitivitě dielektrika a nepřímo úměrná vzdálenosti mezi elektrodami. K výpočtu se používá vztah:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_I A/D, \quad (2)$$

kde  $C$  je kapacitance,  $\varepsilon_0$  je permitivita volného prostoru,  $\varepsilon_I$  je dielektrická konstanta materiálu mezi elektrodami,  $A$  je plocha elektrod a  $D$  je vzdálenost mezi elektrodami. Z této rovnice lze odvodit tři hlavní faktory, které jsou určující pro kapacitanci kondenzátoru. Jsou jimi plocha elektrod, vzdálenost mezi elektrodami a vlastnosti dielektrika.

Dvěma primárními atributy kondenzátoru jsou hustota energie a hustota výkonu. Obě tyto veličiny lze vyjádřit jako množství na jednotku hmotnosti nebo objemu, jako specifická energie nebo výkon. energii uloženou v kondenzátoru, která je spojena s nábojem na rozhraní a s rozdílem potenciálů, lze vypočítat ze vztahu:

$$E = \frac{1}{2} C V^2, \quad (3)$$

kde  $E$  je energie,  $C$  je kapacitance a  $V$  je rozdíl potenciálů.

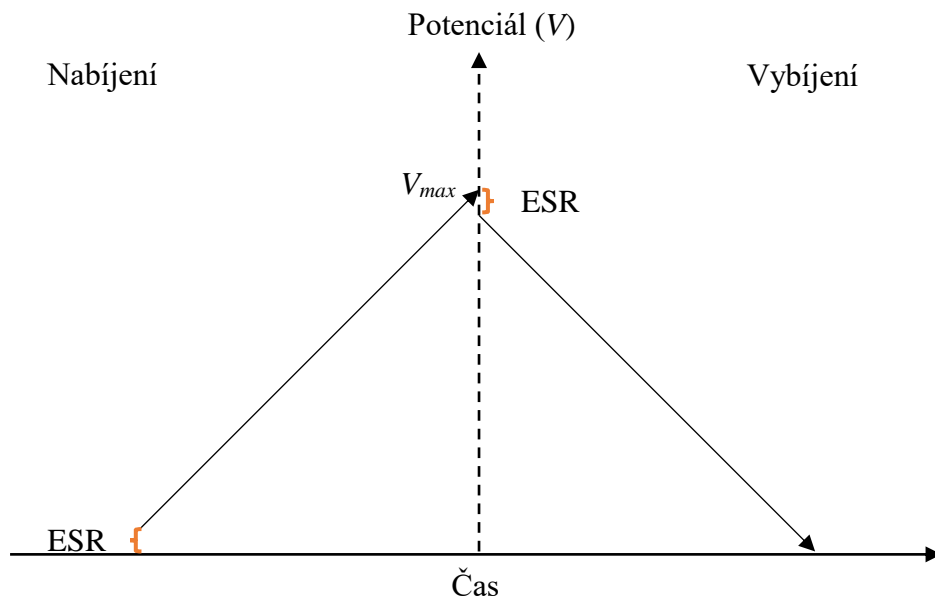
Výkon je množství energie dodané za jednotku času. Pro popsání výkonu kondenzátoru je potřeba počítat s odporem jeho komponent a lze použít vztah:

$$P_{max} = V^2/4ESR, \quad (4)$$

Kde  $P_{max}$  je maximální výkon,  $V$  je rozdíl potenciálů a  $ESR$  je souhrnný odpor komponent kondenzátoru (equivalent series resistance).

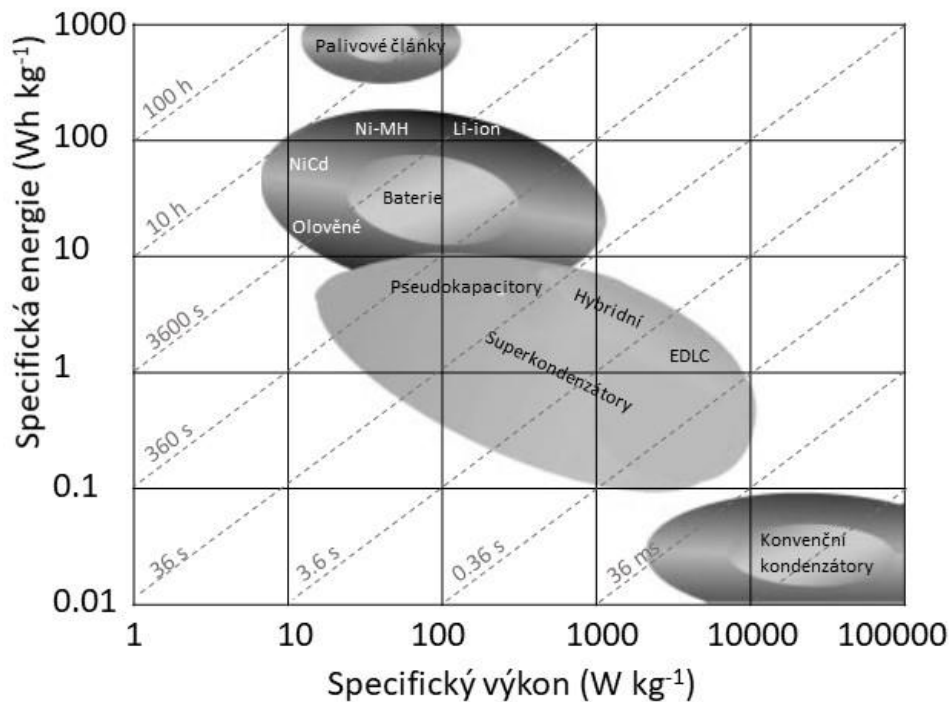
Elektrochemické kondenzátory, též nazývané superkondenzátory, jsou speciálním druhem, který je založený na nabíjení/vybíjení na rozhraní prostředí elektrody a elektrolytu. Fungují na stejném principu jako konvenční kondenzátory a jsou ideální pro rychlé uchování a výdej energie, za což mimo jiné vděčí téměř lineárnímu charakteru nabíjení a vybíjení, viz obrázek 1. Oproti konvenčním kondenzátorům, jejichž hodnoty kapacity bývají v řádech mikro- a mili- faradů, nabývají elektrochemické kondenzátory hodnot až tisíců faradů. To je dáno větší plochou povrchu elektrod a tenčí vrstvou dielektrika (která je definována tloušťkou dvouvrstvy). Stejně jako klasické kondenzátory, i ty elektrochemické

uchovávají náboj reverzibilním způsobem. Díky mnohem menšímu ESR však dokáží operovat s mnohem většími hodnotami specifického výkonu ( $\text{kW kg}^{-1}$ ), dokonce s většími než konvenční baterie [22, 23, 24]. Do kategorie elektrochemických kondenzátorů patří i tzv. kondenzátory s elektrickou dvouvrstvou (EDLC – electric double layer capacitors), které budou popsány dále v textu.



Obrázek 1. Lineární průběh nabíjení a vybití ideálního kondenzátoru

K porovnání hlavních charakteristik elektrochemických zařízení lze využít Ragoneův diagram [3]. Jedná se o graf, který na logaritmických osách specifické energie a specifického výkonu porovnává hustoty energií různých zařízení k ukládání energie. Na obrázku 2 vidíme Ragoneův diagram, který mezi sebou porovnává konvenční kondenzátory, superkondenzátory, baterie a palivové články.



Obrázek 2. Ragonev diagram porovnávající konvenční kondenzátory, superkondenzátory, baterie a palivové články

Průměrné hodnoty základních charakteristik konvenčních kondenzátorů, superkondenzátorů a baterií jsou znázorněny v tabulce 1. Z obrázku 2 i z tabulky 1 lze vyčíst, že se superkondenzátory nacházejí mezi konvenčními kondenzátory a bateriemi co se hustoty energie a hustoty výkonu týče. Ve srovnání s většinou baterií mají superkondenzátory nižší hustotu energie, avšak v některých případech pseudokondenzátorů se tyto hodnoty blíží. Rozptyl hodnot specifické energie a specifického výkonu je u superkondenzátorů větší než u ostatních typů zařízení, což zaručuje jejich širokou škálu možného užití. Hlavní výhody superkondenzátorů oproti bateriím jsou následující:

- Vyšší specifický výkon.
- Delší životnost z hlediska nabíjecích a vybíjecích cyklů, která je srovnatelná s životností klasických kondenzátorů.
- Velká teplotní stabilita v rozmezí teplot  $-50$  až  $+60$  °C.
- Velmi vysoká hodnota energetické účinnosti, která dosahuje až 98 %.

- Široké spektrum nabíjecích a vybíjecích časů, které může být v rozmezí milisekund až hodin.
- Bezpečnost pro životní prostředí.
- Nižší cena. Platí hlavně pro superkondenzátory založené na bázi uhlíku.

Tabulka 1. Porovnání průměrných hodnot hlavních charakteristik baterií, superkondenzátorů a konvenčních kondenzátorů [3]

<i>Parametr</i>	<i>Baterie</i>	<i>Superkondenzátory</i>	<i>Konvenční kondenzátory</i>
<i>Specifická energie (Wh/kg)</i>	10 – 100	1 – 10	<0.1
<i>Nabíjecí čas</i>	1 – 5 h	1 – 30 s	$10^{-3} – 10^{-6}$ s
<i>Vybíjecí čas</i>	>0.3 h	1 – 30 s	$10^{-3} – 10^{-6}$ s
<i>Životnost (cykly)</i>	1000	$10^6$	$10^6$
<i>Specifický výkon (W/kg)</i>	<1000	10000	$10^6$
<i>Nabíjecí/vybíjecí účinnost</i>	0.7 – 0.85	0.85 – 0.98	>0.95

## 2.1. Superkondenzátory s elektrickou dvouvrstvou (EDLC)

Následující kapitola bude pojednávat o hlavních specifikách superkondenzátorů s elektrickou dvouvrstvou. Jedná se o podskupinu superkondenzátorů (schéma 1), která je nejpočetnější a v současné době nejvyužívanější. Do této skupiny se řadí také finální fluorografenový materiál zmiňovaný v experimentální části.

Kondenzátor s elektrickou dvouvrstvou byl poprvé jako zařízení k uchování elektrického náboje patentován v roce 1957 firmou General Electric Company [25]. Od té doby prošly EDLC kondenzátory vývojem a v dnešní době jsou již vyráběny a distribuovány po celém světě pro různé druhy aplikací [26, 27]. Jak již bylo zmíněno, tyto druhy superkondenzátorů uchovávají elektrický náboj stejným způsobem jako konvenční kondenzátory, tedy jeho separací. Hlavní rozdíl spočívá v mnohem vyšší hodnotě kapacity, kterou dosahují EDLC systémy. To je docíleno především využitím velké plochy povrchu porézních



materiálů. Čím je větší plocha povrchu elektrody, tím je možné uchovat více náboje. Další nespornou výhodou EDLC systémů je malá tloušťka elektrické dvouvrstvy na rozhraní elektrody a elektrolytu.

Konstrukce EDLC kondenzátorů je podobná konstrukci baterií v tom smyslu, že jsou zde dvě elektrody ponořené v elektrolytu a mezi nimi separátor propouštějící ionty. V nabitém stavu se anionty elektrolytu pohybují ke kladně nabitě elektrodě a kationty k elektrodě záporné. Tento pohyb iontů způsobí utvoření dvou dvouvrstev, na každém rozhraní elektroda – elektrolyt jednu. Separace iontů také vede k rozdílu potenciálů. Každé jedno rozhraní elektroda – elektrolyt představuje jeden kondenzátor. Pro výpočet celkové kapacity systému tedy použijeme vzorec:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-}, \quad (5)$$

kde  $C_+$  je kapacita na katodě a  $C_-$  je kapacita na anodě. Jedná-li se o symetrický systém, kde jsou kapacity na obou elektrodách shodné, lze použít rovnici:

$$C = \frac{C_e}{2}, \quad (6)$$

kde  $C_e$  je kapacitance katody nebo anody.

Z výše uvedeného vyplývá, že při porovnávání kapacitancí je třeba uvádět, zda se jedná o kapacitanci elektrody nebo celého systému. Dalším důležitým srovnávacím parametrem je velikost kapacitance vztažená k hmotnosti nebo objemu materiálu. Jedná se o specifickou relativní kapacitanci. Specifickou kapacitanci elektrody vypočítáme ze vzorce:

$$C_e (\text{F g}^{-1}) = \frac{2 \times C}{m_e}, \quad (7)$$

kde  $m_e$  je hmotnost aktivního materiálu (v gramech) na jedné elektrodě. Pro získání hodnoty specifické kapacitance v závislosti na objemu ( $\text{F cm}^{-1}$ ) stačí vypočítané  $C_e$  vydělit hustotou aktivního materiálu. Dalším možným způsobem vyjádření kapacitance je normovaná kapacitance na jednotku plochy. Pro její výpočet použijeme vzorec:

$$C (\mu\text{F cm}^{-2}) = \frac{C_e (\text{F g}^{-1})}{SA (\text{m}^2 \text{g}^{-1})} 10^2, \quad (8)$$

kde  $SA$  je specifická plocha povrchu elektrodového materiálu.

Celkový výkon EDLC systémů je ovlivněn dvěma hlavními faktory. Jedním je aktivní materiál elektrody, který je určující pro kapacitanci zařízení a druhým je elektrolyt, který určuje provozní napětí. Převážně tyto dva faktory určují vnitřní odpor zařízení (ESR).

Provozní napětí je důležitou veličinou pro specifickou energii a výkon a je závislé na stabilitě elektrolytu. V EDLS systémech se rozlišují tři hlavní druhy elektrolytů: vodné (např.  $\text{HSO}_4^-$ ), soli rozpuštěné v organickém rozpouštědle (např.  $\text{Et}_4\text{N}^+\cdot 7\text{ACN}$ ) a iontové kapaliny (např. ethylmethylimidazol).

Vodné elektrolyty mají nespornou výhodu ve velké konduktivitě, snadnosti použití a nízké ceně. Jejich největší výhodou je však velká hodnota specifické kapacity při použití uhlíkových elektrod, což je způsobeno vyšší dielektrickou konstantou vodných elektrolytů a malou velikostí jejich iontů [28]. Vyšší vodivost také sníží vnitřní odpor systému (ESR) a zvýší specifický výkon. Oproti ostatním typům elektrolytů jsou však omezeny relativně nízkým pracovním napětím ( $\sim 1,2$  V) [29].

Bezvodé elektrolyty, tedy soli rozpuštěné v organickém rozpouštědle, naopak dovolují pracovat při napětí až 2,7 V [29, 30]. Toto vyšší napětí zajišťuje kondenzátorům vyšší specifickou energii, neboť ta úměrně roste s druhou mocninou napětí. I toto jsou důvody, proč jsou bezvodé elektrolyty oblíbené a hojně užívané u komerčně vyráběných vysokonapěťových superkondenzátorů. Kapacitance EDLC systémů roste se zmenšující se velikostí iontů ( $\text{BF}_4^- > \text{PF}_6^- > \text{Et}_4\text{N}^- > \text{B}_4\text{N}^-$ ).

Speciální místo mezi bezvodými elektrolyty mají iontové kapaliny. Iontové kapaliny jsou skupinou organických solí, které jsou tekuté při relativně nízkých teplotách do cca 100 °C. Skládají se z velkého organického kationtu a mnohem menšího anorganického nebo organického aniontu. Oproti běžným elektrolytům neobsahují rozpouštědlo. Iontová vodivost při pokojové teplotě je však výrazně menší než u elektrolytů popsaných výše [31]. To je důvod, proč se zatím iontové kapaliny v komerčně dostupných EDLC systémech využívají jen okrajově [32, 33].

Další důležitou proměnnou superkondenzátorů je materiál použité elektrody. V současné době EDLC systémy využívají výhody a vlastnosti uhlíkových materiálů, mezi které patří dobrá chemická stabilita, dobrá elektrická vodivost, dostupnost nebo nízké náklady [34, 35]. Elektrodoových materiálů EDLC systému, které jsou založeny na bázi uhlíku, je nepřeberné množství, proto zde budou rozebrány jen ty nejrozšířenější,

viz tabulka 2. Aktivovaný uhlík je v současné době díky své unikátní kombinaci vysoké vodivosti a velmi vysoké relativní plochy povrchu nejpoužívanějším materiálem pro EDLC elektrody. Mezi jeho nesporné výhody patří také velice snadná dostupnost a příprava. Na základě velikosti specifické plochy povrchu, chemického složení, velikostní distribuce pórů a vodivosti, dosahují elektrody na bázi aktivovaného uhlíku specifické kapacity v rozmezí  $100 - 400 \text{ F g}^{-1}$  [36, 37]. Dalším materiálem, který se pro EDLC elektrody využívá, je uhlík v matrici. Jedná se o uhlíkový materiál zasazený do matrice křemíku, hliníku nebo zeolitu. Matrice se následně odstraní a zůstane pouze uhlíkový materiál o přesně definované morfologii [38]. Takto připravený uhlíkový materiál vyniká velice úzkou velikostní distribucí pórů, což zlepšuje difuzi iontů i celkový výkon systému [39]. Značnou nevýhodou je však náročnost přípravy a tím i vyšší cena. Deriváty karbidu jsou také porézní materiály s dobrou kontrolou distribuce velikosti pórů. Získávají se za vysokých teplot odstraněním atomu kovu z jeho karbidu [40, 41]. Elektrody založené na derivátech karbidu lze použít pouze s nevodnými elektrolyty a dosahují kapacity až  $150 \text{ F g}^{-1}$  [42]. Dalším materiálem, který lze použít pro elektrody v EDLC systémech, jsou uhlíkové nanotrubičky. Ty vynikají díky své nanotubulární struktuře svými elektrickými charakteristikami, avšak mají velice nízkou kapacitanci. Udává se maximum kolem  $80 \text{ F g}^{-1}$  [43]. Aerogely připravované sol-gel metodou jsou dalším materiálem užívaným v EDLC systémech. Typicky se jedná o mesoporézní struktury s kontrolovanou a uspořádanou porozitou. Dosahují však relativně nízké specifické plochy povrchu a středně velké hodnoty kapacity.

Tabulka 2. Vlastnosti nejběžnějších uhlíkových materiálů EDLC elektrod (PP – specifická plocha povrchu, C – specifická kapacitance) [3]

<i>Materiál elektrody</i>	<i>PP (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</i>	<i>C (F g<sup>-1</sup>)</i>		
		<b>Vodné</b>	<b>Soli v org. rozp.</b>	<b>Iontové kapaliny</b>
<i>Aktivní uhlík</i>	1000 – 3000	200 – 400	100 – 150	100 – 150
<i>Uhlík v matrici</i>	500 – 2500	120 – 350	120 – 135	150
<i>Uhlíkové nanotrubičky</i>	120 - 500	20 – 180	20 – 80	20 – 45
<i>Karbidové deriváty</i>	1000 – 1600	---	100 – 140	100 – 150
<i>Černý uhlík</i>	250 – 2000	< 300	---	---
<i>Aerogely</i>	400 – 1000	40 – 220	< 160	---

### 3. Elektrochemické metody

Kapitola stručně popisující základní elektrochemické metody je zařazena z důvodu jejich využití k elektrochemické charakterizaci materiálů v experimentální části práce.

#### Cyklická voltametrie (CV)

Jedná se o jednu z nejčastěji používaných elektrochemických metod pro vyhodnocení výkonu akumulace energie elektrod a zařízení. Jde o cyklické potenciodynamické měření, které je založeno na principu aplikace potenciálu v čase s trojúhelníkovým průběhem a současným sledováním proudu, který se generuje. Cyklická voltametrie se může měřit v dvou- i tří- elektrodovém uspořádání elektrochemické cely. U dvouelektrodového systému se napětí přikládá mezi kladnou a zápornou elektrodu, zatímco u tříelektrodového uspořádání je potenciál aplikován mezi pracovní a referenční elektrodu. Rychlost změny napětí/potenciálu v čase se označuje jako skenovací rychlost. V cyklické voltametii je proud, který protéká elektrochemickou celou, vyneseno proti napětí nebo času. Tento výsledný záznam je označován jako voltamogram nebo voltamogramická stopa [44].

Obecně je množství náboje, který je uložen na deskách kondenzátoru, přímo úměrné napětí na jeho deskách. Tato proporcionalita se označuje jako kapacita systému a jejím obecným vyjádřením je Rovnice 1. V cyklické voltametii se napětí systému mění lineárně s časem, tedy:

$$V = V_0 + vt. \quad (9)$$

Z cyklické voltametrie lze tedy kapacitu systému vypočítat následující rovnicí:

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{\frac{dQ}{dt}}{\frac{dV}{dt}} = \frac{i}{v}. \quad (10)$$

Z výše uvedeného vyplývá, že proud protékající kondenzátorem je lineárně úměrný rychlosti snímání a je nezávislý na potenciálu. To je důvod, proč výsledný voltamogram kondenzátorů s elektrickou dvouvrstvou nabývá obdélníkového tvaru.

#### Galvanostatické nabíjení/vybíjení (GCD)

Tato metoda je jedna z nejpoužívanějších pro analýzu a predikci uchovávání energie materiálů v praktických provozních podmínkách. Podstatou této metody je aplikace konstantního proudu do systému. Systém se nabíjí a vybíjí mezi dvěma mezními hodnotami

potenciálů a současně se zaznamenává čas změny napětí. U kondenzátorů s elektrickou dvouvrstvou se výsledné napětí lineárně zvyšuje nebo snižuje, podle toku proudu. Analýza galvanostatického nabíjení/vybíjení se využívá k testování cyklické stability systému. Společně s metodou cyklické voltametrie se tato metoda používá pro studium zařízení pro skladování energie a obě metody, pokud je systém stabilní, by měly v tomto ohledu podávat obdobné výsledky [45, 46].

### Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Metoda elektrochemické impedanční spektroskopie je široce využívaná pro charakterizaci systémů pro ukládání energie, zejména superkondenzátorů. Je založena na měření impedance systému jako funkce frekvence se stálým potenciálem. Výstup elektrochemické impedanční spektroskopie je nejlépe prezentován Bodeho grafem, což je graf zobrazující hladinu nebo fázi proti frekvenci, nebo Nyquistovým grafem, který zobrazuje imaginární impedanci proti reálné impedanci. Tato spektroskopická metoda je vhodná pro analýzu celé škály charakteristik, jako například impedance, specifická kapacita, ekvivalentní sériový odpor nebo mechanismus ukládání náboje. Zajímavostí je, že úpravou frekvence lze působit na různé vodivé cesty v ekvivalentním obvodu a tím ladit jeho fyzikálně-chemické vlastnosti tak, aby se materiál choval jako rezistor, kondenzátor, atd. [47, 48].

## 4. RTG-fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Metoda, jejíž stručný teoretický úvod je předmětem této kapitoly, je využita v experimentální části jako klíčová pro charakterizaci uhlíkových materiálů z hlediska jejich složení, chemických vazeb a hybridizací.

RTG-fotoelektronová spektroskopie (XPS), která je známa i pod názvem elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA), reprezentuje jednu z nejvyužívanějších metod elektronové spektroskopie. Mezi metody elektronové spektroskopie se řadí také Augerova elektronová spektroskopie (AES) nebo Spektroskopie ztráty elektronové energie (EELS). Tato rodina metod zkoumá elektronovou strukturu povrchu materiálů přes analýzu spekter energií sekundárních elektronů, které jsou materiálem emitovány [49]. Vzhledem k zaměření práce bude zevrubněji popsána jen metoda XPS.

Na začátek krátce nahlédněme oknem do historie. Prapočátek metody XPS hledejme v 80. letech 19. století, kdy Heinrich Hertz pozoroval, že elektricky izolované kovové předměty umístěné ve vakuu jiskří, jestliže je na ně svíceno světlem. Po jeho objeviteli se tento efekt nazýval Hertzův efekt. K vysvětlení tohoto efektu došlo v roce 1905, kdy Albert Einstein popsal transfer energie fotonů do elektronů vázaných v rámci atomu. Ukázal, že pokud je transfer energie větší, než je vazebná energie elektronu, dojde k emisi indukovaných elektronů z atomu. Tento fenomén byl nazván fotoelektrický jev. Za jeho vysvětlení a představení konceptu fotonu dostal Albert Einstein v roce 1921 Nobelovu cenu za fyziku. K využití fotoelektrického jevu pro analytické metody došlo až v 60. letech 20. století, kdy Kai Siegbahn zkonstruoval zařízení, které bylo schopno analyzovat emitované fotoelektrony v dostatečném rozlišení a využít jej k prvkové charakterizaci. Za využití fotoelektrického jevu k analýze materiálu dostal v roce 1981 Kai Siegbahn Nobelovu cenu za fyziku [50, 51, 52].

Metoda RTG- fotoelektronové spektroskopie je povrchově citlivá metoda, která má díky energii použitého budicího záření maximální detekční hloubku 10 nm. Využívá se k zodpovězení otázek, jako jsou například:

- Jaké prvky a v jakém množství se na povrchu materiálu nacházejí?
- Jaká je speciace nalezených prvků a její kvantifikace?
- Jaká je prostorová distribuce prvků na povrchu?

- Pakliže je materiál ve formě tenkého filmu: Jaká je tloušťka tenkého filmu? Jak je tenký film homogenní z hlediska tloušťky i z hlediska chemického složení?

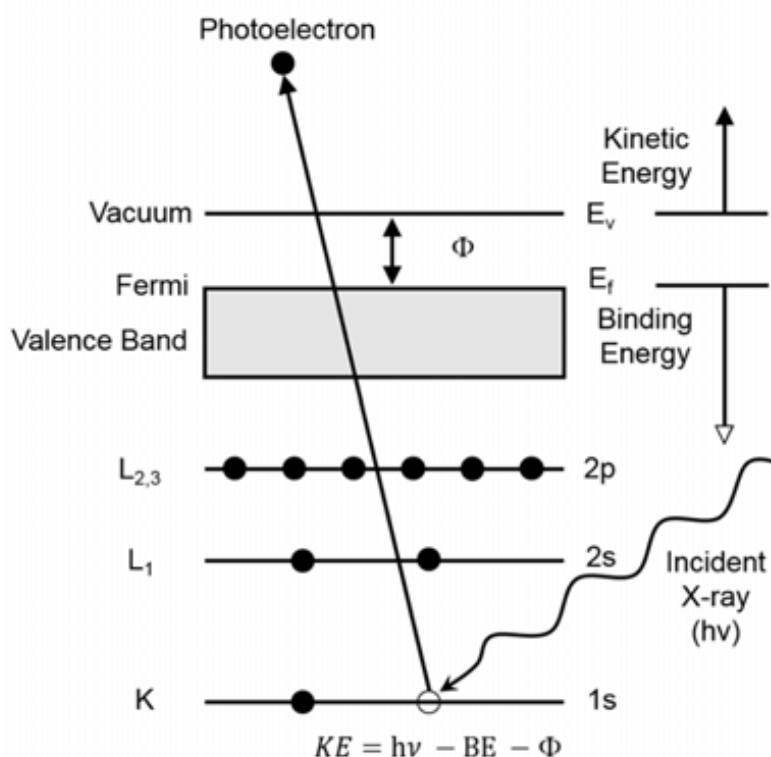
#### 4.1. Základní fyzikální principy

Fotoelektrický jev, nebo také efekt, je klíčový fenomén, který metoda XPS využívá (obrázek 3). Vzniká pohlcením energie elektromagnetického záření elektronem vázaným v atomu a jeho následnou emisí. Elektron vyzářený vlivem fotoelektrického jevu nazýváme fotoelektron. Kinetickou energii fotoelektronu vypočítáme z rovnice:

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_i - \Phi, \quad (11)$$

kde  $\hbar\omega$  je energie budícího elektromagnetického záření,  $E_i$  je vazebná energie elektronu a  $\Phi$  je výstupní práce materiálu vypočítána ze vztahu:

$$\Phi = E_{\text{vakuum}} - E_{\text{Fermi}}. \quad (12)$$



Obrázek 3. Schématické znázornění emise fotoelektronů. Převzato z [53]

Jelikož jsou fotony nehmotnou a beznábojovou formou energie, plně anihilují během foton-elektronové interakce a celou svou energii předají, což nazýváme neelastickým rozptylem. Je-li energie dostatečná, dojde k vyzáření fotoelektronu o kinetické energii  $E_{\text{kin}}$ . Právě



kinetická energie fotoelektronu, která nabývá diskretních hodnot, je základní veličina, která je měřena.

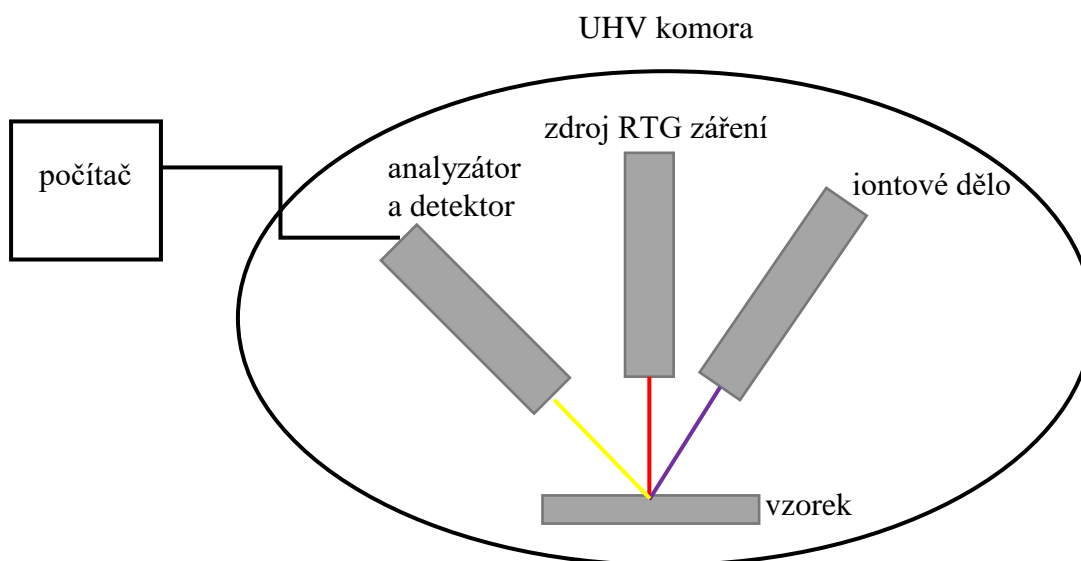
Kinetická energie emitovaných fotoelektronů je měřena v analyzátoru energie a výsledné spektrum je vyobrazeno jako intenzita, která je vyjádřením počtu fotoelektronů, proti energii fotoelektronů. Kinetická energie fotoelektronů je však závislá na energii budícího záření, nereprezentuje tedy „vlastnost“ analyzovaného materiálu. Proto se kinetická energie fotoelektronů přepočítává na vazebnou energii, což je parametr, který identifikuje elektron specificky. Jak jeho příslušnost ke konkrétnímu prvku, tak jeho energetickou hladinu v rámci atomu. Vztah, kterým kinetickou energii fotoelektronu přepočítáme na jeho vazebnou energii, je následující:

$$E_B = h\nu - E_K - W, \quad (13)$$

kde  $h\nu$  je energie fotonů,  $E_K$  je kinetická energie fotoelektronu a  $W$  výstupní práce spektrometru [54, 55].

#### 4.2. Instrumentace

Základní hardwarové součásti RTG-fotoelektronové spektroskopie, kterými jsou pracovní stůlek se vzorkem, iontové dělo, zdroj RTG záření a analyzátor energie s detektorem, jsou znázorněny na obrázku 4. Klasická XPS analyzuje vzorek za podmínek ultra vysokého vakua (UHV), proto je celý systém zapouzdřen v hermeticky uzavřené komoře.



Obrázek 4. Nákres uspořádání hlavních komponent XPS

Střední volná dráha plynů mezi kolizí dvou molekul je podle kinetické teorie plynů definována tlakem dle rovnice:

$$L_{kol} = \frac{kT}{1,414p\sigma_{kol}}, \quad (14)$$

kde  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je teplota,  $p$  je tlak a  $\sigma_{kol}$  je účinný průřez kolize. Dosadíme-li do výše uvedené rovnice hodnoty pro molekulu dusíku při teplotě 300 K, získáme hodnoty tlaků uvedené v tabulce 3. Podle hodnoty tlaku se vakuum označuje jako hrubé ( $10^2 - 1$  Pa), jemné ( $1 - 10^{-3}$  Pa), vysoké ( $10^{-3} - 10^{-6}$  Pa) a ultra vysoké ( $10^{-6} - 10^{-9}$  Pa).

Tabulka 3. Tabulka závislosti tlaku a střední volné dráhy molekuly vodíku při teplotě 300 K

<b>Vakuum</b>	<b>Tlak (Pa)</b>	<b>Formovací čas monovrstvy (s)</b>	<b>Střední volná dráha (m)</b>
<i>Atmosférický tlak</i>	101300	$1 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-7}$
<i>Hrubé</i>	133	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-4}$
<i>Jemné</i>	0,133	$1 \times 10^{-3}$	0,1
<i>Vysoké</i>	$1,33 \times 10^{-4}$	1	100
<i>Ultra vysoké</i>	$1,33 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^4$	$1 \times 10^6$

K dosažení ultra vysokého vakua se používá rotačních a turbomolekulárních vývěv. Existují dvě základní podmínky pro potřebu vakua v elektronové spektroskopii.

1. Zabránění rozptylu elektronů na molekulách plynu při cestě ze vzorku do analyzátoru.
2. Zabránění útlumu a zkreslení spektra vlivem povrchové kontaminace.

První podmínka je naplněna už při vysokém vakuu, což je vidět i v tabulce 3. Ultra vysoké vakuum je potřeba pro splnění druhé podmínky, která vyžaduje, aby adsorbovaná residua plynů z atmosféry negenerovala nepřiměřené množství povrchové kontaminace. Klíčem

k jejímu naplnění je maximalizace formovacího času monovrstvy ( $t_m$ ), který vypočítáme ze vzorce:

$$t_m = \frac{4}{N v d_m^2}, \quad (15)$$

kde  $N$  je hustota plynu,  $v$  je molekulární rychlost a  $d_m$  je molekulární průměr. Jak vyplývá z tabulky 3 i ze vztahu (14), doba formování monovrstvy je nepřímo úměrná tlaku.

Jako zdroj RTG záření slouží nejčastěji rentgenka s hliníkovou, popřípadě hořčíkovou anodou (v některých případech je anoda duální, tedy hliníková i hořčíková). Využívá se charakteristického záření linií Al  $K_\alpha$  s energií 1486,6 eV a Mg  $K_\alpha$  s energií 1253,6 eV. Hliníková anoda má tu výhodu, že obsáhne větší škálu energií a poskytuje i užší šířku čáry (pod 1 eV). RTG zdroj vedle těchto hlavních emisních linií generuje i další, méně výrazné linie, které jsou však rušivé a tvoří tzv. Bremsstrahlungovo pozadí. Pro lepší energetické rozlišení a pro odstranění Bremsstrahlungova pozadí slouží monochromátor RTG svazku. Monochromátor tvořený zahnutým quartzovým krystalem, zdroj RTG záření a vzorek jsou umístěny po obvodu tzv. Rowlandova kruhu. Podle Braggova zákona dojde k monochromatizaci RTG svazku a k jeho zaostření na povrch vzorku.

Iontové dělo u metody RTG-fotoelektronové spektroskopie neslouží jako primární zdroj záření, jako například u metody hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS), ale je její nedílnou součástí z důvodu čištění vzorku oprašováním a pro možnost hloubkového profilování. Obvykle se jedná o iontové dělo s jednoduchou konstrukcí, která se skládá z komory, kde se formují ionty, urychlovací elektrody a elektrostatických čoček pro fokusaci iontů. Iontová děla v tomto případě dělíme hlavně podle metody formování iontů. Nejčastějšími typy užívanými u této metody jsou (i) se studenou katodou a (ii) s Kaufmannovým zdrojem.

Jedna z nejdůležitějších hardwarových částí RTG-fotoelektronové spektroskopie je analyzátor energií. Tato komponenta slouží k analýze kinetické energie fotoelektronů uvolněných ze vzorku. V současné době se používají především (i) koncentrické hemisférické analyzátory, (ii) hemisférické sektorové analyzátory a v menší míře ještě (iii) cylindrické zrcadlové analyzátory. Zevrubněji bude popsán nejběžněji užívaný koncentrický hemisférický analyzátor.

Koncentrický hemisférický analyzátor vyniká především svým přesným rozlišením energií. Skládá se ze dvou koncentrických hemisfér s poloměrem  $R_1$  a  $R_2$ . Oproti vnitřní hemisféře je na vnější hemisféru přiložen negativní potenciál ( $-V$ ). Střední poloměr  $R_0$  ( $R_0 = (R_1 + R_2)/2$ ) popisuje ekvipotenciální rovinu, která spojuje vstupní a výstupní štěrbinu o šířkách  $w_1$  a  $w_2$ . Energie elektronu  $E_0$  je přímo úměrná aplikovanému rozdílu potenciálů  $\Delta V$ ,  $E_0 = k_s e \Delta V$ , kde  $k_s$  je konstanta spektrometru. Základní rozlišení spektrometru je pak dáno rovnicí:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{w}{2R_0} + \frac{1}{4} (\Delta \alpha_e)^2, \quad (16)$$

kde  $w$  je šířka výstupní štěrbinu a  $\Delta \alpha_e$  je poloviční úhel apertury.

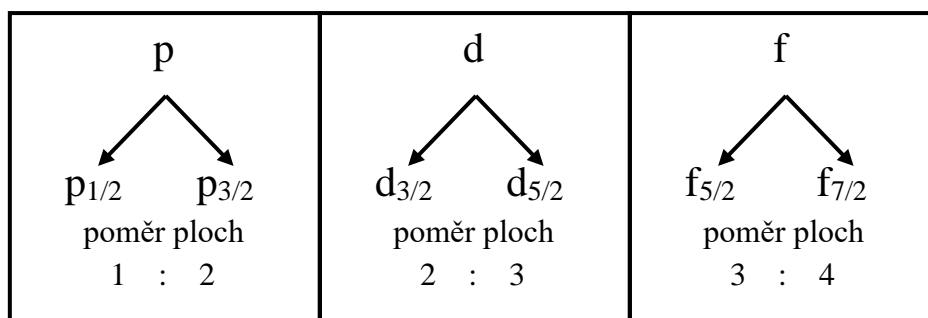
Koncentrický hemisférický analyzátor je systém, který energii rozptyluje a je tedy možné současně detekovat přicházející elektrony na různých místech disperzní roviny. Z tohoto důvodu se za analyzátozem energie nachází multikanálový detektor, který umožňuje paralelní multikanálovou detekci určitého energetického rozsahu (obvykle 10 % energie průchodu).

### 4.3. Komponenty fotoelektronového spektra

Jak bylo popsáno výše, výsledné RTG fotoelektronové spektrum je interpretací četností fotoelektronů versus jejich vazebná energie. V tomto spektru lze pozorovat několik druhů píků. Některé druhy jsou fundamentální a lze je pozorovat v každém spektru. Některé jsou naopak závislé na fyzikální a chemické podstatě vzorku. V neposlední řadě se ve spektru mohou vyskytovat píky vycházející z fyzikální podstaty přístroje. V následujícím textu budou všechny zmiňované struktury popsány.

Nejvýraznějším druhem píků, které se v XPS spektru nacházejí, jsou fotoelektronové linie. Ve většině případů se jedná o nejintenzivnější, nejužší a relativně symetrické píky. Jistou míru asymetrie mohou vykazovat například píky čistých kovů. Tato asymetrie je způsobena párováním fotoelektronů a elektronů ve vodivostním pásu. Šířka píku je konvolucí (i) přirozené šířky píku, což je šířka vyplývající z doby života „díry“ po fotoelektrickém jevu, (ii) šířky RTG linie budícího záření a (iii) příspěvku přístroje. Dalším druhem běžně pozorovatelné struktury ve spektru jsou Augerovy linie. Jedná se o soubor linií, které vznikají vlivem Augerova jevu. V XPS spektru jsou nejčastěji pozorovatelné KLL, LMM,

MNN a NOO linie. Kinetická energie Augerových linií, na rozdíl od těch fotoelektronových, je nezávislá na velikosti energie budícího záření. Tohoto faktu se může využít při identifikaci překrývajících se píků, pokud je přístroj vybaven rentgenkou s duální anodou. V případě použití nemonochromatického svazku budícího záření se mohou ve spektru vyskytovat kromě charakteristických fotoelektronových píků i menší komponenty na vyšších energiích, nazývané RTG satelitní píky. Výjimečně se ve spektru mohou objevit tzv. RTG „ghost peaks“. Tyto linie mohou vzniknout z jiného prvku, než z jakého je materiál anody. Například z hořčíkových nečistot v hliníkové anodě (a naopak) nebo z mědi, která se nachází v základně anody atd. Tyto píky jsou malé a rozmístěné v pro daný prvek charakteristických intervalech vazebné energie. Ve velice ojedinělých případech mohou tyto linie vycházet z RTG záření, které vzniká přímo ve vzorku. Ne všechny fotoelektrické procesy jsou jednoduché a formují iont v základním stavu. Je zde jistá pravděpodobnost, že iont zůstane v excitovaném stavu, pár elektronvoltů nad stavem základním. V takovém případě se kinetická energie emitovaného elektronu redukuje o hodnotu rozdílu mezi základním a excitovaným stavem. Ve výsledném spektru se to projeví satelitními píky s mírně nižší kinetickou energií (mírně vyšší vazebnou energií) oproti energii hlavního píku, které se nazývají „shake-up“ linie. V některých případech je možný výskyt i více „shake-up“ linií od jednoho hlavního fotoelektrického píku. Je to běžné například ve spektrech mědi v oxidačním stavu +2. Nedílnou strukturou některých fotoelektronových píků je štěpení energetických hladin, zvané „multiplet splitting“. Emise elektronu z vrstvy blízké jádru atomu, který má sám o sobě spin (tedy nepárový elektron ve valenční vrstvě), může vytvořit vakanci minimálně dvěma způsoby. Párování nového nepárového elektronu, který vznikl po fotoemisi v s-orbitalu s dalším nepárovým elektronem atomu, může vytvořit ion s několika konfiguracemi stavů a energiemi. Ve spektru se to projeví asymetrickým rozštěpením fotoelektronového píku do několika komponent. Ke štěpení energetických hladin dochází také při ionizaci nesymetrických p, d, a f orbitalů. U těchto orbitalů je výsledný tvar rozštěpeného píku a jeho následná dekonvoluce velice komplexní [56]. Na štěpeném orbitalu mimo jiné závisí poměr ploch pod jednotlivými píky. Jejich hodnoty jsou zobrazeny na obrázku 5.



Obrázek 5. Schématické znázornění štěpení píků orbitalů d, e a f

Další strukturou nacházející se v XPS spektru jsou linie ztráty energie (energy loss lines). Při analýze některých materiálů je zvýšená pravděpodobnost ztráty specifického množství energie z důvodu interakce uvolněného fotoelektronu a jiného elektronu z povrchu materiálu. Ve výsledném spektru se tato struktura projeví výrazným a spíše ostrým hrbem, který bývá umístěný 20 – 25 eV nad vazebnou energií primárního fotoelektronového píku. Nejvýraznější je tento efekt ve spektrech kovů, kde můžeme pozorovat i několik struktur v dobře definovaných rozestupech podle charakteristických kvant energie daného kovu. Interval energie, který je mezi primárním fotoelektronovým píkem a píkem energetické ztráty, se nazývá energie plazmonu. V neposlední řadě se v XPS spektru nacházejí valenční linie a pásy. Pro tyto struktury je typická nízká intenzita. Umístěny jsou v oblasti nízkých vazebných energií mezi Fermiho hladinou a hodnotou 10 – 20 eV vazebné energie. Tyto linie jsou produkovány fotoelektronovou emisí molekulových orbitalů a energetickými pásy pevné fáze. Z této oblasti spektra lze například relativně snadno usoudit, zda je analyzovaný materiál izolant nebo vodič. Záleží na nepřítomnosti nebo naopak přítomnosti elektronů z vodivostního pásu na Fermiho hladině [56].

## 5. Cíle DP

Hlavním cílem předložené práce bylo syntetizovat, analyzovat a popsat nový elektroodový materiál pro superkondenzátory na bázi grafenového derivátu, jehož syntéza by byla jednoduchá, levná a ekologická, a který by vykazoval vhodné superkapacitní vlastnosti pro praktické využití.

Dílčími cíli disertační práce bylo:

- Teoretické studium problematiky superkondenzátorů, jejich elektroodových materiálů a vhodných metod analýzy.
- Syntéza elektroodového materiálu izotermickým žháním a její optimalizace.
- Komplexní analýza morfologie, porozity a povrchu materiálu metodami skenovací elektronovou mikroskopií, transmisní elektronovou mikroskopií, transmisní elektronovou mikroskopií ve vysokém rozlišení, Brunauer-Emmett-Tellerovou analýzou, RTG-fotoelektronovou spektroskopií, Ramanovou spektroskopií.
- Detailní charakterizace superkapacitních vlastností materiálu metodami cyklické voltametrie, galvanostatického nabíjení/vybíjení a elektrochemické impedanční spektroskopie.
- Popis mechanismu uchování náboje v nově připraveném materiálu pomocí výpočetních metod teorie funkcionálu hustoty a metody rozšířených vln.
- Ověření praktické využitelnosti materiálu napájením jednoduchého obvodu.

## Experimentální část



## 6. Metody použité v disertační práci

V této kapitole budou stručně popsány experimentální a teoretické (výpočetní) metody, které byly využity k syntéze materiálu, jeho charakterizaci a k teoretickému popisu mechanismu reakce.

### 6.1. Mikroskopické techniky

Pro studium morfologických charakteristik a chemického složení jak prekurzoru, tak i fluorografenových derivátů, byla použita široká škála mikroskopických technik, které zahrnovaly skenovací elektronovou mikroskopii (SEM), transmisní elektronovou mikroskopii (TEM), transmisní elektronovou mikroskopii s vysokým rozlišením (HR-TEM) a v neposlední řadě mikroskopii atomárních sil (AFM).

Morfologie materiálů byla studována především pomocí SEM Hitachi SU6600 a TEM JOEL JEM 2100 pracujícím na urychlovacím napětí 200 kV. HR-TEM Titan s vybavením STEM-HAADF byl použit pro obrázky ve vysokém rozlišení a pro prvkové mapování fluorografenových derivátů. Pro výše uvedené mikroskopické techniky byly vzorky dispergovány v DMF s koncentrací  $0.1 \text{ mg mL}^{-1}$ , nakápnuty na pouhlikovanou měděnou mřížku a následně byly vysušeny. Výška a morfologie fluorografenových derivátů byla zkoumána pomocí AFM NTegra v pokleповém režimu s NSG30 sondou. Pro AFM analýzu bylo použito  $5 \text{ }\mu\text{l}$  etanolové disperze o koncentraci  $1 \text{ mg l}^{-1}$ .

### 6.2. Spektroskopické techniky

RTG-fotoelektronová spektroskopie je ideální metoda k detailnímu popsání chemického složení povrchu materiálu. XPS analýza probíhala na přístroji PHI 5000 VersaProbe II. Tento přístroj je vybaven hliníkovou anodou (Al-Kalpha) s energií fotonů 1486,7 eV. Analýzy probíhaly za pokojové teploty ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) v ultravysokém vakuu ( $1,2 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ ). Svazek budícího záření byl fokusován na průměr  $100 \text{ }\mu\text{m}$ . Přehledová spektra byla načítána s nastavením energie průchodu 187,850 eV a s velikostí kroku 0,8 eV. Spektra ve vysokém rozlišení použitá pro dekonvoluci byla načítána s nastavením energií průchodu 23,500 eV a velikostí kroku 0,2 eV. Všechna měření probíhala s duální kompenzací náboje. Naměřená spektra byla zpracována v programu MultiPak (Ulvac – PHI, Inc.). Veškeré vazebné energie byly posunuty podle referenční energie C-C vazby na hodnotě 284,80 eV.

Ramanova spektroskopie byla využita jako doplňková metoda pro analýzu hybridizace uhlíku ve studovaných vzorcích. K analýze byl využit přístroj DXR Raman spektroskop

(Thermo Scientific, USA) využívající laseru s vlnovou délkou 633 nm. Vzorky o navážce 0.1 mg byly upevněny na silikonovém podkladu a laser spektrometru byl fokusován na jejich povrch. Výkon laseru na vzorku byl nastaven na 2 mW a čas expozice 3s. Každé naměřené spektrum je průměrem 512 experimentálních mikroskenů. K vyhodnocování spekter byl použit software Omnic (Verze 8, Thermo Scientific, USA).

### 6.3. Brunauer-Emmett-Tellerova analýza

Specifická plocha povrchu práškového materiálu a velikost pórů byla měřena pomocí fyzisorpce a vyhodnocena metodou BET. Měření adsorpčních/desorpčních křivek probíhalo při teplotě 77 K s plynem N<sub>2</sub> na volumetrickém analyzátoru adsorpce plynů (3Flex, Micrometrics, USA) až do 0.965 P/P<sub>0</sub>. Před samotnou analýzou byl vzorek během 12 hodin odplyněn ve vysokém vakuu (10<sup>-4</sup> Pa) při teplotě 130 °C. Pro analýzu byly použity plyny N<sub>2</sub> a He o vysoké čistotě (99.999 %). Plocha povrchu byla určena Brunauer-Emmett-Teller analýzou s ohledem na Rouquerolovo kritérium [57] předpokládající pro N<sub>2</sub> při teplotě 77 K plochu průřezu 16.2 Å<sup>2</sup>. Distribuce velikosti pórů byla analyzována pomocí N<sub>2</sub>-DFT.

### 6.4. Elektrochemické metody

Elektrochemické charakterizace byly měřeny na přístroji PGSTAT 128N (Eco-Chemie, The Netherlands) se systémem NOVA 1.11.2. Byly měřeny charakteristiky jako cyklická voltametrie, galvanostatické nabíjení/vybíjení a elektrochemická impedanční spektroskopie. K analýze elektrochemických vlastností fluorografenových materiálů byl použit tříelektrodový systém. Jako pracovní elektroda byla použita klasická elektroda (GCE) ze skelného uhlíku, jako pomocná elektroda byla použita platinová elektroda a jako referenční elektroda byla použita Ag/AgCl elektroda. Elektrochemická impedanční spektroskopie byla měřena za použití stejnosměrného proudu s napětím 5 mV s frekvenčním rozsahem od 0.1 Hz do 10 Hz. Všechna získaná data byla fitována modifikovaným Randlesovým okruhem. Ve všech experimentech byl jako elektrolyt použit síran sodný (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; c = 1 mol l<sup>-1</sup>). Gravimetrická kapacitance tříelektrodového systému byla vypočítána jak z křivek cyklického voltamogramu, tak z křivek galvanostatického nabíjení/vybíjení dle následujících rovnic:

$$C_m = \frac{\int_{v_i}^{v_f} i dV}{v \Delta V m}, \quad (12)$$

$$C_m = \frac{I \Delta t}{m \Delta V}, \quad (13)$$

kde  $C_m$  je gravimetrická kapacitance elektrody ( $F g^{-1}$ ),  $\int i dt$  je voltametrický náboj, který získáme integrací plochy pod reversním píkem cyklického voltamogramu,  $v$  je rychlost skenu ( $V s^{-1}$ ),  $\Delta V$  je potenciálové okno,  $m$  je hmotnost deponovaného materiálu na pracovní elektrodě,  $I$  je vybíjecí proud (A) a  $t$  je vybíjecí čas (s).

## 6.5. Výpočetní metody

Pro teoretické simulace a výpočty byl použit výpočetní software VASP (Vienna ab initio simulation package). Tento software, jak už samotný název napovídá, pracuje na principu ab initio výpočtů, což znamená “od počátku”, proto se také někdy využívá i anglické označení “first principle”. Toto označení plyne z toho, že na začátku cyklu potřebujeme znát jen základní fyzikální konstanty jako hmotnost, náboj systému apod., ostatní veličiny se dopočítávají a zpřesňují v každé následující výpočetní smyčce. Kód programu VASP pracuje na bázi spin-polarized density functional theory, což je teorie funkcionálu hustoty počítající i se spiny jednotlivých elektronů a je nejčastěji používána pro simulace magnetických a elektronických vlastností materiálů. Výměnný-korelační člen vystupující v Kohn-Shamových rovnicích v DFT teorii byl aproximován PBE (Perdew, Burke, Erzenhof) funkcionálem společně s metodou PAW (projected augmented wave potentials), která zajišťuje homogenitu pseudopotenciálu v místě atomárních jader.

Vlnové funkce byly promítnuty do báze rovinných vlnových funkcí s minimální cutoff energií 400eV, tedy vlnové funkce reprezentující nižší energie než 400 eV nebudou vstupovat do dalšího výpočetního cyklu. Pro dělení Brillouinovy zóny bylo pro strukturní a optimalizační výpočty použito  $\Gamma$ -centrované Monkhorstovo-Packovo dělení s parametry 6x6x1 pro příslušné směrové vektory. Simulace byly prováděny pro dvě velikosti trojklonné cely (3x3 obsahující 18 uhlíkových atomů a 6x6 obsahující 72 uhlíkových atomů) a pro jednu kosočtvřerečnou celu obsahující 48 uhlíkových atomů. Všechny struktury byly optimalizovány, tak aby jednotlivé síly působící na atomy nebyly větší než  $10^{-2} eV/\text{\AA}$ .

Termodynamická stabilita grafenových struktur vyjádřená průměrnou vazebnou energií byla vypočítána ze vzorce:

$$E_{bind} = \frac{1}{z}(E_{CX} - E_C - zE_X), \quad (14)$$

Kde  $E_{CX}$  je energie optimalizovaného funkcionalizovaného grafenového modelu,  $E_C$  je energie optimalizovaného grafenu,  $E_X$  je energie jednoho atomu fluoru nebo vodíku a  $z$  je počet atomů fluoru nebo vodíku.

Pravděpodobnost specifického uspořádání na grafenu byla vyhodnocena výpočtem Boltzmannovy pravděpodobnosti patnácti struktur s nejmenší energií při 298,15 K dle rovnice:

$$\text{Boltzmannova pravděpodobnost} = \frac{P_i}{\sum P_i}, \quad (15)$$

$$P_i = e^{-\frac{[E_{bind}(i) - E_{bind}(GS)]}{k_B \cdot T}}, \quad (16)$$

kde  $P_i$  je pravděpodobnost  $i$ -té konfigurace,  $E_{bind}(i)$  je energie  $i$ -té konfigurace,  $E_{bind}(GS)$  energie konfigurace s nejnižší energií,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta ( $8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ) a  $T$  je termodynamická teplota (298,15 K).

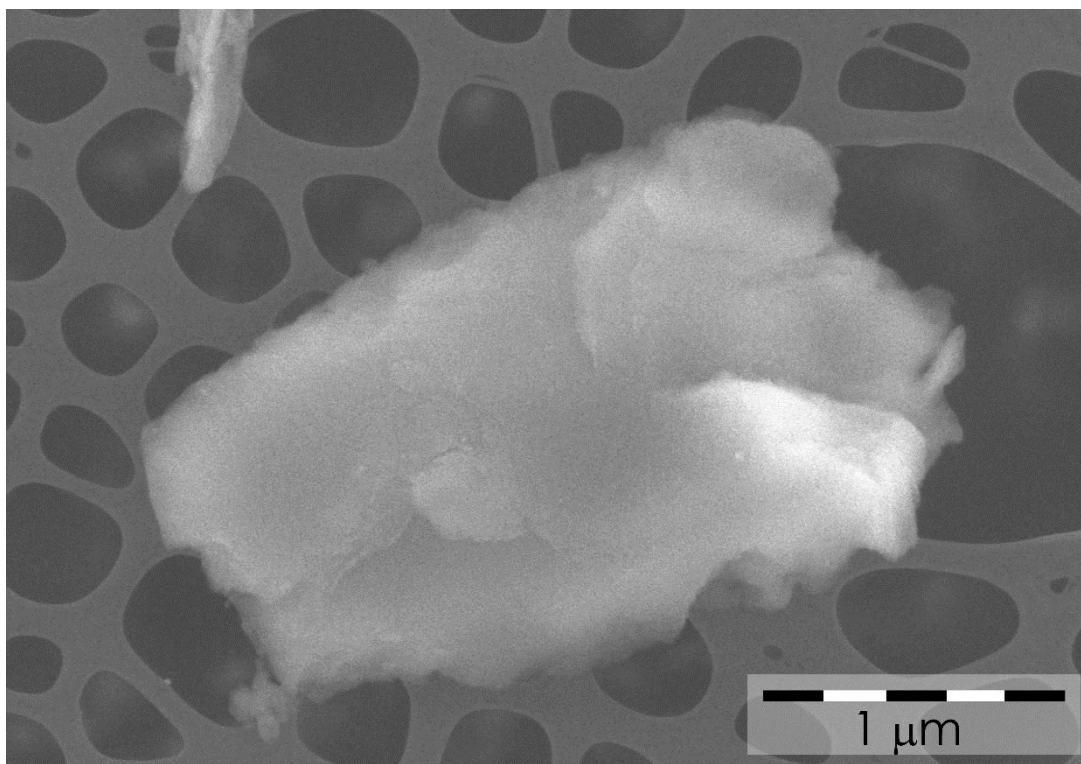
## 7. Výsledky a diskuse

Tato kapitola pojednává o charakterizaci vstupního materiálu, o následné syntéze a charakterizaci výsledných produktů fluorovaného grafenu (fluorografenu) a zobrazuje a diskutuje naměřená data.

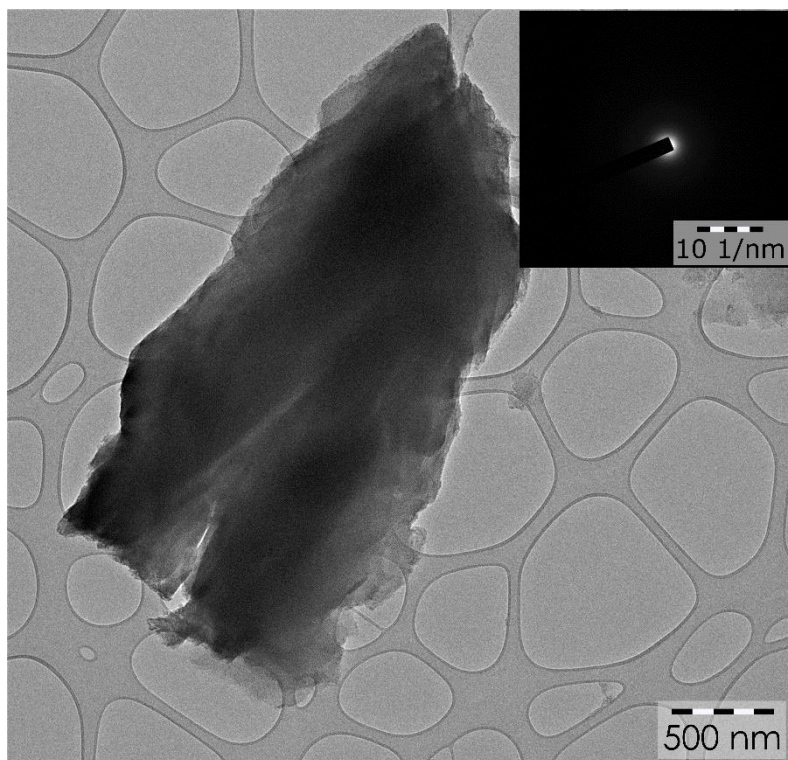
### 7.1. Prekurzor

Jako výchozí materiál byl zvolen komerčně dostupný polymerní plně fluorovaný grafit (Sigma-Aldrich) se zastoupením fluoru  $> 61$  hm%, který je běžně používán jako průmyslový lubrikant.

Morfologie a velikost prekurzoru byla zkoumána mikroskopickými technikami SEM a TEM (obrázky 6 a 7). Z obrázků je patrné, že prekurzor má mnohvrstevnou grafitovou morfologii s laterálním rozměrem cca  $2.5 \mu\text{m}$ . Vložený difrakční záznam, v obrázku 7, z elektronové difrakce vybrané oblasti (SAED) potvrzuje amorfní povahu materiálu.

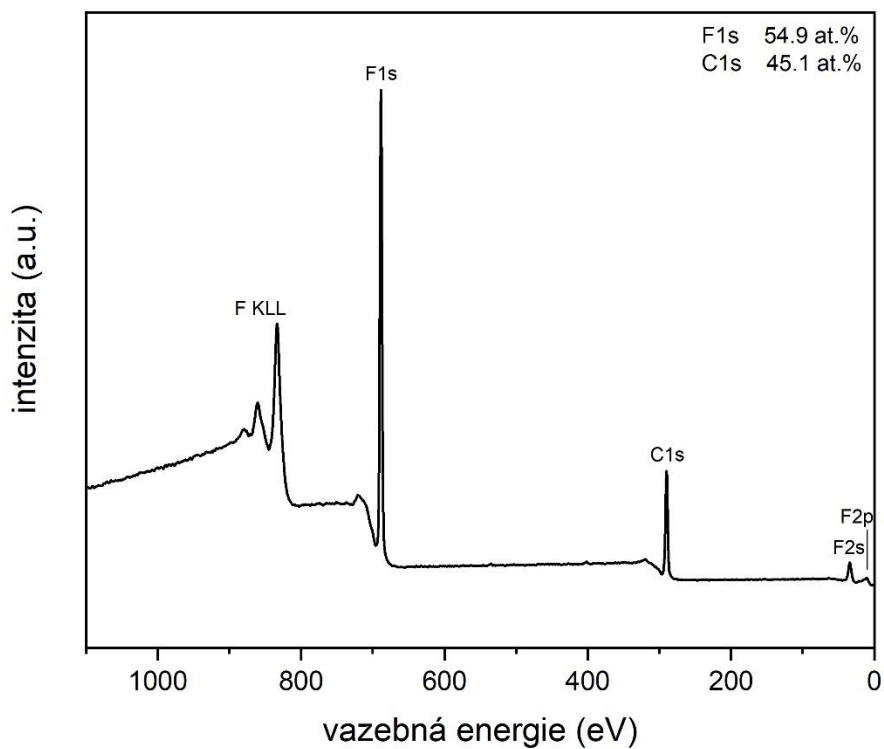


Obrázek 6. SEM snímek grafitového prekurzoru



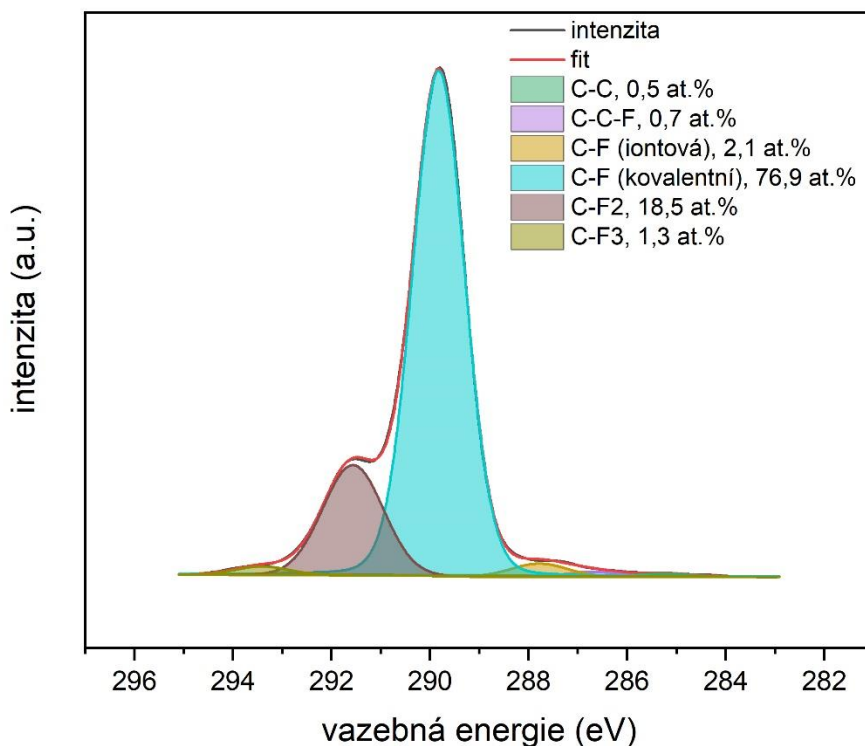
Obrázek 7. TEM snímek grafitového prekurzoru s vloženou elektronovou difrakcí vybrané oblasti

Detailní chemická analýza povrchu prekurzoru byla provedena metodou XPS. Přehledové XPS spektrum na obrázku 8 zobrazuje prvkové složení s relativní kvantifikací v atomárních procentech. Ve spektru jsou pozorovatelné pouze píky náležící prvkům uhlíku a fluoru. Konkrétně se v případě uhlíku jedná o C1s pík a v případě fluoru o F2p, F2s, nejvýraznější F1s pík a Augerovy F KLL linie. Ze spektra je tedy patrné, že se prekurzor skládal pouze z prvků fluoru a uhlíku v relativním atomárním zastoupení 54,9 % a 45,1 %, v tomto pořadí, bez přítomnosti nečistot.



Obrázek 8. Přehledové spektrum prekurzoru s kvantifikací v atomárních procentech

XPS spektrum uhlíku ve vysokém rozlišení rozložené do jednotlivých komponent dává detailní informaci o vazbách, ve kterých se uhlík v prekurzoru nachází (obrázek 9). Jedná se o vazby C-C, C-F-F, C-F iontová, C-F kovalentní, C-F<sub>2</sub> a C-F<sub>3</sub>, v tomto pořadí na energiích 284,8 eV; 286,6 eV; 287,9 eV; 289,8 eV; 291,5 eV a 293,6 eV.



Obrázek 9. Rozložené C1s XPS spektrum prekurzoru s vyznačenými vazbami uhlíku

## 7.2. Syntéza fluorografenových derivátů

Fluorografenové deriváty byly připravovány řízenou defluorinací výchozího materiálu, která byla prováděna izotermickým žíháním 25 mg materiálu při teplotě 450 °C ve vodíkové atmosféře (schéma 2). Nárůst teploty byl nastaven na 15 °C min<sup>-1</sup> a tlak plynu byl nastaven na 1 bar. Z důvodu vzniku agresivních meziproduktů byl vodíkový plyn kontinuálně proplachován rychlostí 40 ml min<sup>-1</sup>. Izotermické žíhání bylo prováděno v reakční komoře XRK 900 přístroje RTG difraktometru X'Pert PRO MPD po různé časové intervaly od 1 do 24 hodin.

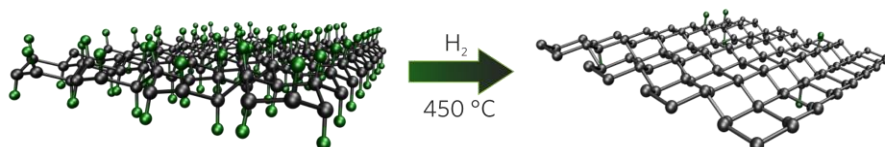


Schéma 2. Schéma syntézy fluorografenového elektrodového materiálu



Pro detailnější zkoumání byly následně vybrány syntézy od 12 do 24 hodin z důvodu relevantních pozorovatelných změn. Konkrétně šlo o časy 12, 14, 16, 18, 20, 22 a 24 hodin.

### 7.3. Analýza získaných dat

Pro pochopení a vysvětlení superkapacitních vlastností nasyntetizovaného fluorografenového materiálu byla provedena celá řada elektrochemických analýz a teoretických kalkulací, které byly podpořeny množstvím dalších experimentálních metod. V této části budou výsledky jednotlivých analýz popisovány a diskutovány.

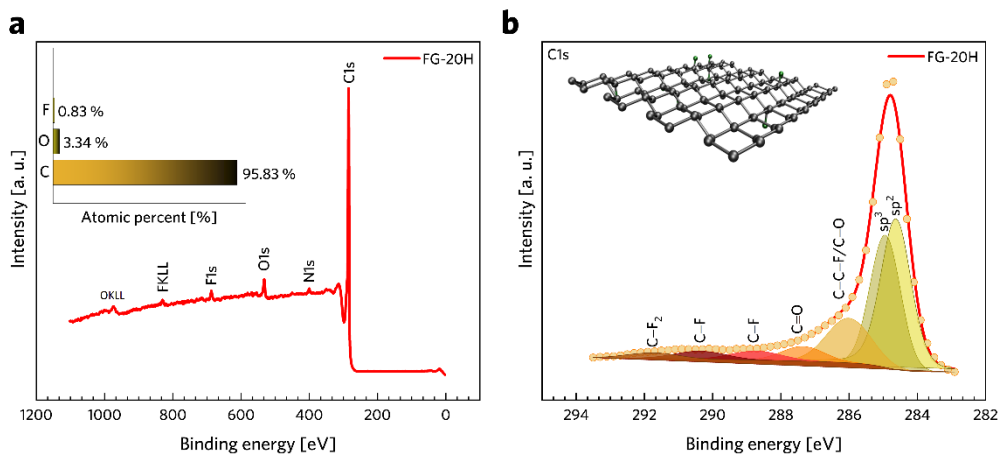
Jako jedna z klíčových technik experimentální analýzy byla použita RTG-fotoelektronová spektroskopie (XPS). S její pomocí bylo možné určit jednak chemické složení materiálů, ale v neposlední řadě detailně popsat chemické vazby mezi přítomnými prvky. Získané informace dále sloužily jako podklad pro teoretické výpočty.

Prvkové složení a kvantifikace jednotlivých prvků prekursoru a jednotlivých vzorků fluorovaného grafenu je uvedena v tabulce 4. Z této tabulky lze vyčíst, že k výrazné defluorinaci plně fluorovaného grafenu došlo během 12 hodin izotermické redukce. Obsah fluoru se víceméně ustálil mezi 14 až 18 hodinami redukce na hodnotě cca 0,9 at.%. K výraznějšímu poklesu množství fluoru, na hodnotu cca 0,5 at.% pak došlo po 24 hodinách defluorinace. Relativní zastoupení uhlíku naopak s narůstajícím časem redukce stoupalo. Z původních 45,1 at.% v prekursoru až na 96,0 at.% ve vzorku redukováném 24 hodin. Tento jev může souviset s přeskupením nebo rozštěpením uhlíkových ad-atomů vlivem termálního rozkladu fluorografenu. Podobný trend lze pozorovat u fluorografenových materiálů připravovaných při jiných teplotách nebo při konstantní teplotě ale při různých tlacích [58, 59, 60].

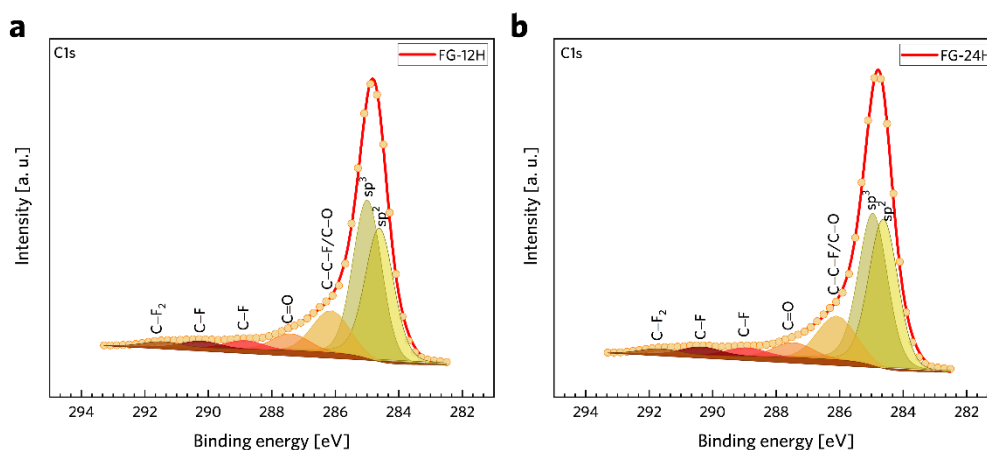
Tabulka 4. Prvkové složení derivátů fluorografenu podle XPS analýzy

<b>Doba žihání (min)</b>	<b>C1s (at.%) ±0,1</b>	<b>O1s (at.%) ±0,1</b>	<b>F1s (at.%) ±0,1</b>
120	74,8	2,3	22,9
720	95,0	3,6	1,4
840	95,3	3,8	0,9
960	95,6	3,5	0,9
1080	95,7	3,4	0,9
1200	95,8	3,4	0,8
1320	95,9	3,4	0,7
1440	96,0	3,5	0,5

Přehledové XPS spektrum s prvkovou kvantifikací vzorku FG-20H je vyobrazeno v obrázku 10a. Přítomnost nepatrného množství dusíku (cca 0,6 at.%) je zapříčiněna residuem z rozpouštědla dimethylformamid. Obrázek 10b znázorňuje XPS spektrum píku uhlíku (C1s) ve vysokém rozlišení. Dekonvoluce píku byla provedena za použití Gaussovských funkcí a s korekcí pozadí typu Shirley. Spektrum bylo rozloženo sedmi symetrickými komponentami, které odpovídají různým funkčním skupinám, ve kterých se zde uhlík nachází. Vazbám uhlík-uhlík odpovídají první dva píky na vazebných energiích 284,63 eV a 284,94 eV. Konkrétně jde o vazbu C=C v hybridizaci  $sp^2$  a vazbu C-C v hybridizaci  $sp^3$ . Další píky na hodnotách vazebné energie 286,01, 287,35, 290,36 a 291,74 eV odpovídají vazbám C-C-F/C-O, C=O, C-F a C-F<sub>2</sub>. Pík, který se vyskytuje na energii 288,44 eV, odpovídá semi-iontové vazbě C-F, ke které došlo částečnou transformací kovalentní C-F vazby [61]. Tento fenomén může být vysvětlen posunem elektronového mraku kovalentní C-F vazby vlivem formování H-vazeb [62]. Spektra uhlíku ve vysokém rozlišení s dekonvolucí vzorků FG-12H a FG-24H jsou na obrázku 11a a 11b. Z hlediska funkčních skupin a vazeb uhlíku jsou stejná jako u vzorku FG-20H. Za pozornost stojí především opačná intenzita píků C-C( $sp^2$ ) a C-C( $sp^3$ ), než tomu bylo u vzorku FG-20H. Tento vývoj poměru  $sp^3:sp^2$  je v souladu se sledováním této hodnoty pomocí Ramanovy spektroskopie, v jejíž části bude původ a vliv tohoto vývoje diskutován podrobněji.



Obrázek 10. XPS spektra vzorku FG-20H a) přehledové s kvantifikací, b) C1s ve vysokém rozlišení

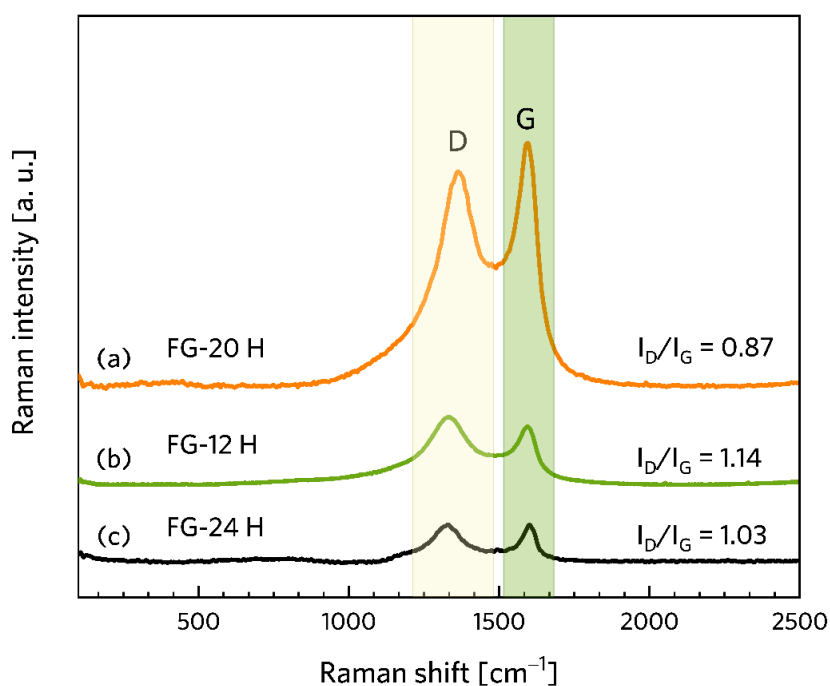


Obrázek 11. XPS C1s spektra ve vysokém rozlišení vzorků a) FG-12H a b) FG-24H

Ramanova spektroskopie byla použita jednak jako komplementární metoda k XPS z hlediska určení hybridizací uhlíků a jednak jako metoda poskytující informaci o průměrném počtu vrstev grafenového materiálu a o množství a původu defektů [63, 64]. V Ramanovských spektrech lze identifikovat tzv. D a G pásy, které se vztahují ke konkrétní hybridizaci uhlíku. Hybridizace uhlíku  $sp^3$  a defekty odpovídají D pásu, zatímco G pás poukazuje na  $sp^2$  hybridizaci uhlíku. Vzájemný poměr D a G pásů ( $I_D/I_G$ ) lze využít k charakterizaci defektů u grafenových materiálu.

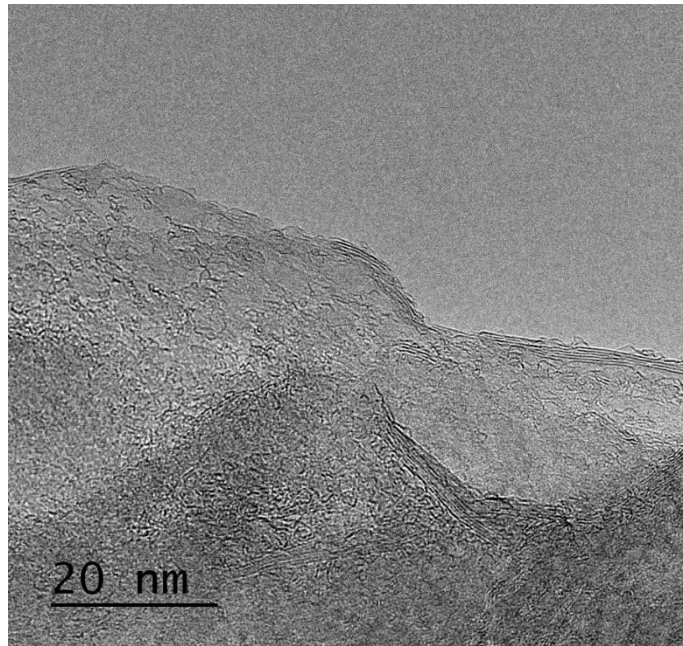
Obrázek 12 zobrazuje Ramanova spektra materiálů FG-12H, FG-20H a FG-24H s vypočítaným poměrem D a G pásů. U vzorku FG-12H byl  $I_D/I_G$  poměr 1,14, zatímco u vzorku FG-20H poměr klesl na hodnotu 0,87. Tento pokles v hodnotě poměru značí

narůstající zastoupení  $sp^2$  hybridizace uhlíkových atomů. Vzorek FG-24 H má hodnotu poměru opět vyšší, 1,03, což poukazuje na narůstající počet defektů ve struktuře doprovázených narušením  $\pi$ -konjugovaných domén. Malý posun D pásu u vzorku FG-20H z  $1363\text{ cm}^{-1}$  na  $1332\text{ cm}^{-1}$  může být vysvětlen přeskupením nebo rozštěpením uhlíkových ad-atomů. Nejednotvárný vývoj D/G poměrů poukazuje na komplexnost strukturních změn v materiálu, který je dále patrný v elektrochemických vlastnostech.



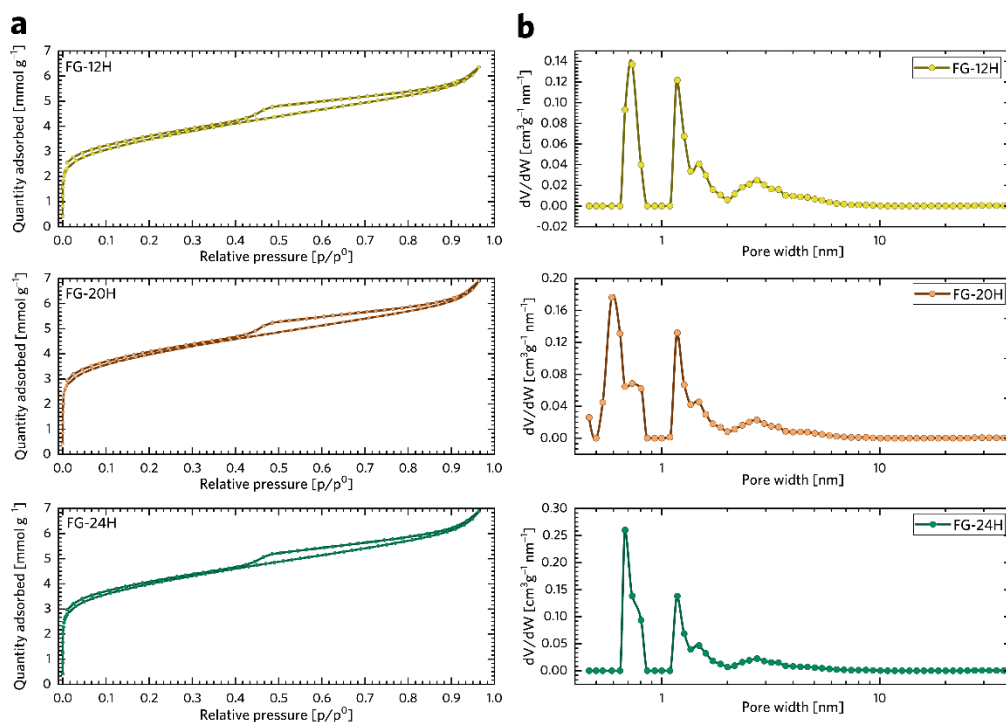
Obrázek 12. Ramanova spektra vzorků FG-12H, FG-20H a FG-24H s vyznačením D a G pásů

Morfologie vzorku FG-20H je zřetelně viditelná na obrázku 13. Jedná se o snímek z transmisní elektronové spektroskopie ve vysokém rozlišení, na kterém jsou jasně zřetelné transparentní fluorografenové vrstvy.



Obrázek 13. Materiál FG-20H pohledem HR-TEM

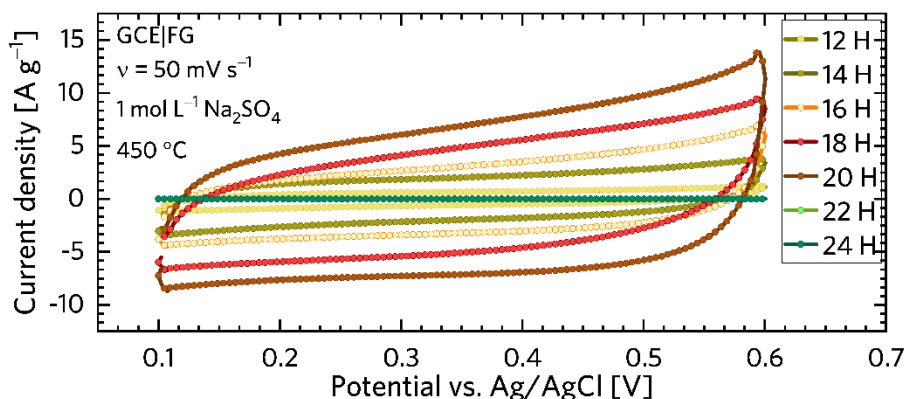
Specifická plocha povrchu a velikostní distribuce pórů byla analyzována metodou fyzisorpce a vyhodnocena metodou BET. Na obrázku 14a můžeme vidět absorpčně-desorpční izotermy  $N_2$  při teplotě 77 K vzorků FG-12H, FG-20H a FG-24H. Za použití UIPAC standardu značení izoterem lze tyto popsat jako kombinace typů I a IV, přičemž tyto typy potvrzují přítomnost mikropórů a mezopórů. Úzká hysterezní smyčka značí, že nedochází k výraznému zpoždění kapilární evaporace dusíku, což lze popsat jako strukturu s otevřenými póry. Dle BET měl vzorek FG-12H specifickou plochu povrchu  $308 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , vzorky FG-20H a FG-24H měly oba shodně  $335 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Nepatrný nárůst specifické plochy povrchu o cca 8 % byl způsoben delší dobou tepelné redukce materiálů. V grafu hierarchické distribuce pórů (obrázek 14b) lze vidět přítomnost mikropórů s velikostí do 1 nm a mezopórů s velikostí v rozmezí 2 až 10 nm. Z grafů je dále patrné, že množství větších pórů zůstává víceméně konstantní, zatímco zastoupení mikropórů s delším časem redukce zdatelně narůstá. Tento nárůst naznačuje, že materiál prochází strukturálními změnami, jako jsou například uvolňování fragmentů nebo formování vakancí.



Obrázek 14. a) Adsorpčně-desorpční izotermie N<sub>2</sub> při teplotě 77 K, b) distribuce pórů

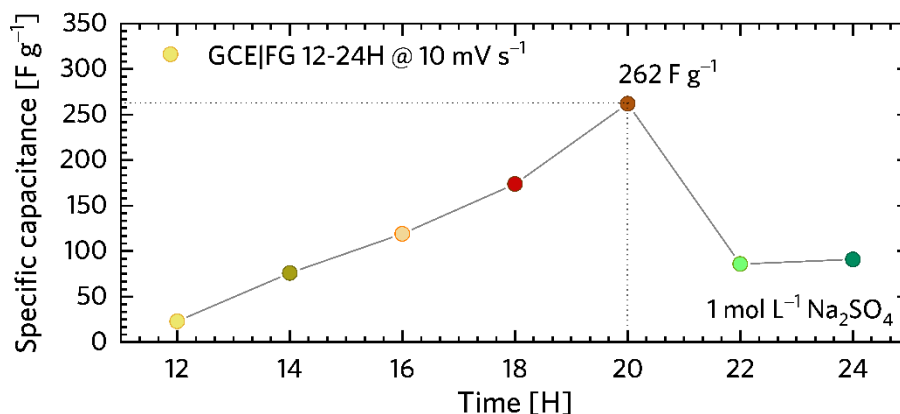
Kapacitní vlastnosti materiálů byly zkoumány především za použití elektrochemických metod. Bylo použito rozhraní elektroda/elektrolyt a byl sledován jak potenciál, tak proud. 1 M síran sodný byl jako elektrolyt použit pro svou neutralitu, jednoduchou aplikaci, nekorozivní charakter, neškodnost životnímu prostředí a v neposlední řadě pro relativně jednoduše vysvětlitelný mechanismus uchování elektronů.

Na obrázku 15 jsou zobrazeny cyklické voltamogramy materiálů v potenciálovém okně od 0,1 V do 0,6 V při skenovací rychlosti 50 mV s<sup>-1</sup>. Toto potenciálové okno bylo vybráno z důvodu stability, kde nedochází k faradické reakci a kde je zanedbatelný vývoj kyslíku. Z grafů je jasně pozorovatelné, že narůstající čas defluorinace ztelně mění proudovou odezvu materiálu. Proudová odezva se zvyšovala až po dobu defluorinace 20 hodin. Delší časy redukce materiálu pak proudovou odezvu a elektrochemické vlastnosti obecně opět zhoršovaly.



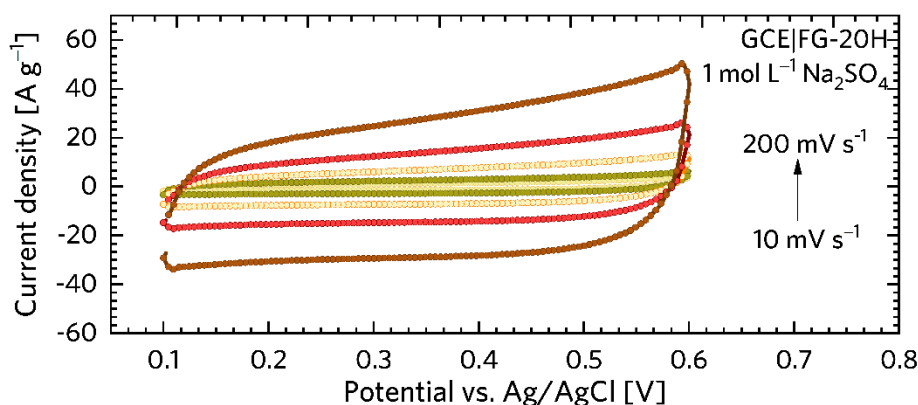
Obrázek 15. Cyklické voltamogramy materiálů syntetizovaných v časovém rozmezí 12 až 24 hodin

Vzorek FG-20H byl tedy vyhodnocen jako vzorek s nejlepší proudovou odezvou a s maximem specifické kapacity  $262 \text{ F g}^{-1}$  (obrázek 16).



Obrázek 16. Hodnoty specifické kapacity materiálů syntetizovaných v časovém rozmezí 12 až 24 hodin

Tvary naměřených cyklických voltamogramů jsou symetrické a jejich tvar je přibližně obdélníkový, což znamená, že materiál vykazuje výborné kapacitní vlastnosti. Dokonce i při vyšších skenovacích rychlostech, což je vidět na obrázku 17, lze pozorovat stabilní výkon materiálu. Vidíme zde cyklické voltamogramy materiálu FG-20H při skenovací rychlosti od  $10 \text{ mV s}^{-1}$  až po  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , jejichž tvar je stále symetrický a přibližně obdélníkový.



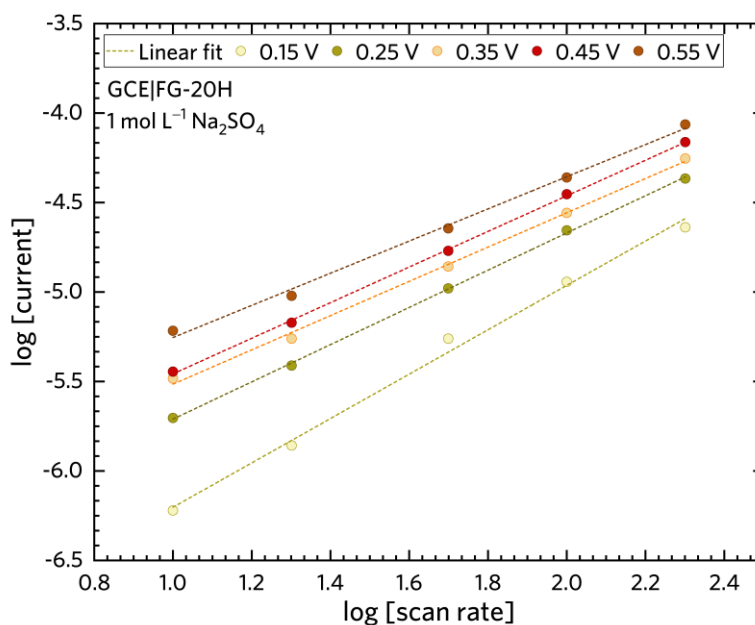
Obrázek 17. Cyklické voltamogramy materiálu FH-20H při skenovacích rychlostech od  $10 \text{ mV s}^{-1}$  do  $200 \text{ mV s}^{-1}$

Plně fluorovaný grafen, kde každý atom uhlíku váže jeden atom fluoru, je ideální izolant s odporem větším než  $10^{12} \Omega$  [65]. Oproti tomu částečně fluorovaný grafen se chová jako polovodič, jehož šířka zakázaného pásu je závislá na míře fluorinace [66]. Zhoršování kapacitních vlastností materiálu po 20 hodinách syntézy může být vysvětleno prvkovým složením a defekty ve struktuře. Jak je patrné z XPS analýzy, ve vzorku fluorografenu redukovaného ve vodíkové atmosféře při  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  dochází ke změně poměru fluoru a uhlíku od 1.44 do 0.54. Se snižujícím se obsahem fluoru dochází ke snižování odporu materiálu až do chvíle, kdy další defluorinace nezpůsobuje zásadní snižování odporu. V případě redukce za výše uvedených podmínek se jedná o čas syntézy 20 hodin. Naopak následné zvyšování odporu může souviset s narůstajícím poměrem C-C/C-F vazeb, který mění typ vodivostních defektů. Data popisující vývoj odporu materiálu bude diskutován v rámci impedanční spektroskopie. Jak je známo, jednovrstevný grafen se chová jako ideální vodič díky  $sp^2$  hybridizaci atomů uhlíku, které formují pí-konjugovaný systém. Oproti tomu fluorografen přichází o vodivost s každým atomem uhlíku v hybridizaci  $sp^3$ . Lze usuzovat, že množství atomů fluoru a druh defektu struktury hrají v chemii fluorografenu důležitou roli. Pro detailnější pochopení mechanismu uchování energie byla studována elektrodová kinetika. Celkové množství uchovaného náboje v materiálu elektrody je dáno kombinací kapacitních a interkalačních efektů. Kromě toho se kapacitní efekt ještě skládá ze dvou různých mechanismů. Jsou to redoxní reakce a formování dvouvrstvy na rozhraní elektroda/elektrolyt (iontová adsorpce/desorpce). Vycházíme-li z nepřímé úměrnosti (power law), tak závislost skenovací rychlosti na proudu můžeme vyjádřit rovnicí:

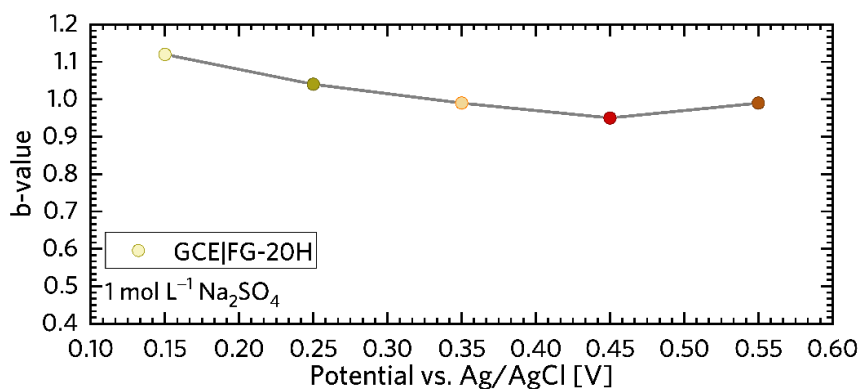
$$i = av^b, \quad (17)$$



kde  $a$  a  $b$  jsou nastavitelné parametry a  $v$  je skenovací rychlost ( $\text{V s}^{-1}$ ) [67]. Jestliže vykreslíme  $\log i$  proti  $\log v$  se stálou hodnotou potenciálu, pak hodnotu  $b$  obdržíme ze stoupání křivky, získané metodou nejmenších čtverců. Parametr  $b$  v podstatě nabývá dvou hodnot. Jednou je  $b = 0,5$ , což znamená difúzně kontrolovanou interkalaci iontů do materiálu elektrody ( $i = av^{1/2}$ ). Druhou je  $b = 1$ , což svědčí o nedifuzních procesech nebo o sorpci na povrchu ( $i = av$ ) [68]. Obrázek 18 vykresluje graf  $\log i$  proti  $\log v$  při různých potenciálech a obrázek 19 ukazuje získaný parametr  $b$ , který je při různých potenciálech stále blízky hodnotě 1. To je jasné potvrzení, že převažuje kapacitní příspěvek nad interkalačními procesy.

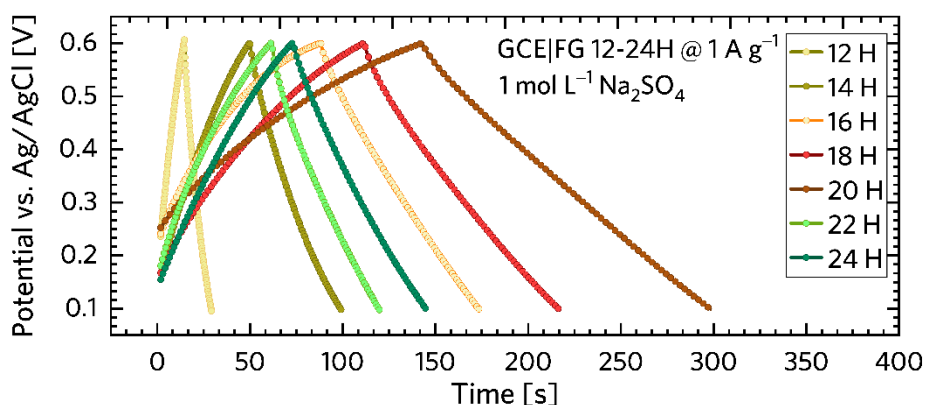


Obrázek 18. Lineární fity hodnot  $\log i$  proti  $\log v$  při různých potenciálech



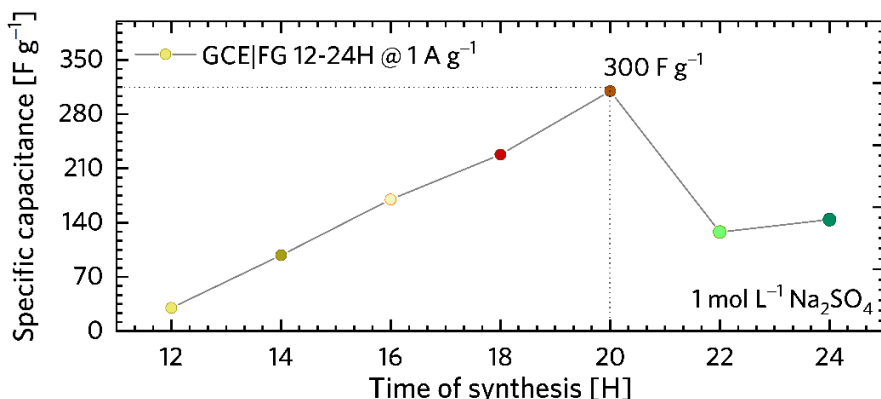
Obrázek 19. Hodnoty parametru  $b$

Kapacitní vlastnosti materiálu byly dále detailně studovány pomocí galvanostatického nabíjení a vybíjení (GCD). Galvanostatické nabíjení/vybíjení může indikovat, zda se materiál chová jako EDLC, zda má pseudokapacitní vlastnosti, nebo jaký je vnitřní odpor materiálu. Obrázek 20 zobrazuje profily galvanostatického nabíjení/vybíjení fluorografenových vzorků. Tyto profily vykazují téměř symetrický tvar nabíjení a vybíjení bez výskytu redoxních vln, což poukazuje na velice vhodné kapacitní vlastnosti. Linearita profilů také dokazuje, že se použitý materiál chová jako kondenzátor s elektrickou dvouvrstvou.



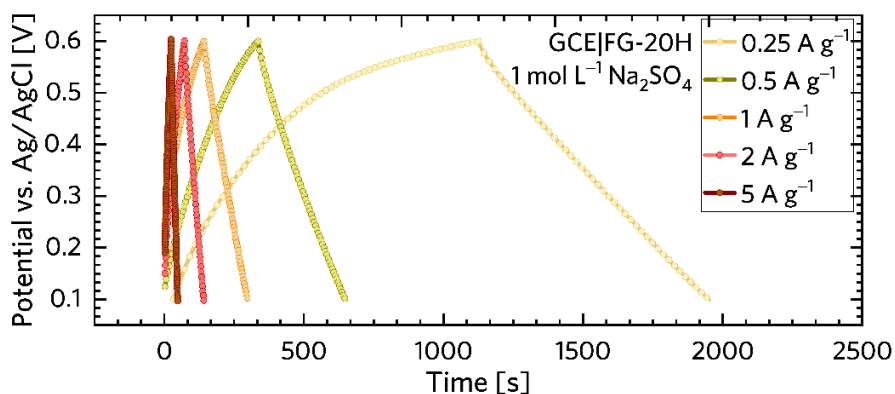
Obrázek 20. Křivky galvanostatického nabíjení/vybíjení materiálů syntetizovaných v časech 12 až 24 hodin

Graf na obrázku 21 vykresluje trend vývoje specifické kapacitance fluorografenových materiálů při konstantní proudové hustotě  $1 \text{ A g}^{-1}$ . Maximální hodnota specifické kapacity,  $C_{\text{sp}} = 300 \text{ F g}^{-1}$ , byla naměřena u vzorku, který byl syntetizován 20 hodin. U vzorků, které byly syntetizovány déle, 22 a 24 hodin, hodnota specifické kapacitance klesla na cca  $140 \text{ F g}^{-1}$ . Tento trend je v souladu s výsledky, které byly získány z cyklické voltametrie a může být vysvětlen různými poměry  $\text{sp}^2$  a  $\text{sp}^3$  hybridizace atomů uhlíku a defekty, jak již bylo diskutováno. Tato měření opět potvrdila, že vzorek označený FG-20H vykazuje nejlepší superkapacitní vlastnosti, a proto byl vybrán pro zevrubnou analýzu.



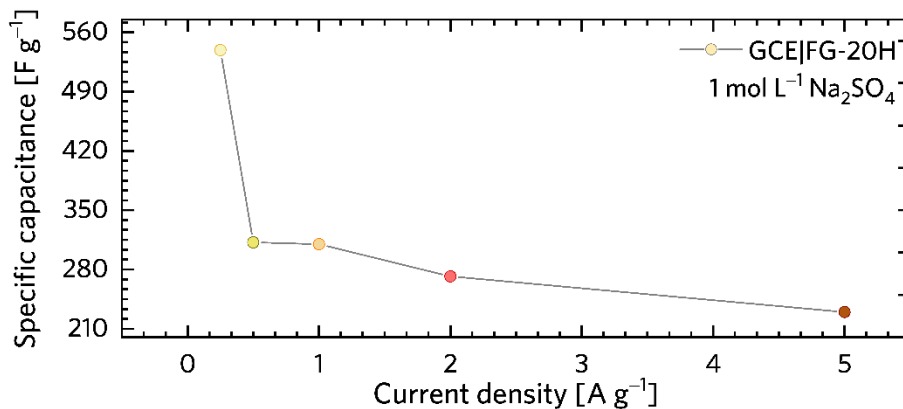
Obrázek 21. Trend vývoje specifické kapacity materiálů syntetizovaných v časech 12 až 24 hodin

Obrázek 22 zobrazuje křivky galvanostatického nabíjení/vybíjení vzorku FG-20H při různých proudových hustotách v rozmezí od  $0,25 A g^{-1}$  do  $5 A g^{-1}$ . Tvar všech GCD křivek napříč použitými proudovými hustotami je téměř symetrický, což opět dokazuje velmi dobré kapacitní vlastnosti.



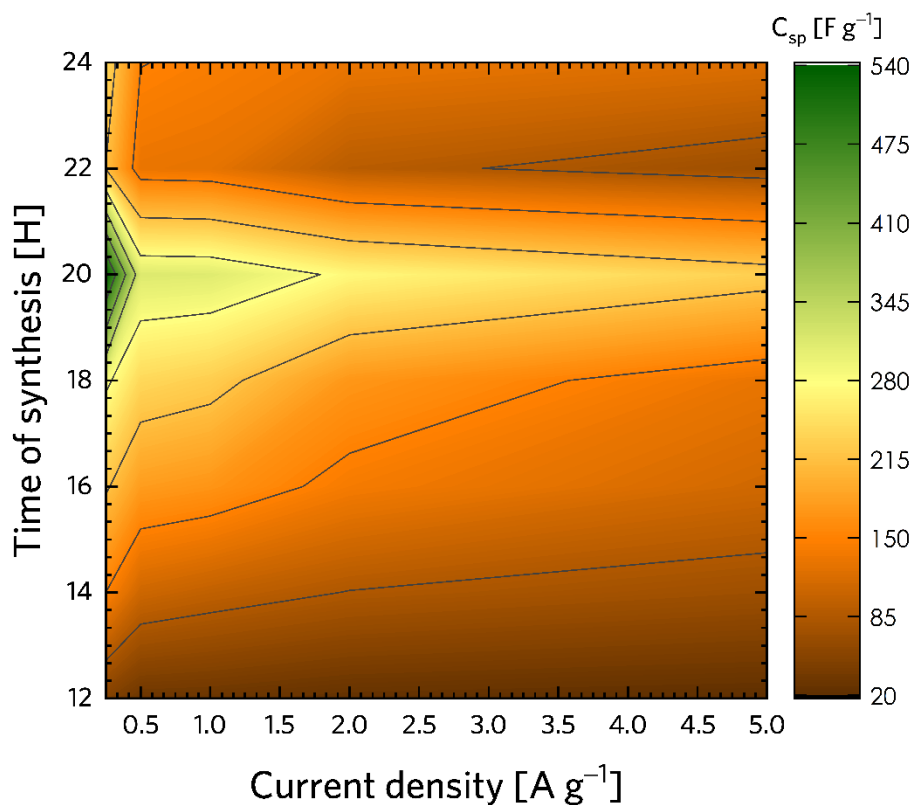
Obrázek 22. Křivky galvanostatického nabíjení/vybíjení materiálu FG-20H při různých proudových hustotách

Na obrázku 23 jsou znázorněny hodnoty specifické kapacity materiálu FG-20H při různých proudových hustotách. Maximální hodnoty specifické kapacity ( $C_{sp} = 539 F g^{-1}$ ) bylo, dle očekávání, dosaženo při použití nejnižší proudové hustoty  $0,25 A g^{-1}$ . Tato hodnota proudové kapacity je vyšší než u jiných materiálů, které jsou na uhlíkovém základu [69, 70, 71]. S narůstající proudovou hustotou hodnota specifické kapacity typicky klesá, u tohoto materiálu na  $C_{sp} = 230 F g^{-1}$  při proudové hustotě  $5 A g^{-1}$ .



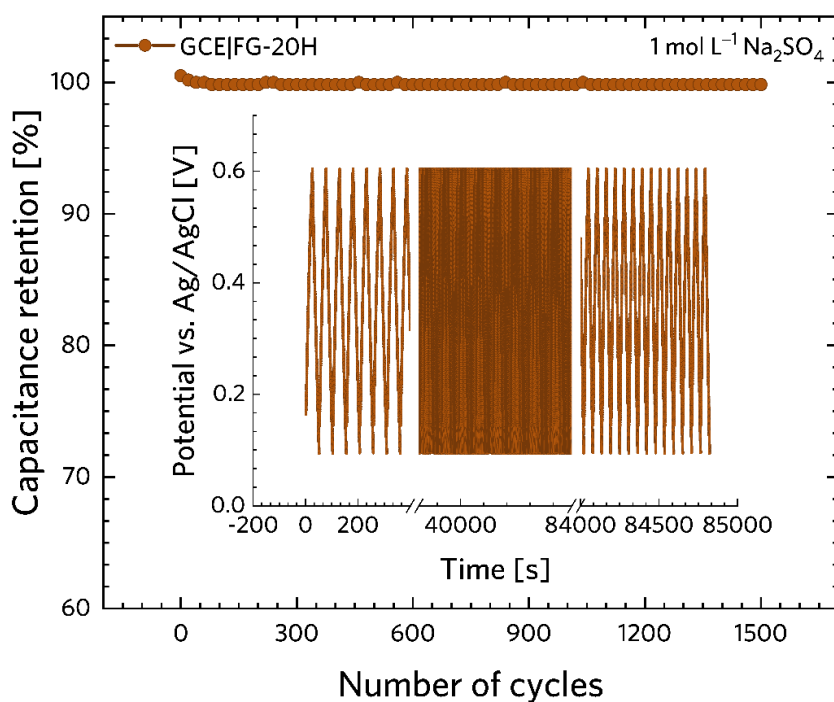
Obrázek 23. Hodnoty specifické kapacity materiálu FG-20H při různých proudových hustotách

Na obrázku 24 lze vidět konturový graf, který vykresluje hodnotu specifické kapacity napříč sledovanými vzorky v rozsahu proudových hustot od  $0.25 A g^{-1}$  do  $5 A g^{-1}$ . Maximální hodnota specifické kapacity přesně koreluje s výsledky popsány výše.



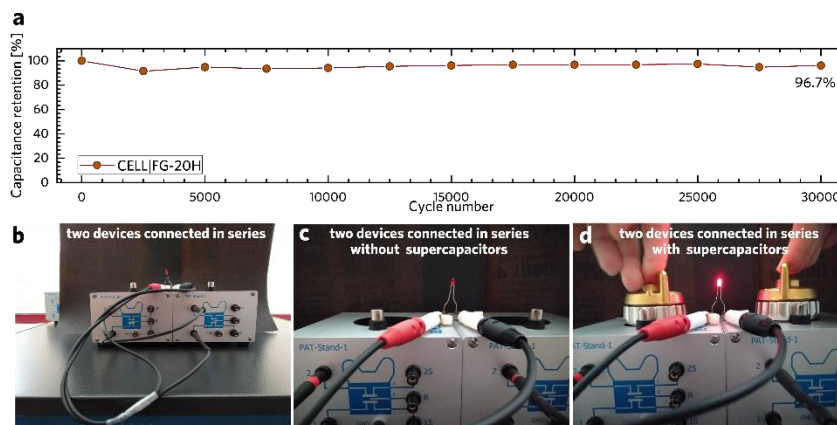
Obrázek 24. Konturový graf vykreslující hodnoty specifické kapacity v závislosti na proudové hustotě

Stabilita vzorku FG-20H byla studována cyklickým nabíjením a vybíjením materiálu. Obrázek 25 zobrazuje křivku stability po 1500 nabíjecích/vybíjecích cyklů. Specifická kapacitance materiálu zůstávala v tříelektrodovém uspořádání stabilní po minimálně 1500 cyklů. Tento výsledek reflektuje potenciál materiálu pro využití jako superkondenzátor.



Obrázek 25. Křivka stability materiálu v tříelektrodovém uspořádání

Kromě testu stability systému v tříelektrodovém uspořádání byl proveden tento test i v dvouelektrodovém uspořádání. Bylo provedeno 30 000 nabíjecích/vybíjecích cyklů a jak lze vidět na obrázku 26a, hodnota specifické kapacity materiálu zůstala na 96,7 % z původní specifické kapacity. Obrázek 26b-d zobrazuje sériové zapojení dvou cel, kde byl jako superkondenzátor použit materiál FG-20H, a úspěšné napájení jednoduchého elektrického obvodu s rozsvícením LED diody.



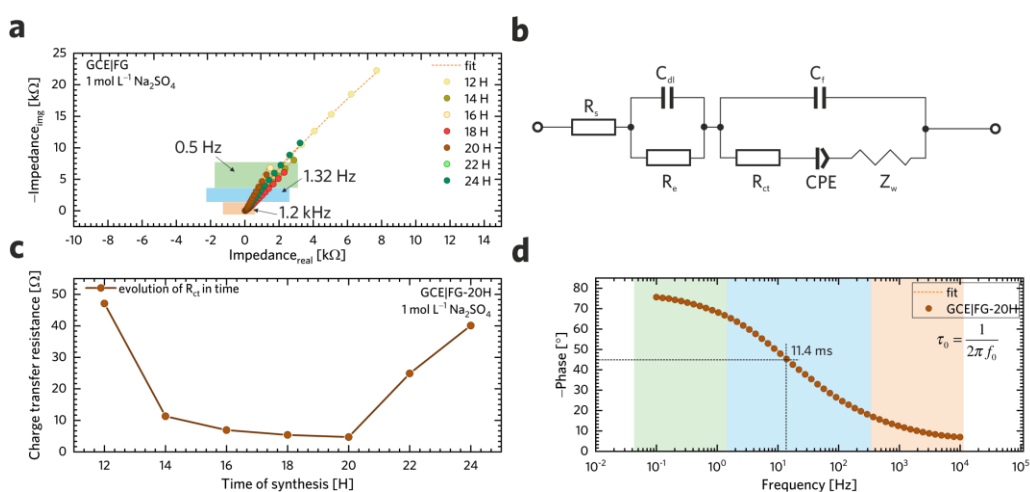
Obrázek 26. a) křivka stability materiálu ve dvouelektrodevém uspořádání a b-d) využití materiálu FG-20H k napájení jednoduchého obvodu s LED diodou

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) byla použita pro detailnější vhléd do elektrochemických vlastností fluorografenových derivátů. Obrázek 27a ukazuje zaznamenaná spektra ve formě Nyquistových grafů. Spektra byla analyzována pomocí ekvivalentního obvodu, který je znázorněn na obrázku 27b. Z Nyquistových grafů lze vidět, že žádná spektra ve vysokofrekvenční oblasti ( $f < 1,2$  kHz) nemají půlkruhový charakter, což by značilo odpor v přenosu náboje ( $R_{ct}$ ). Tento charakter je také spojen s faradickou reakcí na rozhraní elektroda/elektrolyt. Z literatury je známo, že mikroporézní struktury umožňují rychlou iontovou výměnu, která může způsobit nárůst  $R_{ct}$  [72, 73]. Navíc přítomnost semi-iontové C-F vazby pozitivně ovlivňuje elektrickou vodivost [74]. Na základě zjištěných vlastností analyzovaných materiálů je lze označit za EDLC superkondenzátory. V oblasti středních frekvencí ( $f < 1,32$  Hz) je vidět sklon spekter cca  $45^\circ$ . Tento sklon popisuje difúzi iontů z elektrolytu do elektrody, což odpovídá Warburgově impedanci [75, 76]. Téměř lineární průběh Nyquistova grafu v oblasti nízkých frekvencí ( $f < 0,5$  Hz) značí velmi dobrou difúzi elektrolytu v systému a stejně tak velice dobré kapacitní vlastnosti. Lze pozorovat, že křivka Nyquistova grafu odpovídající vzorku FG-20H je více skloněna k ose y. Tento sklon indikuje větší kapacitanci materiálu, než u zbývajících vzorků. Data byla fitována obvodem z obrázku 27b. Hodnoty  $R_{ct}$ , jak znázorňuje obrázek 27c, postupně klesaly od  $47,1 \Omega$  (vzorek FG-12H) až na  $4,7 \Omega$  (vzorek FG-20H). Z naměřených hodnot lze pozorovat zlepšující se elektronový transfer. U vzorků FG-22H a FG-24H opět došlo k prudkému nárůstu hodnoty  $R_{ct}$  na  $24,9 \Omega$  a  $40,1 \Omega$ . Za tento trend opětovného nárůstu odporu je odpovědný nárůst počtu atomů uhlíku ve struktuře, který souvisí i se změnou typu defektů. Tato skutečnost již byla podrobněji diskutována u Ramanovy spektroskopie. Pro detailní analýzu impedančního spektra vzorku FG-20H

byla provedena Bodeho analýza, jejíž výsledky jsou znázorněny na obrázku 27d. Z Bodeho analýzy lze vyčíst, že při vysokých frekvencích (oranžová oblast) je fázový úhel blízký 0 a to značí převážně odporové vlastnosti materiálu. Při snižování frekvence (modrá oblast) fázový úhel roste k 45°, což odpovídá nárůstu kapacitních vlastností. Plně kapacitní odezvu materiál vykazuje v oblasti nízkých frekvencí (zelená oblast), kde se fázový úhel dostává na hodnotu 76°. Tato hodnota fázového úhlu 76° se blíží hodnotě ideálního kondenzátoru, u kterého je to 90° [77]. Frekvence, při které fázový úhel dosahuje 45°, je bod, kde je příspěvek kapacity a odporu v rovnováze. Časová konstanta (měřená při fázovém úhlu 45°) je doba nezbytná pro vybití testovaného materiálu s účinností 63 % a lze ji vyjádřit takto [78]:

$$\tau_0 = \frac{1}{2\pi f_0} \quad (18)$$

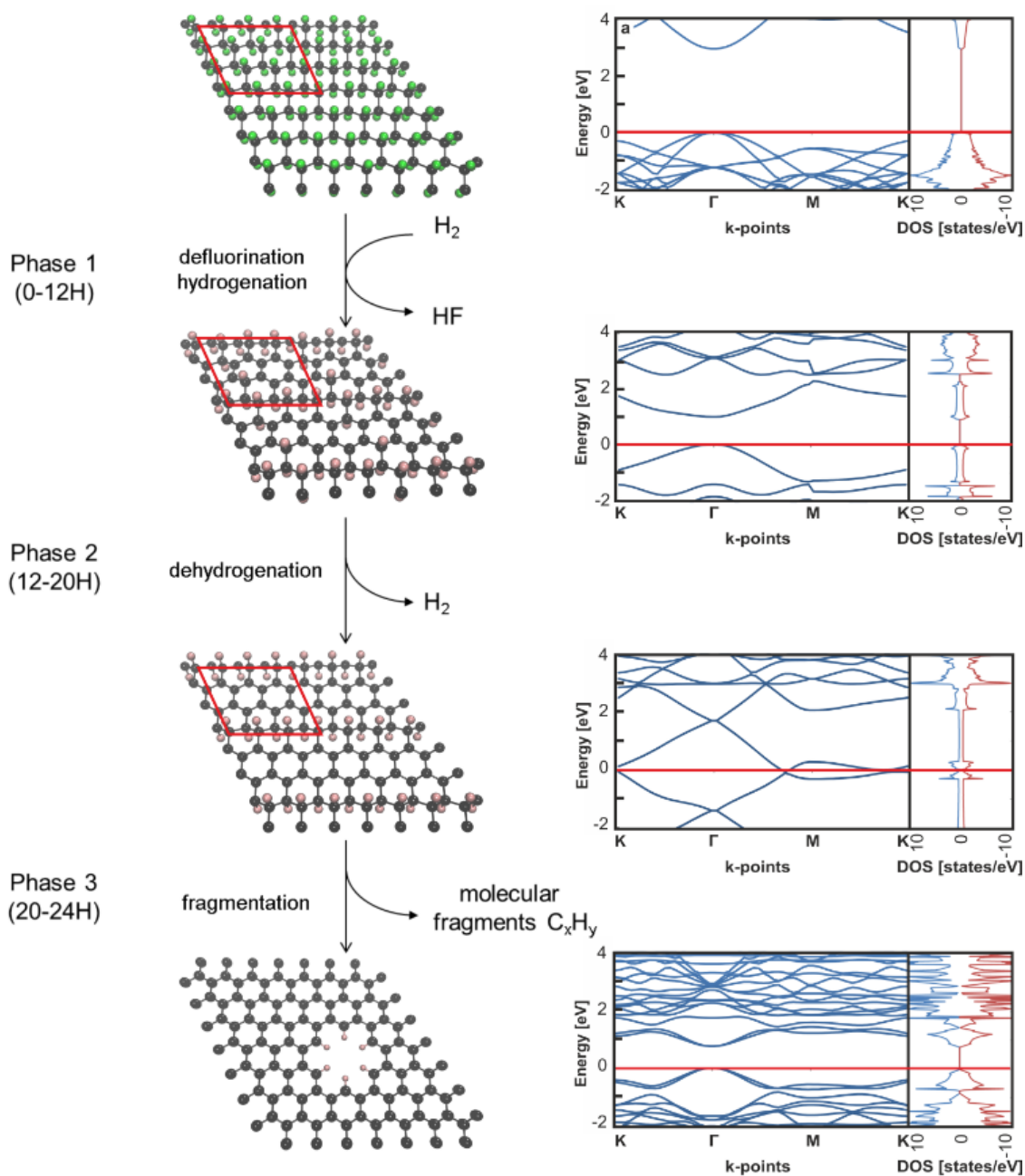
Časová konstanta byla vypočtena na hodnotu 11,4 ms. Tato hodnota ve srovnání s dříve publikovanými výsledky uhlíkových derivátů, které měly hodnoty časových konstant 26 ms a 14 ms, je více než dobrá [79, 80].



Obrázek 27. a) spektra ve formě Nyquistových grafů, b) modifikovaný Randlesův obvod používaný pro fitování dat, c) trend změny  $R_{ct}$  v závislosti na čase syntézy a d) výsledky Bodeho analýzy

Pro teoretické vysvětlení reakce pozorované během experimentu lze navrhnout následující mechanismus (obrázek 28). V první fázi (0–12 h) probíhá defluorinace pod vodíkovou atmosférou, která je doprovázena navázáním atomárního vodíku (produkovaný vedlejší reakcí uvolněného atomu fluoru s molekulami vodíku) do mřížky. Přítomnost ad-atomů vodíku je v souladu s relativně vysokým podílem atomů uhlíku v hybridizaci  $sp^3$  ve vzorku FG-12H. Po dobu druhé fáze (12–20 h) je materiál stabilizován termodynamicky

preferovaným uvolňováním vodíku, které v mřížce zvyšuje počet atomů uhlíku v hybridizaci  $sp^2$ .

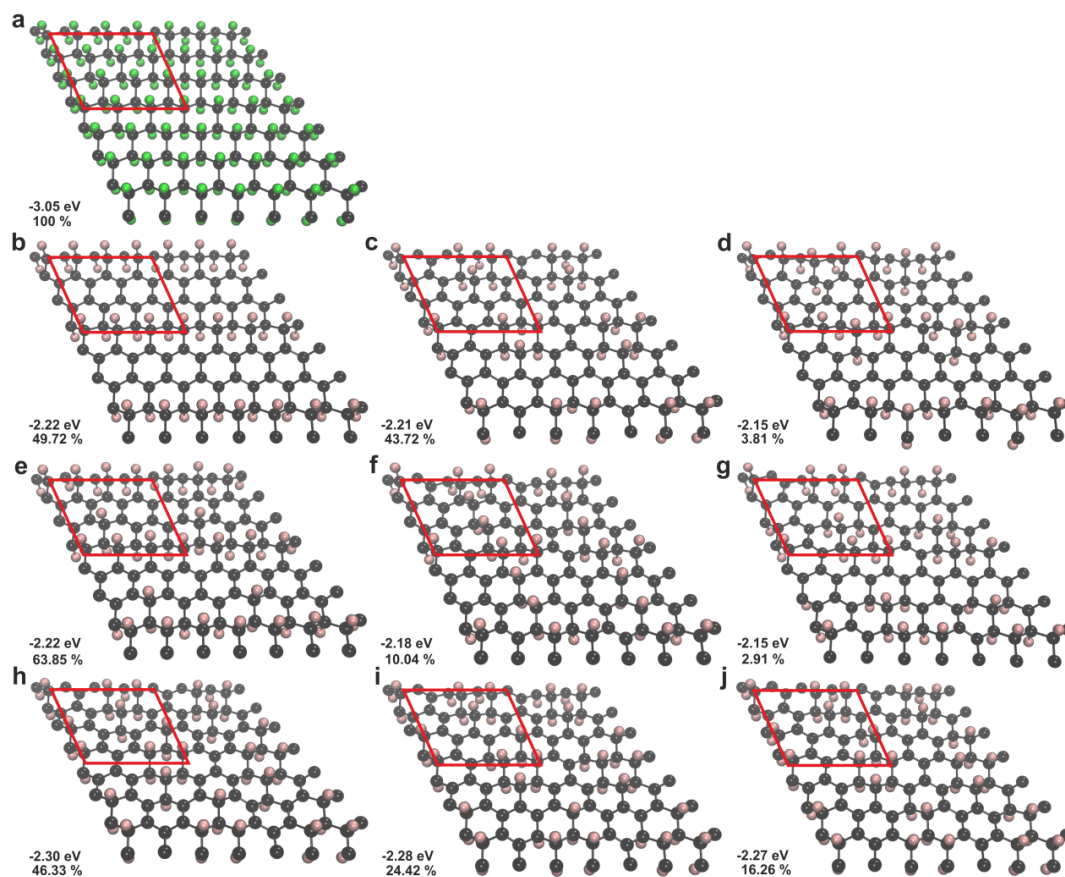


Obrázek 28. Teoretický návrh mechanismu syntézy materiálu ve třech fázích

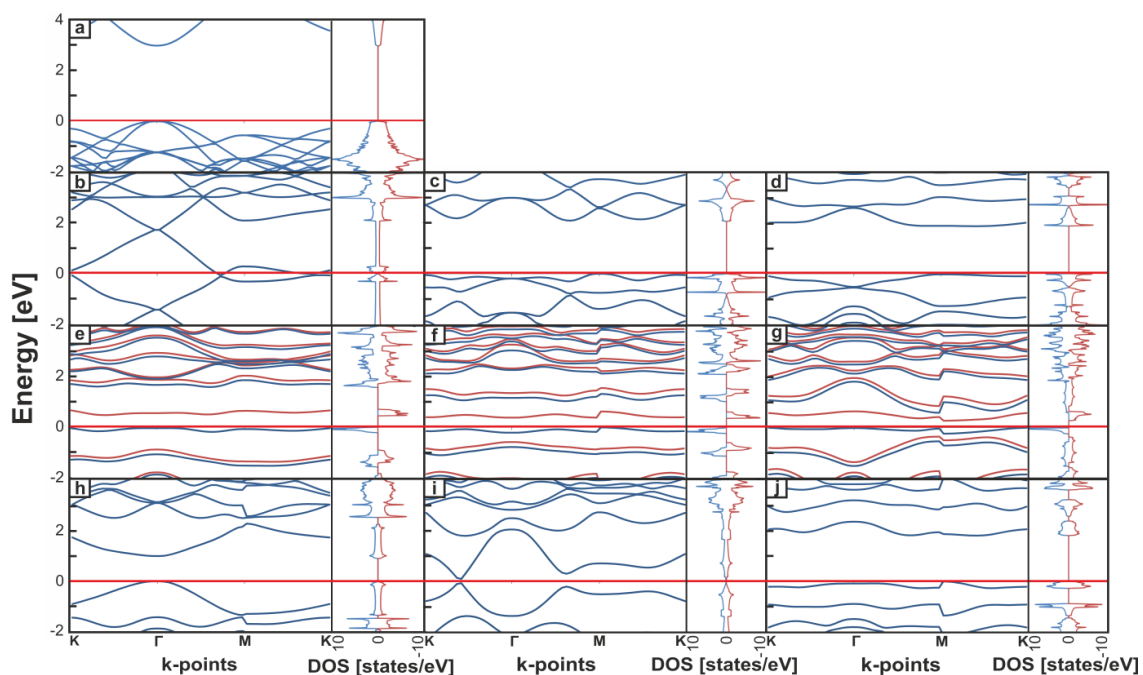
Na obrázku 29 vidíme teoretické hodnoty vazebných energií a Boltzmannovy pravděpodobnosti výskytu s vyznačenými jednotkovými buňkami. Obrázek 30 zobrazuje hustoty stavů a struktury pásů. Lze vidět, že elektronová struktura je ovlivněna odlišnou stechiometrií a topologií ad-atomů. Předpokládané hustoty stavů jsou pak vidět na obrázku 31. Z obrázků 29 – 31 lze vidět, že proces termodynamické stabilizace vede ke zmenšení



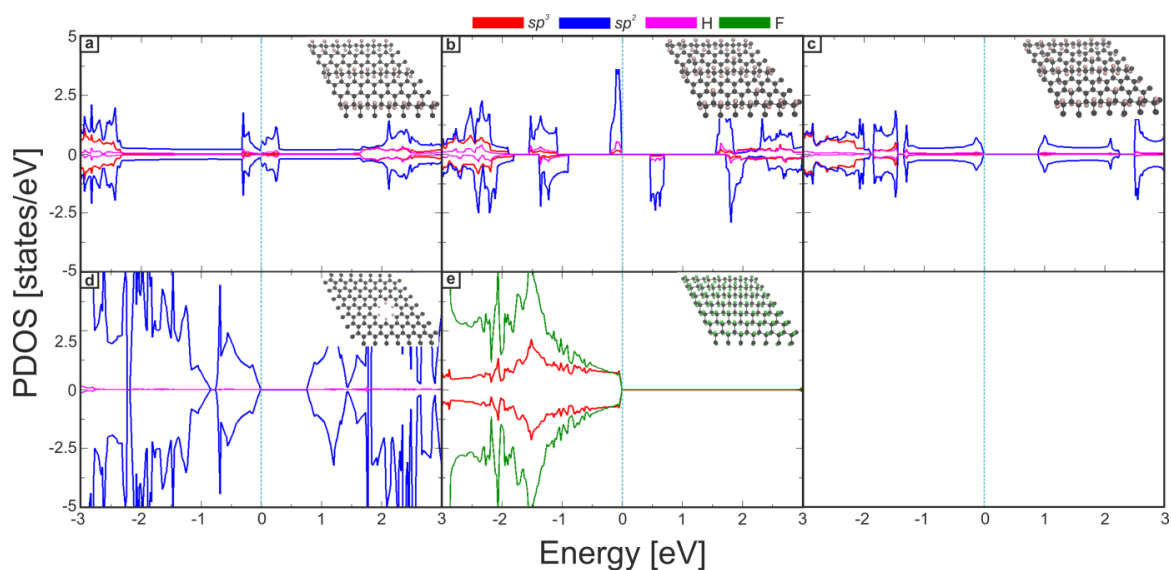
zakázaného pásu, což je ve shodě s narůstající specifickou kapacitací a se snižováním odporu přenosu náboje.



Obrázek 29. Vazebná energie a Boltzmannova pravděpodobnost a) plně fluorovaného grafenu a částečně hydrogenovaného grafenu b-d)  $C_{18}H_6$ , e-g)  $C_{18}H_7$  a h-j)  $C_{18}H_8$

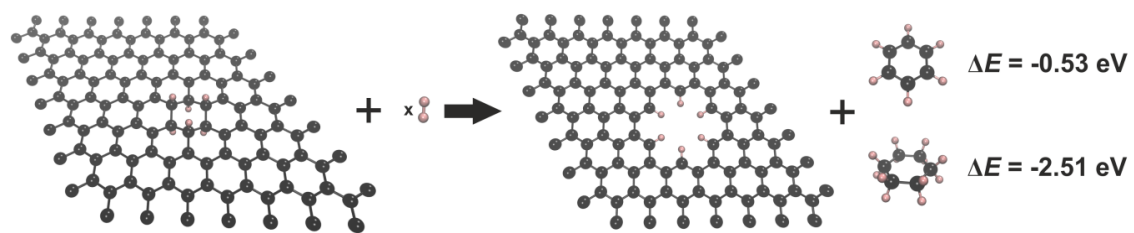


Obrázek 30. Hustota stavů a struktura pásu a) plně fluorovaného grafenu a b-j) částečně hydrogenovaného grafenu



Obrázek 31. Předpokládaná hustota stavů a-c) částečně hydrogenovaného grafenu ( $C_{18}H_6$ ,  $C_{18}H_7$  a  $C_{18}H_8$ ), d) částečně hydrogenovaný grafen po fragmentaci ( $C_{66}H_6$ ) a e) plně fluorovaného grafenu

Poslední fáze (20–24 h) je provázána narušením materiálu a uvolňováním hydrogenovaných a fluorovaných molekulárních fragmentů, které je příčinou zvýšené porozity materiálu. Fragmentace v závěrečné fázi je prokázána negativními reakčními energiemi na uvolnění fragmentů  $C_6H_6$  a  $C_6H_{12}$  (viz obrázek 32).



Obrázek 32. Fragmentace materiálu v závěrečné fázi syntézy

## 8. Závěr

Předložená disertační práce pojednávala o aktuálním tématu uchovávání elektrické energie prostřednictvím superkondenzátorů a o jednoduché a levné metodě syntézy elektrodového materiálu pro tyto superkondenzátory. Klíčovou technikou pro detailní popis chemického složení povrchu byla technika RTG-fotoelektronová spektroskopie. Pro tyto účely byla rozdělena do dvou hlavních částí, teoretické a experimentální.

V první, teoretické, části byly definovány superkondenzátory. Byla popsána jejich teorie, jejich členění a stručná historie. Zevrubněji byly popsány kondenzátory s elektrickou dvouvrstvou (EDLC), neboť tento typ byl studován v experimentální části. Následoval stručný vhled do elektrochemických metod, které byly následně využity pro charakterizaci superkapacitních vlastností materiálu. Jednalo se o metody cyklické voltametrie, galvanostatické nabíjení/vybíjení a elektrochemická impedanční spektroskopie. V neposlední řadě byla popsána teorie RTG-fotoelektronové spektroskopie, jakožto klíčové experimentální metody pro detailní chemickou charakterizaci povrchu elektrodového materiálu.

Druhá, experimentální, část práce popsala experimentální metody, které byly pro studium materiálů použity. Následovala část popisující syntézu výsledného elektrodového materiálu na bázi grafenového derivátu, fluorografenu. Ten vznikl řízenou defluorinací komerčně dostupného, průmyslově používaného lubrikantu, plně fluorovaného grafitu, při 450 °C ve vodíkové atmosféře. Touto syntézou byla v časovém rozmezí 12 – 24 hodin získána celá řada materiálů, lišících se stupněm fluorinace. Využitím výše zmíněných elektrochemických metod byl jako ideální elektrodový materiál vybrán FG-20H, který byl syntetizován 20 hodin a byl dále detailně zkoumán a charakterizován. Pro účely detailní charakterizace materiálů byla využita celá škála metod. Morfologie byla studována skenovací elektronovou mikroskopií, transmisní elektronovou mikroskopií a také transmisní elektronovou mikroskopií ve vysokém rozlišení. Specifická plocha povrchu a porozita byla měřena Brunauer-Emmett-Tellerovou analýzou. Detailní kvantitativní a kvalitativní analýza chemie povrchu byla provedena RTG-fotoelektronovou spektroskopií a jako komplementární technika pro určení hybridizace uhlíku byla použita Ramanova spektroskopie. Pro celkovou konzistenci, potvrzení experimentálních závěrů a pro vysvětlení mechanismu uchování náboje byly použity výpočetní metody. V neposlední řadě byly v experimentální části prezentovány a diskutovány výsledky. Byla

představena nová, jednoduchá a ekologická metoda syntézy grafenového derivátu s kontrolovatelnou mírou fluorinace. Výsledný elektrodový materiál vykazoval hodnoty kapacity až  $539 \text{ F g}^{-1}$  při proudové hustotě  $0,25 \text{ A g}^{-1}$ . Životnost materiálu byla ověřena při rozptylu napětí od 0,1 do 0,6 V a vykazovala 100% zachování kapacity při 1500 cyklech nabíjení a vybíjení v tříelektrodovém uspořádání a 96,7% zachování kapacity při 30000 cyklech ve dvouelektrodovém uspořádání.

Na základě výše popsaného lze konstatovat, že bylo dosaženo všech cílů disertační práce, které byly vytyčeny. Navíc představená syntéza derivátů grafenu, kde se jedná o jednokrokový proces bez použití těžkých kovů, skýtá velký potenciál pro vývoj nových druhů elektrodových materiálů pro superkondenzátory a pro jejich praktické využití. Získaná data budou využita v dalším výzkumu a vývoji derivátů grafenu vhodných pro využití v superkondenzátorech.

## 9. Literatura

- [1] N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 15729–15735.
- [2] L. Dai, D. W. Chang, J.B. Baek and W. Lu, *Small*, 2012, **8**, 1130–1166.
- [3] Francois Beguin and Elzbieta Frackowiak, *Supercapacitors*, Wiley-VCH, 2013, ISBN: 978-3-527-64669-2.
- [4] J. Zhang, J. Jiang, H. Li and X. S. Zhao, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4009.
- [5] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci and E. Frackowiak, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 2219–2251.
- [6] A. K. Geim, K. S Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 183–191.
- [7] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu and B. Z. Jang, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 4863–4868.
- [8] Q. Ke, J. Wang, *J. Materiomics*, 2016, **2**, 37–54.
- [9] G. Wang, L. Zhang and J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 797–828.
- [10] B. Song, C. Sizemore, L. Li, X. Huang, Z. Lin, K. Moon and C. P. Wong, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 21789–21796.
- [11] S. Mao, G. Lu and J. Chen, *Nanoscale*, 2015, **7**, 6924–6943.
- [12] C. T. Chiu and D. H. Chen, *Nanotechnology*, 2018, **29**, No. 175602.
- [13] A. Bakandritsos, P. Jakubec, M. Pykal and M. Otyepka, *Flat Chem.*, 2019, **13**, 25–33.
- [14] C. C. Caliman, A. F. Mesquita, D. F. Cipriano, J. C. C. Freitas, A. A. C. Cotta, W. A. Macedo and A. O. Porto, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 6136-6145.
- [15] J. Shi, Z. Zhao, J. Wu, Y. Yu, Z. Peng, B. Li, Y. Liu, H. Kang and Z. Liu, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 4729–4738.
- [16] A. B. Bourlinos, A. Bakandritsos, N. Liaros, S. Couris, K. Safarova, M. Otyepka and R. Zbořil, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, **543**, 101–105.

- [17] A. B. Bourlinos, K. Safarova, K. Siskova and R. Zbořil, *Carbon*, 2012, **50**, 1425–1428.
- [18] X. Wang, Y. Dai, J. Gao, J. Huang, B. Li, C. Fan, J. Yang and X. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 8294–8299.
- [19] A. Bakandritsos, M. Pykal, P. Błoński, P. Jakubec, D. D. Chronopoulos, K. Poláková, V. Georgakilas, K. Čépe, O. Tomanec, V. Ranc, A. B. Bourlinos, R. Zbořil, and M. Otyepka, *ACS Nano*, 2017, **11**, 2982–2991.
- [20] C. S. R. Vusa, M. Venkatesan, K. Aneesh, S. Berchmans, P. Arumugam, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 8354.
- [21] M. C. Burrell, Chemical Analysis, Electron Spectroscopy, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, ISBN 978-0-08-043152-9.
- [22] G. Yu, X. Xie, L. Pan, Z. Bao and Y. Cui, *Nano Energy*, 2013, **2**, 213–234.
- [23] P. J. Hall, M. Mirzaeian, S. I. Fletcher, F. B. Sillars, A. J. R. Rennie, G. O. Shitta-Bey, G. Wilson, A. Cruden and R. Carter, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1238.
- [24] X. Lang, A. Hirata, T. Fujita and M. Chen, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 232–236.
- [25] H. I. Becker, *Low voltage electrolytic capacitor*. US Patent 2, 800, 616, Jul. 23, 1957.
- [26] J. R. Miller, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (ed. J. Garche), Elsevier 2009, ISBN 978-0-444-52745-5.
- [27] J. R. Miller, *Batteries & Energy Storage Technology*, Autumn 2007, 61–78.
- [28] B. E. Conway, and W. G. Pell, *J. Solid State Electrochem.*, 2003, **7**, 637–644.
- [29] J. M. Bockris, and A. K. Reddy, *Modern Electrochemistry, vol 1*, Springer 1970, ISBN 978-0-306-46909-1.
- [30] M. F. Rose, C. Johnson, T. Owens, and B. Stephens, *J. Power. Sources*, 1994, **47**, 303–312.
- [31] M. Galinski, A. Lewandowski, and I. Stepniak, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 5567–5580.

- [32] T. Sato, G. Masuda, and K. Takagi, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, 3603–3611.
- [33] T. Tsuda, and C. L. Husser, *Electrochem. Soc. Interface.*, 2007, **16**, 42–49.
- [34] A. G. Pandolfo, and A. F. Hollenkamp, *J. Power. Sources*, 2006, **157**, 11–27.
- [35] E. Frackowiak, and F. Beguin, *Carbon*, 2001, **39**, 937–950.
- [36] A. Alonso, V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaria, M. Granda, R. Menendez, and S. G. E. de Jager, *Carbon*, 2006, **44**, 441–446.
- [37] H. Shi, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 1633–1639.
- [38] R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7743–7746.
- [39] M. Sevilla, S. Alvarez, T. A. Centeno, A. B. Fuertes, and F. Stoeckli, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 3207–3215.
- [40] R. Dash, J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, G. Laudisio, J. Singer, J. Fischer, and S. Kucheyev, *Carbon*, 2006, **44**, 2489–2497.
- [41] Y. G. Gogotsi, I. D. Leon, and M. J. McNallan, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 1841–1848.
- [42] C. O. Ania, J. Pernak, F. Stefaniak, E. Raymundo-pinero, and F. Beguin, *Carbon*, 2009, **47**, 3158–3166.
- [43] S. Talapatra, *Nat. Nanotechnol.*, 2006, **1**, 112–116.
- [44] S. Zhang and N. Pan, *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**, 1401401.
- [45] A. Noori, M. F. El-Kady, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner and M. F. Mousavi, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 1272–1341.
- [46] S. Roldan, D. Barreda, M. Granda, R. Menendez, R. Santamaria and C. Blanco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 1084–1092.
- [47] M. D. Murbach, V. W. Hu and D. T. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, **165**, 2758–2765.
- [48] B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 1539–1548.



- [49] K. Oura, V. G. Lifshits, a. A. Saranin, A. V. Zotov and M. Katayama, *Surface Science: An Introduction*, Springer 2003, ISBN 3-540-00545-5.
- [50] H. Hertz, *Ann. Phys. U. Chem.*, 1887, **31**, 421.
- [51] A. Einstein, *Ann. Phys.* 1905, **17**, 132.
- [52] K. Siegbahn, C.N. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bermark, S.E. Karlsson, *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almqvist & Wiksells, Uppsala, 1967, ISSN 0029-5000.
- [53] Q. Zhen, *Transition Metal-Based Electrocatalysts for Alkaline Water Splitting and CO<sub>2</sub> Reduction*, Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis 2019, ISSN 1651-6214.
- [54] Paul van der Heide, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley 2012, ISBN 987-1-118-06253-1.
- [55] Hofmann Siegfried, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, Springer 2013, ISBN 978-3-642-27381-0.
- [56] John F. Moulder et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc. 1995, ISBN 0-9648124-1-X.
- [57] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin and K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Elsevier Ltd. 2013, ISBN 978-0-12-598920-6.
- [58] M. Herraiz, M. Dubois, N. Batische, S. Hajjar-Garreau and L. Simon, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 4596–4606.
- [59] M. Dubois, K. Guérin, Y. Ahmad, N. Batische, M. Mar, L. Frezet, W. Hourani, J.-L. Bubendorff, J. Parmentier, S. Hajjar-Garreau and L. Simon, *Carbon*, 2014, **77**, 688–704.
- [60] W. Lai, D. Xu, X. Wang, Z. Wang, Y. Liu, X. Zhang and X. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 19442–19451.
- [61] C. Sun, Y. Feng, Y. Li, C. Qin, Q. Zhang and W. Feng, *Nanoscale*, 2014, **6**, 2634–2641.

- [62] X. Yin, Y. Feng, Q. Zhao, Y. Li, S. Li, H. Dong, W. Hu and W. Feng, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 6378–6384.
- [63] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa and P. C. Eklund, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2667–2673.
- [64] A. C. Ferrari, *Solid State Commun.*, 2007, **143**, 47–57.
- [65] R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H. M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Small*, 2010, **6**, 2877–2884.
- [66] W. Feng, P. Long, Y. Feng and Y. Li, *Adv. Sci.*, 2016, **3**, 1500413.
- [67] H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt and S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 7717–7722.
- [68] J. Wang, J. Polleux, J. Lim and B. Dunn, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 14925–14931.
- [69] S. Cho, K.-H. Shin and J. Jang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 9186–9193.
- [70] K. Xia, Z. Huang, L. Zheng, B. Han, Q. Gao, C. Zhou, H. Wang and J. Wu, *J. Power Sources*, 2017, **365**, 380–388.
- [71] Z. Chen, L. Hou, Y. Cao, Y. Tang and Y. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **435**, 937–944.
- [72] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2730–2731.
- [73] R. K. Kalluri, M. M. Biener, M. E. Suss, M. D. Merrill, M. Stadermann, J. G. Santiago, T. F. Baumann, J. Biener and A. Striolo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2309.
- [74] H. An, Y. Li, P. Long, Y. Gao, C. Qin, C. Cao, Y. Feng and W. Feng, *J. Power Sources*, 2016, **312**, 146–155.
- [75] M. Li, C. Liu, H. Cao, H. Zhao, Y. Zhang and Z. Fan, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 14844.

- [76] S. Buller, M. Thele, R. W. A. A. DeDoncker and E. Karden, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 2005, **41**, 742–747.
- [77] J. Zhang and X. S. Zhao, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 818–841.
- [78] A. Noori, M. F. El-Kady, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner and M. F. Mousavi, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 1272–1341.
- [79] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna and P. Simon, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 651–654.
- [80] B. Abdulhakeem, B. Farshad, M. Damilola, T. Fatemeh, F. Mopeli, D. Julien and M. Ncholu, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 39066.

## 10. Přílohy

### **Příloha A**

**Petr, M;** Jakubec, P; Ranc, V; Sedajova, V; Langer, R; Medved, M; Blonski, P; Kaslik, J; Kupka, V; Otyepka, M; Zboril, R, Thermally reduced fluorographenes as efficient electrode materials for Supercapacitors, *NANOSCALE*, 2019, 11, DOI: 10.1039/c9nr07255a.

### **Příloha B**

**Petr, M;** Machalova Siskova, K; Machala, L; Zboril, R, Laser-induced transformations of zero-valent iron, *NANOCON 2013, 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE*, 2014, str. 766 - 772



Cite this: DOI: 10.1039/c9nr07255a

## Thermally reduced fluorographenes as efficient electrode materials for supercapacitors†

Martin Petr,<sup>a</sup> Petr Jakubec,<sup>a\*</sup> Václav Ranc,<sup>b</sup> Veronika Šedajová,<sup>b</sup> Rostislav Langer,<sup>b</sup> Miroslav Medved,<sup>b</sup> Piotr Błoński,<sup>b</sup> Josef Kašlík,<sup>b</sup> Vojtěch Kupka,<sup>b</sup> Michal Otyepka<sup>b\*</sup> and Radek Zbořil<sup>b</sup>

There is an urgent need for a simple and up-scalable method for the preparation of supercapacitor electrode materials due to increasing global energy consumption worldwide. We have discovered that fluorographene exhibits great potential for the development of new kinds of supercapacitors aimed at practical applications. We have shown that time control of isothermal reduction of fluorographite at 450 °C under a hydrogen atmosphere led to the fine-tuning of fluorine content and electronic properties of the resulting fluorographene derivatives. Charge transfer resistances ( $R_{ct}$ ) of the thermally reduced fluorographenes (TRFGs) were decreased with respect to the pristine fluorographene; however, the  $R_{ct}$  vs. time-of-reduction plot showed a v-shaped profile. The specific capacitance vs. time-of-reduction of TRFG followed the v-shaped trend, which could be the result of the decreasing content of  $sp^3$  carbons and increasing content of structural defects. An optimized material exhibited values of specific capacitance up to 539 F  $g^{-1}$  recorded at a current density of 0.25 A  $g^{-1}$  and excellent cycling durability with 100% specific capacitance retention after 1500 cycles in a three-electrode configuration and 96.7% of specific capacitance after 30 000 cycles in a two-electrode setup.

Received 22nd August 2019,  
Accepted 17th September 2019

DOI: 10.1039/c9nr07255a

rsc.li/nanoscale

## Introduction

Considering the significant increase in world population and its reliance on energy-based devices, we assume that global energy consumption will significantly rise. It has been estimated that the demand for energy resources will have increased by 100% by the year 2050.<sup>1,2</sup> When we take into account that fossil fuel resources are strictly limited, it is understandable that research focused on sustainable energy resources coupled with suitable energy storage technologies attracts intense interest. Supercapacitors belong to the group of energy storage devices that display significant advantages such as high-power density, long cycle life, and a small size when compared to batteries or fuel cells.<sup>3</sup> They can store more energy than classical conventional capacitors while preserving

a similar cell construction. However, the energy stored in supercapacitors (SCs) is about one order of magnitude lower than that of batteries. As the energy density ( $E$ ) is related to capacitance ( $C$ ) and voltage window ( $V$ ) by the equation  $E = \frac{1}{2}CV^2$ , it can be concluded that  $E$  can be increased by increasing one or both terms.<sup>4</sup> The voltage range can be enhanced by employing organic electrolytes or ionic liquids instead of aqueous electrolytes (due to the thermodynamic stability of water beyond 1.23 V).<sup>5</sup> However, both kinds of electrolytes usually combine unfavourable properties such as low flash point, high-volatility, low electrical conductivity or low ionic conductivity at room temperature and, last but not least, toxicity and high cost. Moreover, a few ppm of water can significantly decrease the voltage window,<sup>6</sup> which imposes high demands on cell construction. The energy density also depends on the material used for the electrode. In general, all materials can be sorted into two basic groups.<sup>7</sup> The first group is represented by faradaic materials with redox active components which store charge *via* a fast and reversible faradaic reaction (pseudo-capacitive effect).<sup>8</sup> It has been reported several times before that materials such as transition metal oxides,<sup>9–12</sup> conductive polymers,<sup>13,14</sup> or their composites<sup>15</sup> rank among the typical examples. Conducting polymers possess many advantages such as low cost, high-conductivity in a doped state, and broad voltage window. However, swelling and shrinking of polymers represent a major problem leading

<sup>a</sup>Regional Centre for Advanced Technologies and Materials, Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

<sup>b</sup>Regional Centre for Advanced Technologies and Materials, Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic. E-mail: p.jakubec@upol.cz, michal.otyepka@upol.cz

† Electronic supplementary information (ESI) available: BET analysis, The plot of  $\log i$  vs.  $\log \nu$  of the FG-20H sample, HR-XPS spectra of C 1s derived from FG-12H and FG-24H samples, LED diode + life-time stability test, theoretical calculations. See DOI: 10.1039/c9nr07255a



to the mechanical degradation of materials, which results in hindering the electrochemical performance during testing.<sup>5</sup> Pseudo-capacitive materials such as MnO<sub>2</sub> enable to enhance the specific capacitance over 1000 F g<sup>-1</sup>, but they usually suffer from low electrical conductivity and compatibility with organic electrolytes.<sup>16,17</sup> Short cycling ability limited their practical application as well. The other group is electro-chemical double-layer capacitors (EDLCs) which store energy electrostatically *via* a reversible ion absorption/desorption process at the electrode/electrolyte interface. Conway reported that an optimal material for an EDLC supercapacitor must have three key parameters as follows: (1) high specific area, (2) good intra- and interparticle conductivity in porous systems, and (3) good electrolyte accessibility to the intrapore space.<sup>18</sup> Generally, carbon-based materials such as activated carbon,<sup>19–21</sup> carbon nanotubes,<sup>22,23</sup> carbon nanofibers,<sup>24,25</sup> templated porous carbons,<sup>26</sup> carbon aerogels<sup>27–31</sup> and carbide-derived carbons<sup>32–34</sup> are able to meet these requirements. However, a major part of these materials possess values of specific capacitance only in the range of 75–175 F g<sup>-1</sup>.<sup>7</sup> Graphene, a two-dimensional carbon material, exhibits prominent intrinsic chemical and physical properties such as excellent electrical and thermal conductivity, mechanical strength, and large surface area.<sup>35</sup> On the basis of these findings, it has been proposed that graphene can be used as a competitive material for SCs.<sup>36</sup> Despite the above-mentioned qualities, graphene sheets exhibit strong inertness to chemical reactions<sup>37</sup> and are prone to restacking, which reduces their usability in the field of supercapacitors.<sup>38</sup> Therefore, considerable scientific effort has been devoted to strategies to overcome these limitations. This may involve managed changes of morphology during the synthesis of graphene sheets including for instance the creation of different porous 3D structures.<sup>39–41</sup> Different ways to boost the capacitance include also the formation of various graphene composites,<sup>42</sup> doping of graphene with heteroatoms,<sup>43–45</sup> application of metal oxides<sup>11,46–48</sup> or metal-organic frameworks,<sup>49–54</sup> and functionalization of graphene sheets with different molecules through both covalent and non-covalent interactions.<sup>55–57</sup> Halogenation of graphite represents an interesting approach to create few-layer graphene-like structures with extraordinary electrochemical properties.<sup>58</sup> For instance, the intercalation of bromine, chlorine and fluorine atoms significantly improves the delamination process and endows the materials with a significantly higher surface area.<sup>59–61</sup> Beyond these benefits, it has been also reported that the doping of halogen atoms highly affects the electronic properties such as conductivity.<sup>62–65</sup> An *et al.* prepared an optimized fluorinated graphene hydrogel with capacitance values up to 227 F g<sup>-1</sup> at a current density of 1 A g<sup>-1</sup> in 6 M KOH.<sup>66</sup> Kou *et al.* synthesized a graphene based material (OMG-Cl) doped by chlorine giving the capacitance value of 250 F g<sup>-1</sup> at a current density of 0.5 A g<sup>-1</sup> in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 220 F g<sup>-1</sup> in 6 M KOH. The high capacitive performance was explained by an additional fast faradaic reaction induced from Cl-doping species.<sup>63</sup> Kakaei *et al.* reported chlorine-doped reduced graphene oxide nanosheets, which exhibited the capacitance

value of 178.4 F g<sup>-1</sup> at a current density of 1 A g<sup>-1</sup> in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>64</sup> Ye *et al.* described the fluffy reduced graphene oxide film doped with iodine with the capacitance of 238 F g<sup>-1</sup> at a current density of 0.5 A g<sup>-1</sup> in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>65</sup> Bulusheva *et al.* analyzed the structure and supercapacitor performance of graphene materials obtained from brominated and fluorinated graphites and concluded that the capacitance of a material doped with fluorine increased up to 158 F g<sup>-1</sup> at a scan rate of 2 mV s<sup>-1</sup> (in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).<sup>67</sup>

Herein, we report a simple and up-scalable method for the preparation of partially fluorinated graphene derivatives based on thermal reduction of a fully fluorinated sample employing a reducing hydrogen gas. We have shown that the capacitance is influenced by the number of fluorine atoms as well as the hydrogenation process. An optimized material exhibits values of specific capacitance up to 539 F g<sup>-1</sup> recorded at a current density of 0.25 A g<sup>-1</sup>. This capacitor system can be cycled reversibly in the voltage range of 0.1–0.6 V and exhibits excellent cycling durability, with 100% specific capacitance retention after 1500 cycles in a three-electrode configuration and 96.7% specific capacitance after 30 000 cycles in a two-electrode setup. Moreover, the evolution of structural changes and related electronic properties is explained in detail using both experimental and theoretical approaches. The environmentally friendly nature of our derivatives (one-step synthesis without any presence of heavy metals, neutral character of the electrolyte) holds great potential in developing new kinds of supercapacitors for practical applications.

## Experimental

### Microscopy techniques

A Hitachi SU6600 scanning electron microscope (SEM) equipped with a field emission gun (FEG) and transmission electron microscope JEOL JEM 2100 operating at 200 kV (TEM) were used for morphology investigation. High-resolution TEM images including STEM-HAADF (high-angle annular dark-field imaging) analyses for elemental mapping of the products were performed with an FEI Titan HRTEM (high-resolution TEM) microscope operating at 200 kV. For these analyses, a droplet of the dispersion of the material in DMF at a concentration of ~0.1 mg mL<sup>-1</sup> was deposited onto a carbon-coated copper grid and dried. AFM images were obtained using the NTegra Spectra instrument (NT-MDT, Russia) in the tapping mode using NSG30 probes. In total, 5 μL of the ethanolic dispersion (*c* = 1 mg L<sup>-1</sup>) of the analyzed nanomaterial was deposited on a SiO<sub>2</sub> wafer and left to dry for 30 minutes. The sample was measured immediately after that.

### Raman

Raman data were measured on a DXR Raman spectrometer (Thermo Scientific, USA) with a laser operating at 633 nm. The sample (0.1 mg) was deposited on a silicon wafer (1 × 1 cm) and an excitation laser was focused on its surface. The laser power on the sample was set to 2 mW, and the exposition time



was 3 s. Each measured Raman spectrum was an average of 512 experimental microscans. Raman spectra were processed using control software (Omnic, version 8, Thermo Scientific, USA).

### XPS

The XPS measurements were carried out with the PHI 5000 VersaProbe II XPS system (Physical Electronics) with a monochromatic Al-K $\alpha$  source (15 kV, 50 W) and photon energy of 1486.7 eV. All spectra were recorded in a vacuum of  $1.2 \times 10^{-7}$  Pa at a room temperature of 20 °C. The analyzed area of the sample was a spot of 200  $\mu\text{m}$  in diameter. The survey spectra were recorded at a pass energy of 187.850 eV with an electron-volt step of 0.8 eV; the high-resolution spectra were recorded at a pass energy of 23.500 eV with an electron-volt step of 0.2 eV. Dual beam charge compensation was used for all measurements. The spectra were evaluated with the MultiPak (Ulvac - PHI, Inc.) software. All binding energy (BE) values were referenced to the carbon peak C 1s at 284.80 eV.

### BET

The surface area and pore size analysis of GF powders was performed by means of N $_2$  adsorption/desorption measurements at 77 K on a volumetric gas adsorption analyzer (3Flex, Micromeritics, USA) up to 0.965  $P/P_0$ . Prior to the analysis, the samples were degassed under high vacuum ( $10^{-4}$  Pa) at 130 °C for 12 hours while high purity (99.999%) N $_2$  and He gases were used for the measurements. The Brunauer–Emmett–Teller area (BET) was determined with respect to Rouquerol criteria for BET determination<sup>68</sup> assuming a molecular cross-sectional area of 16.2 Å $^2$  for N $_2$  (77 K). Pore size distribution was analyzed by the N $_2$ -DFT slit pore kernel.

### Electrochemical methods

The electrochemical analyzer PGSTAT 128N (Eco-Chemie, The Netherlands) using software package NOVA 1.11.2 was used for performing electrochemical experiments including cyclic voltammetry, galvanostatic charge–discharge characteristics, and electrochemical impedance spectroscopy. A three-electrode system was used as a proof-of-concept in order to collect all information about the electrochemical performance of the fluorographene samples. Following this set-up, a glassy carbon electrode (GCE) was used as a working electrode, a platinum electrode served as the counter electrode, and a Ag/AgCl electrode was used as the reference electrode, respectively. The GCE electrodes were modified with the samples applying a drop-coating technique as follows: a 10  $\mu\text{L}$  drop of a powder suspension (0.2 g L $^{-1}$ ) was coated onto the surface of the GCE electrode and allowed to dry at ambient temperature to form a thin film. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed by applying an AC voltage with a 5 mV amplitude over a frequency range 0.1 Hz to 10 kHz at the open circuit potential (OCP). All the obtained data were fitted using a modified Randles circuit. Sodium sulphate (Na $_2$ SO $_4$ ;  $c = 1$  mol L $^{-1}$ ) was used as the electrolyte in all experiments. The gravimetric capacitance for the three-electrode

system was calculated both from cyclic voltammograms and galvanostatic charge/discharge curves as follows:

$$C_m = \frac{\int_{V_i}^{V_f} i dV}{\nu \times \Delta V \times m}$$

$$C_m = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V}$$

where  $C_m$  is the gravimetric capacitance of the electrode (F g $^{-1}$ ),  $\int i dV$  is the voltammetric charge obtained by the integration of the area under the reverse peak of the cyclic voltammogram,  $\nu$  is the scan rate (V s $^{-1}$ ),  $\Delta V$  is the potential window,  $m$  is the mass of the material deposited on the working electrode,  $I$  is the discharge current (A), and  $t$  is the discharge time (s).

A symmetrical supercapacitor device (EL-CELL, GmbH, Germany) was used to test the cycling stability of the FG-20H sample. Briefly, an active material without any additives (for instance binders, carbon black *etc.*) was dispersed in ultrapure water ( $\approx 4$  mg ml $^{-1}$ ) and sonicated for 1 hour. Then, 400  $\mu\text{L}$  of dispersion was drop-coated on the surface of the gold disc electrode and dried under an *infra* lamp to achieve a mass loading of at least 2 mg cm $^{-2}$ . For the assembly of the supercapacitor device, two gold disc electrodes with the same loading of the active material were placed in a plastic sleeve (EL-Cell sleeves with the Whatman® glass microfiber membrane). The separator membrane was soaked with 100  $\mu\text{L}$  of the electrolyte. Stainless steel plungers were used to press the electrodes and the whole device was tightened and connected.

### Computational methods

The first-principles calculations were performed by applying the spin-polarized density functional theory (SDFT) with the Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE)<sup>69</sup> exchange and correlation functional and projected augmented wave potentials (PAW), as implemented in the Vienna *ab initio* simulation package (VASP).<sup>70–73</sup> The wave functions were expanded in the plane-wave basis set with a minimum cutoff of 400 eV. The Brillouin zone integrations were performed with  $6 \times 6 \times 1$  (structure and cell optimization)  $\Gamma$ -centered Monkhorst–Pack  $k$ -point mesh<sup>74</sup> per conventional  $3 \times 3$  triclinic cell containing 18 carbon atoms, with the larger  $6 \times 6$  triclinic cell containing 72 carbon atoms and the orthorhombic cell containing 48 ad-atoms. All optimized structures were converged to forces of less than  $10^{-2}$  eV Å $^{-1}$ , with a criterion  $10^{-6}$  eV for each SCF cycle.

The thermodynamic stability of graphene-based structures expressed as the averaged binding energy was calculated as:

$$E^b = \frac{1}{z} (E_{\text{CX}} - E_{\text{C}} - zE_{\text{X}})$$

where  $E_{\text{CX}}$  is the energy of the optimized functionalized graphene model,  $E_{\text{C}}$  is the energy of optimized graphene,  $E_{\text{X}}$  is the energy of single fluorine or hydrogen ad-atoms, and  $z$  is the number of fluorine or hydrogen ad-atoms.

To evaluate the possibility of the formation of a specific arrangement on graphene, we calculated the Boltzmann



probability at 450 K of fifteen lowest-in-energy structures as follows:

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i^T}{k_B T}}}{Q}$$

where the partition function  $Q$  is expressed as:

$$Q = \sum_j e^{-\frac{E_j^T}{k_B T}}$$

where  $p_i$  is the probability of the  $i$ -th configuration,  $E_i^T$  is its total energy per computational cell (the summation runs over all considered configurations),  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the thermodynamic temperature.

## Reagents

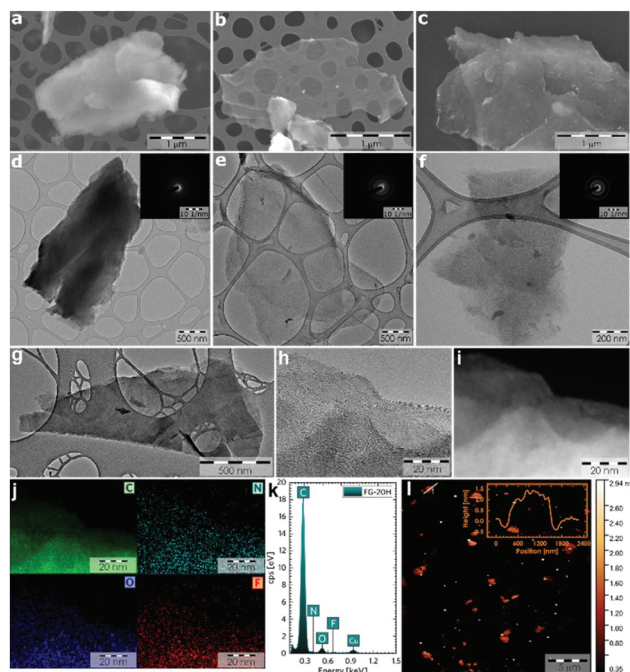
Fluorinated graphite polymer (>61 wt% F) and sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 99% purity) were purchased from Sigma-Aldrich (Czech Republic). Milli-Q Water (MQ water, 18.3 M $\Omega$ , Millipore Corp., Milford, MA, USA) was used for the preparation of all electrolyte solutions.

## Synthesis of fluorographene derivatives

Defluorination was performed by isothermal annealing of approximately 25 mg of the precursor (fluorinated graphite polymer (>61 wt% F)) at a temperature of 450 °C (heating ramp 15 °C min<sup>-1</sup>) under continuous flushing of the reaction chamber XRK 900 mounted to an X-ray diffractometer  $\dot{\lambda}$ Pert PRO MPD with pure hydrogen gas (6.0) with flow rate 40 mL min<sup>-1</sup> and relative overpressure 1 bar for a time period ranging from 12 to 24 hours. The temperature of 450 °C was selected as the most suitable temperature for the continuous defluorination process.

## Results and discussion

Complex characterization of the prepared samples was performed in order to understand the electrochemical properties of fluorographene derivatives in detail. The morphology of the precursor and the samples labelled as FG-20H and FG-20Ham was evaluated by both SEM and TEM. The SEM image of the precursor (Fig. 1a) shows a typical graphite-like structure as expected. On the other hand the material thermally treated under a hydrogen atmosphere for 20 hours (FG-20H sample) consisted of thin and almost transparent flakes with a lateral size up to 2  $\mu\text{m}$  as shown in Fig. 1b. Interestingly, a similar few-layer structure was also observed for the sample collected after the cycling stability measurement (Fig. 1c; FG-20Ham). The TEM images perfectly reflect the results obtained by the SEM measurement. The selected area electron diffraction (SAED) patterns confirmed the amorphous nature of all samples. Moreover, the occurrence of the same sharp rings for both FG-20H and FG-20Ham samples confirms the fact that the sample does not undergo any significant changes during the stability measurement (insets of Fig. 1e and f). High-



**Fig. 1** (a–c) SEM and (d–f) TEM images of the FG sample, FG-20H and FG-20Ham samples (FG-20Ham: sample collected after the cycling stability measurement; inset: SAED patterns of the abovementioned samples). (g, h) HRTEM micrographs of the FG-20H sample. (i) Darkfield HRTEM image used for EDS chemical mapping. (j) EDS chemical mapping of carbon, nitrogen, oxygen, and fluorine; (k) EDAX spectrum of the FG-20H sample. (l) AFM image of the FG-20H sample; inset: height profile of the FG-20H sample. All scale-bars were unified from a graphical point-of-view in order to provide better visibility.

resolution TEM (HRTEM) confirmed a thin layer structure of the FG-20H sample with the same size as previously described by SEM imaging (Fig. 1g–i). Moreover, EDS elemental mapping revealed that the elements such as oxygen, nitrogen, carbon, and fluorine were homogeneously distributed over the surface (Fig. 1j). It is worth noting that the presence of hydrogen adatoms cannot be excluded because of the reducing reaction conditions. The EDAX spectrum of the FG-20H sample is shown in Fig. 1k. All the obtained microscopy data suggested that the thickness of the FG-20 sample was in units of nm. The AFM image (Fig. 1l) and the corresponding height-profile (inset of Fig. 1l) scan showed that the thickness of the flakes ranged from 1.0 to 1.9 nm, indicating only few-layer structures.

While microscopy techniques can be regarded as very local evaluation methods, Raman scattering can be used to estimate an average number of layers in graphene-based materials as well as the number and origin of defects.<sup>75,76</sup> The D peak is related to the presence of atomic scale defects including the  $\text{sp}^3$  carbon atoms; the G peak is connected to the first order scattering of the stretching vibration mode  $E_{2g}$ , which is typical of the  $\text{sp}^2$  carbon domains.<sup>77</sup> The ratio of D to G bands ( $I_D/I_G$ ) can serve as a tool for the characterization of defects in graphene-based materials.<sup>78</sup> While the FG-12H sample exhibits a  $I_D/I_G$  ratio of 1.14, the FG-20H sample gives the  $I_D/I_G$  value of





0.87, indicating an increased content of  $sp^2$  hybridized carbon atoms (Fig. 2a and b). Conversely, the FG-24H sample exhibits the ratio of  $I_D/I_G$  around 1.05, indicating an increasing number of atomic scale defects accompanied by the disruption of  $\pi$ -conjugated domains (Fig. 2c). A small upshift of the D band from  $1363\text{ cm}^{-1}$  to  $1332\text{ cm}^{-1}$  for FG-20H can be ascribed to the rearrangement or cleavage of C-ad-atom bonds. The non-monotonous evolution of the  $I_D/I_G$  ratio indicates the complexity of structural changes in the material that is also reflected in the time of reaction of its electrochemical properties (*vide infra*).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted to provide a better insight into the composition of the TRFG samples. Table 1 shows that the content of fluorine drops significantly during the first 12 hours of the isothermal reduction. Then, roughly reaching constant values of 0.9% between 14 and 18 hours. It decreases again to 0.5% after 24 hours of reduction. Conversely, the relative content of carbon atoms exhibits an increasing trend. This phenomenon can be related to the rearrangement or cleavage of C-ad-atom bonds during the thermal decomposition of the FG samples. A similar trend was observed for the FG samples prepared at different temperatures<sup>79,80</sup> and also for the FG samples pre-

pared at a constant temperature but different pressures, as reported previously.<sup>81</sup>

Fig. 3a shows a survey spectrum of the FG-20H sample and its elemental composition (inset of Fig. 3a). The presence of the N 1s peak in the spectrum may be attributed to the presence of dimethylformamide, which was used as a solvent. The C 1s spectra were further fitted using a Gaussian function with a Shirley background correction. The deconvoluted C 1s XPS spectra of the FG-20H sample (Fig. 3b) show seven symmetric component peaks, corresponding to carbon atoms in different functional groups. The two first peaks located at 284.63 eV and 284.94 eV can be assigned to the  $sp^2$  C=C bond and  $sp^3$  C-C bond, respectively. It is possible to recognize that the peak intensity of the C=C bond in  $sp^2$  hybridization is higher with respect to the peak intensity of the C=C bond in  $sp^3$  hybridization. These findings along with the C 1s HR-XPS spectra for the FG-12H and the FG-24H samples (see Fig. S3†) are fully in line with the time evolution of the  $I_D/I_G$  ratio in Raman spectra. The peaks located at 286.01, 287.35, 290.36, and 291.74 eV were ascribed to C-C-F/C-O, C=O, C-F, and C-F<sub>2</sub> covalent bonds, respectively. The peak placed at 288.44 eV in the C 1s spectrum reflects partial transformation of the covalent C-F bond to the corresponding semi-ionic C-F bond.<sup>82</sup> This phenomenon can be related to the shift in the electron cloud of the covalent C-F bonds induced by the formation of H-bonds.<sup>83</sup> The BET measurement was used to evaluate the specific surface area (SSA) of different TRFG samples. Fig. S1a† depicts the N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms recorded at 77 K as well as the density functional theory (DFT) calculations of the pore size distribution of the TRFG samples. According to IUPAC conventions, the shape of all isotherms can be assigned to the combination of type I and IV, which is typical of microporous and mesoporous structures, respectively. The presence of a narrow hysteresis loop indicates an open porous structure, where there is no significant delay in the capillary evaporation of nitrogen. The FG-12H sample exhibits a SSA of  $308\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , while the FG-20H and FG-24H samples show a similar SSA of  $335\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . A small increase in the BET surface area (at around 8%) can be related to the thermal decomposition of the samples prepared with a longer period of synthesis. The hierarchical pore distribution of all FG samples (Fig. S1b†) indicates the presence of micropores with the size of <1 nm and mesopores with the size ranging from 2 to 10 nm. While the content of the larger pores does not change significantly, the micropores become notably more abundant at the final phase of the reaction (24H), suggesting that the material undergoes severe structural changes such as the release of fragments and formation of vacancies.

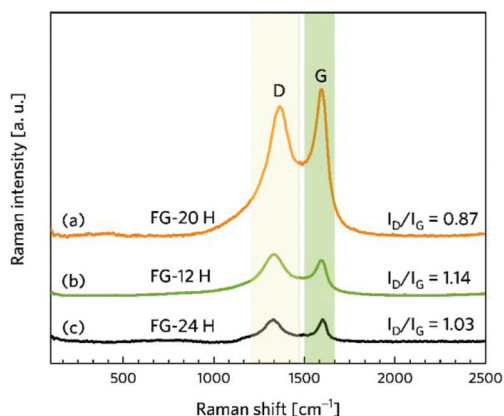


Fig. 2 Raman spectra of (a) FG-20H, (b) FG-12H, (c) and FG-24H samples and the corresponding intensity ratios  $I_D/I_G$ .

Table 1 Elemental composition of FG samples derived from XPS analyses

Time of synthesis (hours)	C 1s (atomic %)	O 1s	F 1s
Precursor	45.78	0.21	54.01
FG-2H	74.84	2.23	22.94
FG-12H	95.01	3.62	1.37
FG-14H	95.29	3.85	0.86
FG-16H	95.62	3.51	0.87
FG-18H	95.75	3.38	0.87
FG-20H	95.83	3.34	0.83
FG-22H	95.92	3.35	0.73
FG-24H	96.00	3.48	0.52

### Electrochemical performance of fluorographene derivatives

For testing the electrochemical performance of fluorographene derivatives at the electrode|electrolyte interface, both potential and current should be monitored. Hence, a three-electrode system using a reference electrode was selected as a more suitable system compared to the 2-electrode cell. An aqueous solution of 1 M sodium sulphate was used as an electrolyte. We



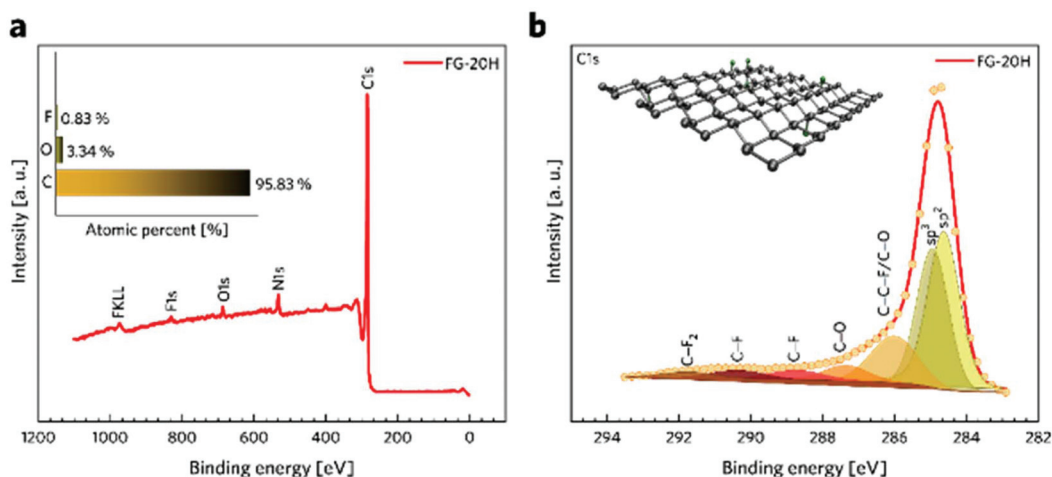


Fig. 3 (a) XPS survey and elemental analysis (inset) of the FG-20H sample. (b) HR-XPS spectra of C 1s from the FG-20H sample.

chose this neutral electrolyte because of its easy application involving work under open-air conditions, non-corrosive character, and environmentally friendly as well as relatively easily explainable charge-storage mechanism. Fig. 4a displays a scheme of fluorographene synthesis in a hydrogen-reducing atmosphere at a constant temperature of 450 °C. Fig. 4b shows a voltammetric response of the TRFG samples within the potential range of 0.1 to 0.6 V (scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>). The potential window between 0.1 and 0.6 V was selected as a stable region where no faradaic reaction occurred and where the contribution from the evolution of oxygen was negligible. As it is clearly evident, the process of defluorination signifi-

cantly enhances the current response (capacitance) of the TRFG derivatives as the time changes. We have observed that the maximum capacitance can be reached within 20 hours. After that, the electrochemical performance drops down to an almost constant value (Fig. 4c). We have also found that the shapes of all CV curves were approximately rectangular and exhibited a good symmetry, even at a high scan rate, which proves the excellent capacitive behaviour and rate performance, as shown in Fig. 4d. It is worth noting that the fully fluorinated graphene with one fluorine atom per carbon acts as a high-quality insulating material with a resistance higher than 10<sup>12</sup> Ω.<sup>84</sup> Partially fluorinated systems behave like semi-

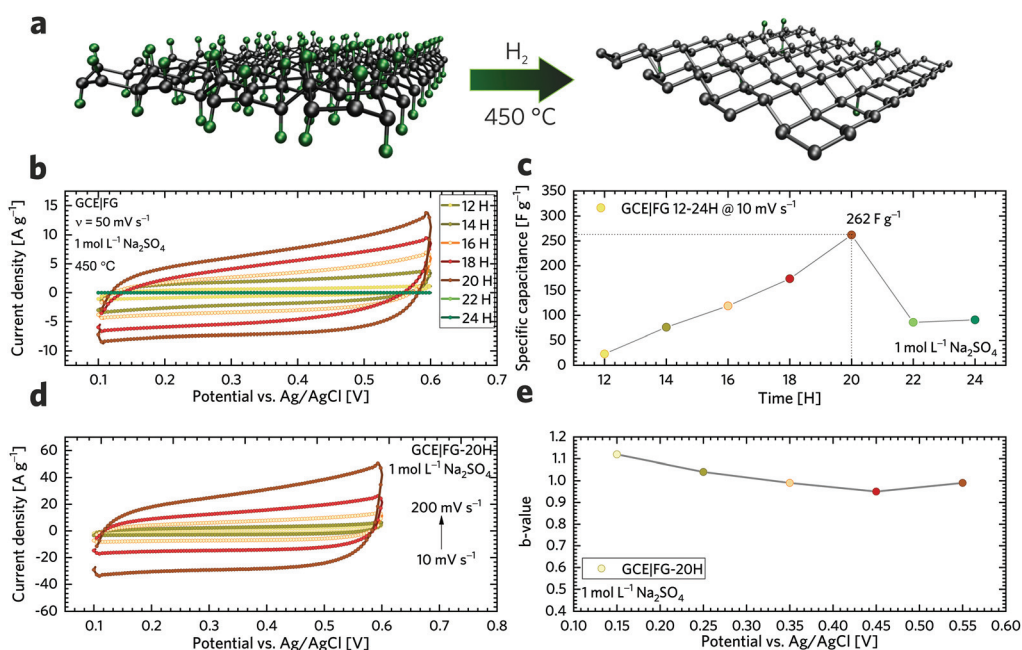


Fig. 4 (a) Scheme of fluorographene synthesis. (b) CVs of GCEs modified with fluorographene samples recorded at a constant scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>. (c) Change of specific capacitance of FG samples with increasing time of synthesis. (d) CVs for the GCE modified with GF-20 H at different potential scan rates ranging from 10 to 200 mV s<sup>-1</sup>. (e) Variation of the b-value with the potential for the FG-20H sample.



conductors, whose bandgaps are highly dependent on the extent of fluorination.<sup>85</sup> Therefore, a decreasing capacitive performance after 20 hours of synthesis can be explained in terms of elemental composition as well as defect changes. When the FG sample undergoes thermal treatment at 450 °C in a reduction atmosphere of hydrogen gas, the ratio of F/C changes from 1.44 to 0.54, as it is evident from the XPS analysis. Once the amount of fluorine atoms decreases, the resistivity decreases as well, to the point (20 hours of the synthesis) when another defluorination process has no significant effect on lowering the resistivity. A further increase in the resistivity could be related to the increasing C—C vs. C—F ratio, which changes the type of defect responsible for the conductivity. Data describing the resistivity are further discussed in the section of impedance spectroscopy. While single-layer graphene exhibits an enhanced electron transfer because of its sp<sup>2</sup> hybridized carbon atoms forming a  $\pi$ -conjugated system, fluorographene loses the conductivity with every carbon atom in sp<sup>3</sup> hybridization. It can be hypothesized that the contents of fluorine atoms as well as the number and type of defect play an important role in fluorographene chemistry. In order to understand the charge storage mechanism in detail, the electrode kinetic was studied. The total amount of charge stored in the electrode material is given by the combination of capacitive and intercalation effects. Apart from this, the capacitive process is composed of two different mechanisms: redox reaction and electric double-layer formation between the electrode/electrolyte interface (ion adsorption/desorption). According to the power law, the dependence of the scan rate on the current can be expressed by the following equation:

$$i = a\nu^b$$

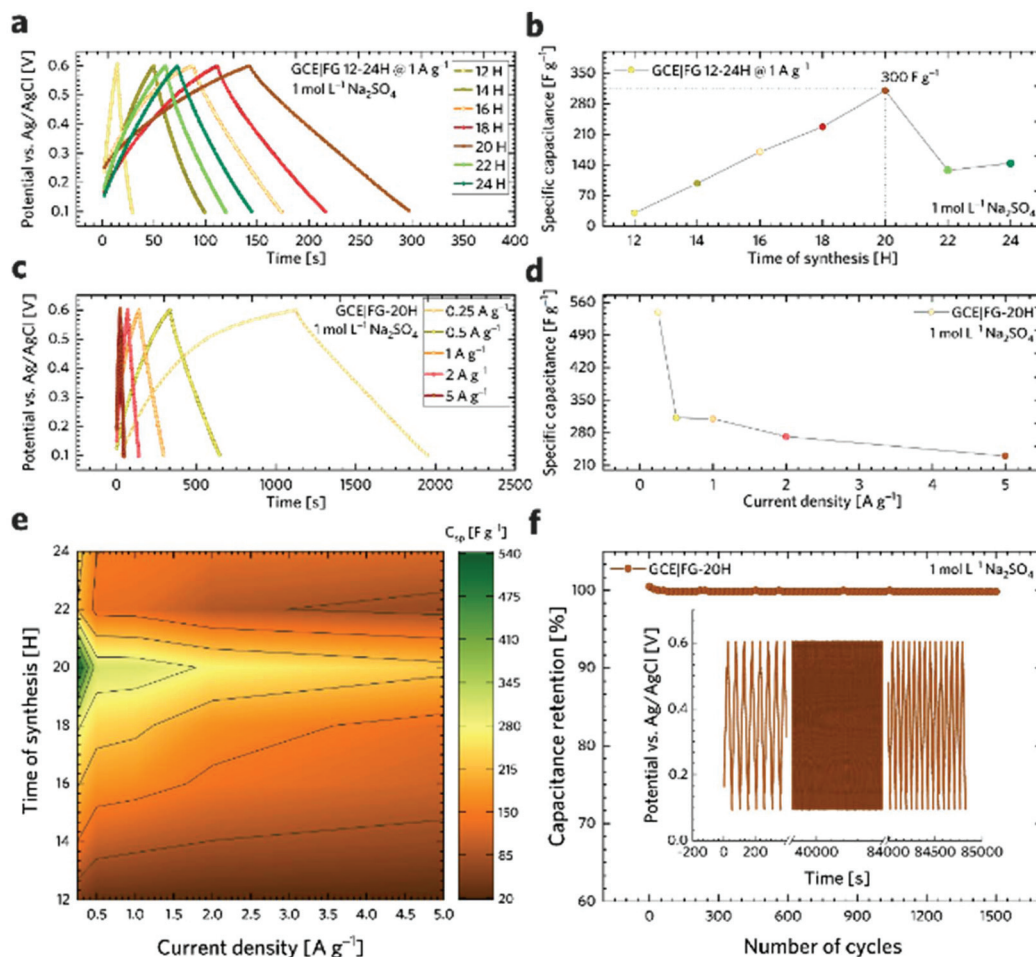
where  $a$  and  $b$  are the adjustable parameters and  $\nu$  is the scan rate (V s<sup>-1</sup>).<sup>86</sup> When  $\log i$  is plotted against  $\log \nu$  at a fixed potential, the value of  $b$  can be obtained from the slope of a linear fit. In general, the  $b$ -factor has two states like  $b = 0.5$  referring to the diffusion-controlled intercalation process of ions into the electrode material (when the system satisfies Cottrell's equation, then:  $i = a\nu^{3/2}$ ) or  $b = 1$  for surface capacitive contribution or non-diffusive processes ( $i = a\nu$ ).<sup>87</sup> Fig. S2† represents plot  $\log i$  vs.  $\log \nu$  at different potentials, and Fig. 4e shows that the obtained  $b$ -factor is close to 1 at particular potentials. This evidences that the capacitive contribution prevails throughout the intercalation process.

The capacitive performance was further investigated using a galvanostatic charge/discharge (GCD) technique, as shown in Fig. 5a. It is worth noting that GCD can illustrate either EDLC or pseudo-capacitive behaviour as well as the internal resistance of the tested materials. Its application has then paramount importance for the testing of supercapacitors. As can be seen, the GCD profiles of the FG samples exhibit an almost symmetrical charge–discharge shape without obvious redox waves, indicating good capacitive performance. Linear GCD profiles also confirm that the TRFG samples could be regarded as EDLC. Fig. 5b displays the trend of specific capacitance

( $C_{sp}$ ) evolution in time for the synthesis of the TRFG samples (the data were recorded at a constant current density of 1 A g<sup>-1</sup>). Evidently, the maximum of specific capacity was reached after 20 hours of synthesis, giving the value of  $C_{sp}$  300 F g<sup>-1</sup>. Then, the  $C_{sp}$  dropped down up to 150 F g<sup>-1</sup>. This trend reflects the results obtained by means of cyclic voltammetry and could be attributed to the variation of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> carbon, as described previously. Subsequently, the sample labelled FG-20H was selected as the best candidate for further evaluation. Fig. 5c demonstrates the GCD curves of GCEs modified with the FG-20H sample recorded at different current densities ranging from 0.25 A g<sup>-1</sup> to 5 A g<sup>-1</sup>. As is evident, all spectra remain almost symmetrical even at low current densities, implying a good capacitive behaviour. Fig. 5d shows the corresponding trend of  $C_{sp}$  evolution in time for the sample labelled FG-20H. It is obvious that the maximum of  $C_{sp}$  (539 F g<sup>-1</sup>) was reached at the current density of 0.25 A g<sup>-1</sup>. Such a value is higher than those previously reported for other carbon-based electrode materials measured under the same conditions.<sup>88–90</sup> Subsequently, it is possible to recognize a typical decrease in capacitance, giving the value of  $C_{sp}$  230 F g<sup>-1</sup> at 5 A g<sup>-1</sup>. Fig. 5e depicts a contour plot as a function of  $C_{sp}$  (F g<sup>-1</sup>) for all the synthesized samples at current densities ranging from 0.25 to 5 A g<sup>-1</sup>. The maximum of  $C_{sp}$  perfectly reflects all the results mentioned above. The life-time (cycling stability) of the FG-20H sample was also evaluated, as depicted in Fig. 5f. We found that  $C_{sp}$  remains perfectly stable for 1500 cycles in a three electrode setup, indicating that the FG-20H sample can be used as a suitable candidate for supercapacitor fabrication. We have also employed a two-electrode cell in order to prove the statement about the practical applicability of the FG-20H sample. Fig. S4a† shows that the tested sample was stable for 30 000 charging/discharging cycles with a capacitance retention of 96.7%. As shown in Fig. S4b–d,† two cells connected in series were also able to continuously power a red LED diode without obvious fading.

In order to gain a better insight into the electrochemical performance of fluorographene derivatives, we used the method of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The recorded spectra in the form of Nyquist plots (Fig. 6a) were analyzed using an equivalent circuit, as shown in Fig. 6b. As can be seen, in a high-frequency region ( $f < 1.2$  kHz), none of the spectra exhibit a semicircle responsible for the charge-transfer resistance,  $R_{ct}$ , indicating the good conductivity of the tested samples. It is well known that a microporous structure enables a fast ion exchange which can cause a decrease in  $R_{ct}$ .<sup>91,92</sup> Furthermore, the presence of the semi-ionic C–F bond can also positively influence the electronic conductivity, as previously published.<sup>66</sup> Apart from this, the presence of the semicircle is also connected with the faradaic reaction taking place at the electrode|electrolyte interface. On the basis of this evidence, we can conclude that all the tested materials can be considered EDLC supercapacitors. Furthermore, all the impedance spectra reveal a vertical line in the low-frequency region, which signifies a good diffusive behaviour of the electrolyte ions in the system. The slope of the  $\sim 45^\circ$  line (medium fre-





**Fig. 5** (a) Galvanostatic charge–discharge (GCD) profiles of GCEs modified with fluorographene samples prepared at a constant temperature of 450 °C at different times. (b) The trend of specific capacitance evolution in time during the FG sample synthesis. (c) The GCD curves of the FG-20H sample at different current densities ranging from 0.25 to 5 A g<sup>-1</sup>, (d) the change of specific capacitance of the FG-20H sample with increasing current density, (e) the contour plot of specific capacitance evolution in time of the FG sample recorded at different current densities. (f) Cycling stability of the FG-20H sample. All measurements were performed in 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous electrolyte.

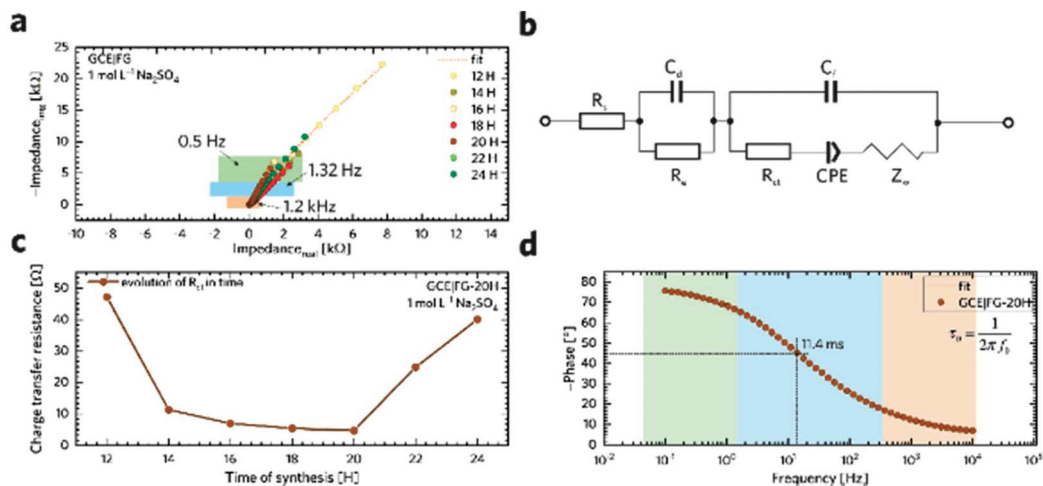
quency region;  $f < 1.32$  Hz) describes the diffusion of ions from the electrolyte into the electrode interface, corresponding to the Warburg impedance.<sup>93,94</sup> An almost linear vertical line in the Nyquist plot (low-frequency region,  $f < 0.5$  Hz) indicates a good capacitive behaviour. Since the vertical line of the sample FG-20H is more parallel to the y-axis, it can be concluded that the capacitance of this sample should be higher with respect to the others. The fitted data exhibit  $R_{ct}$  values with a decreasing trend ranging from 47.1 Ω (FG-12H) to 4.7 Ω (FG-20H), indicating an enhanced electron transfer. Furthermore, it is possible to observe an increase in the charge-transfer resistivity for the materials labelled FG-22H (24.9 Ω) and FG-24H (40.1 Ω), as shown in Fig. 6c. The trend of increasing resistivity could be related to the increase in the carbon atom content during the thermal decomposition of the fluorographene samples, which changes the type of defect responsible for the conductivity, as mentioned previously in a discussion concerning Raman spectroscopy. We also employed the Bode analysis in order to extract more details from the

impedance spectra of the FG-20H sample. As can be seen in Fig. 6d, the phase angle is close to the zero at high frequencies (orange region), indicating mostly resistive properties. When the frequency decreases, the phase angle reflects a more capacitive behaviour (blue region; phase angle  $-45^\circ$ ) until reaching fully capacitive response in the mHz region (green region, phase angle  $-76^\circ$ ). It is worth noting that this value is close to  $-90^\circ$ , which is typical of an ideal capacitor.<sup>95</sup> The frequency at  $-45^\circ$  should be also regarded as a point where the resistive and capacitive contribution is equal. The time constant (taken at the  $-45^\circ$  phase angle) is the time necessary for discharging the tested material with an efficiency of 63%, and can be expressed as follows:<sup>96</sup>

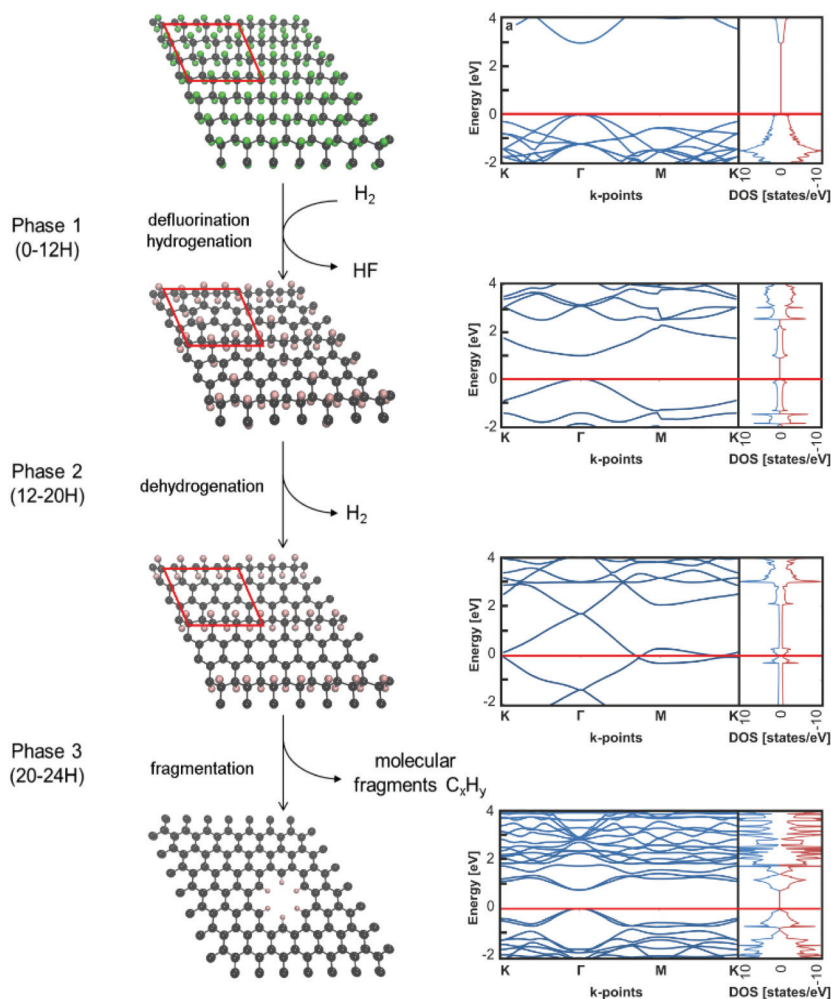
$$\tau_0 = \frac{1}{2\pi f_0}$$

Using this formula, the time constant was calculated to be 11.4 ms. This value is very promising compared to previously





**Fig. 6** (a) Nyquist plots of GCEs modified with fluorographene samples prepared at a constant temperature of 450 °C for different times recorded in a frequency range from 0.01 Hz to 10 kHz at an open circuit potential (OCP) with 5 mV amplitude. (b) Modified Randles circuit used for data fitting. (c) The trend of  $R_{ct}$  change in time during the FG sample synthesis. (d) Bode representation of the FG-20H sample. All measurements were performed in 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aqueous electrolyte.



**Scheme 1** Proposed mechanism of defluorination of the fluorographene sample under a reducing hydrogen atmosphere. The Fermi level in the band structure and DOS (states per eV per computational cell) is set to zero.



published results for carbon derivatives such as carbon onions.<sup>97,98</sup> These results strongly suggest that fluorographene holds great potential as a material for supercapacitors.

### Computational insights into the reaction mechanism and structure–property relationships

To rationalize experimental observations occurring during the reaction, the following mechanism can be proposed (Scheme 1). In the first phase (0–12H), defluorination under the hydrogen atmosphere is accompanied by the binding of the atomic hydrogen (produced by a side reaction of released fluorine atoms with hydrogen molecules) to the lattice. The presence of hydrogen ad-atoms is in line with a relatively high proportion of  $sp^3$  carbon atoms in the FG-12H sample. During the second phase (12–20H), the material is stabilized by a thermodynamically favourable release of hydrogen, which increases the number of  $sp^2$  carbon atoms on the lattice. Fig. S5–S7† show that this process leads to the decrease in the band gaps in agreement with the increase of the specific capacitance and decrease of the charge transfer resistance. The final phase (20–24H) is apparently connected with the disruption of the material by releasing hydrogenated/fluorinated molecular fragments reflected in the increased porosity of the material. Feasibility of the fragmentation in the final phase is demonstrated by negative reaction energies for the release of  $C_6H_6$  and  $C_6H_{12}$  fragments (Fig. S8†). The evolution of electrochemical properties might also be related to a decrease in the fluorine concentration during the second and third phase of the reaction (Table 1). To address this issue, we analyzed the band structure of various heavily defluorinated structures (see the ESI†). We found that the migration of F ad-atoms over the lattice was feasible (the energy barrier is *ca.* 0.87–1.05 eV) and the topology of ad-atoms can indeed significantly affect the band structure of the material (Fig. S9 and S10†). However, this mechanism on its own does not satisfactorily explain the relatively high ratio of  $sp^3/sp^2$  carbon atoms in heavily defluorinated samples and its variations in the second phase of the reaction. To sum up, although the changes in the content and topology of F ad-atoms can contribute to altering the electric behavior of the samples, our calculations strongly support the above-described mechanism as the main reaction pathway, which is consistent with the experimental observations.

## Conclusions

In summary, a new way of synthesis of fluorographene derivatives was developed employing a method of thermal decomposition of a fully fluorinated sample in the presence of a reducing hydrogen atmosphere. Our results demonstrate that the number of fluorine atoms attached to the surface of graphene can be easily controlled by changing time at a constant temperature of 450 °C. We have shown that the capacitance is influenced by both the number of fluorine atoms and the hydrogenation process. An optimized material exhibits values of specific capacitance up to 539 F  $g^{-1}$  recorded at a current

density of 0.25 A  $g^{-1}$ . The optimized material can be cycled reversibly in the voltage range of 0.1–0.6 V and exhibits excellent cycling durability, with 100% specific capacitance retention after 1500 cycles in a three-electrode configuration and 96.7% specific capacitance after 30 000 cycles in a two-electrode setup. Moreover, a mechanism for charge storage was explained in detail using both experimental and theoretical approaches. The environmentally friendly nature of our derivatives (one-step synthesis without any presence of heavy metals, neutral character of the electrolyte) holds great potential in developing new kinds of supercapacitors for practical applications.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the support by the Operational Programme Research, Development and Education - European Regional Development Fund, project no. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000754 and CZ.02.1.01/0.0/0.0/15\_003/0000416 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic. The authors also gratefully acknowledge the financial support from an ERC Consolidator Grant (H2020) No. 683024 and the student project IGA\_PrF\_2019\_031. We thank Ondřej Tomanec, Jana Stráská and Dr Eirini Ioannou, for HRTEM, TEM + SAED and SEM measurements.

## References

- 1 N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 15729–15735.
- 2 L. Dai, D. W. Chang, J.-B. Baek and W. Lu, *Small*, 2012, **8**, 1130–1166.
- 3 A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon and W. Van Schalkwijk, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 366–377.
- 4 J. Zhang, J. Jiang, H. Li and X. S. Zhao, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4009.
- 5 F. Béguin, V. Presser, A. Balducci and E. Frackowiak, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 2219–2251.
- 6 G. Wang, L. Zhang and J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 797–828.
- 7 G. Yu, X. Xie, L. Pan, Z. Bao and Y. Cui, *Nano Energy*, 2013, **2**, 213–234.
- 8 P. J. Hall, M. Mirzaei, S. I. Fletcher, F. B. Sillars, A. J. R. Rennie, G. O. Shitta-Bey, G. Wilson, A. Cruden and R. Carter, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1238.
- 9 X. Lang, A. Hirata, T. Fujita and M. Chen, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 232–236.
- 10 M. Zhi, C. Xiang, J. Li, M. Li and N. Wu, *Nanoscale*, 2013, **5**, 72–88.



- 11 V. Augustyn, P. Simon and B. Dunn, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 1597.
- 12 E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota and F. Béguin, *J. Power Sources*, 2006, **153**, 413–418.
- 13 Z. Song and H. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2280.
- 14 G. A. Snook, P. Kao and A. S. Best, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 1–12.
- 15 J. Jiang, Y. Li, J. Liu, X. Huang, C. Yuan and X. W. D. Lou, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 5166–5180.
- 16 M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 3184–3190.
- 17 D. Kong, J. Luo, Y. Wang, W. Ren, T. Yu, Y. Luo, Y. Yang and C. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 3815–3826.
- 18 B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer US, 1st edn, 1999.
- 19 G. Wang, H. Wang, X. Lu, Y. Ling, M. Yu, T. Zhai, Y. Tong and Y. Li, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 2676–2682.
- 20 J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque and M. Chesneau, *J. Power Sources*, 2001, **101**, 109–116.
- 21 B. Li, F. Dai, Q. Xiao, L. Yang, J. Shen, C. Zhang and M. Cai, *Adv. Energy Mater.*, 2016, **6**, 1600802.
- 22 M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman and A. J. Hart, *Science*, 2013, **339**, 535–539.
- 23 Z. Niu, W. Zhou, X. Chen, J. Chen and S. Xie, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 6002–6008.
- 24 C. Fu, A. Mahadevegowda and P. S. Grant, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 14245–14253.
- 25 C. Merino, P. Soto, E. Vilaplana-Ortego, J. M. Gomez de Salazar, F. Pico and J. M. Rojo, *Carbon*, 2005, **43**, 551–557.
- 26 C. Young, T. Park, J. W. Yi, J. Kim, Md. S. A. Hossain, Y. V. Kaneti and Y. Yamauchi, *ChemSusChem*, 2018, **11**, 3546–3558.
- 27 X. Xu, J. Zhou, D. H. Nagaraju, L. Jiang, V. R. Marinov, G. Lubineau, H. N. Alshareef and M. Oh, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 3193–3202.
- 28 P. Hao, Z. Zhao, Y. Leng, J. Tian, Y. Sang, R. I. Boughton, C. P. Wong, H. Liu and B. Yang, *Nano Energy*, 2015, **15**, 9–23.
- 29 G. Zu, J. Shen, L. Zou, F. Wang, X. Wang, Y. Zhang and X. Yao, *Carbon*, 2016, **99**, 203–211.
- 30 X. Wei, S. Wan and S. Gao, *Nano Energy*, 2016, **28**, 206–215.
- 31 X.-L. Wu, T. Wen, H.-L. Guo, S. Yang, X. Wang and A.-W. Xu, *ACS Nano*, 2013, **7**, 3589–3597.
- 32 M. Oschatz, S. Boukhalfa, W. Nickel, J. P. Hofmann, C. Fischer, G. Yushin and S. Kaskel, *Carbon*, 2017, **113**, 283–291.
- 33 V. Presser, M. Heon and Y. Gogotsi, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 810–833.
- 34 H. Su, H. Huang, H. Zhang, X. Chu, B. Zhang, B. Gu, X. Zheng, S. Wu, W. He, C. Yan, J. Chen and W. Yang, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, **1**, 3544–3553.
- 35 L. Dai, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 31–42.
- 36 Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen and Y. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 13103–13107.
- 37 T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim and J. H. Lee, *Prog. Mater. Sci.*, 2012, **57**, 1061–1105.
- 38 Y. Wang, Y. Wu, Y. Huang, F. Zhang, X. Yang, Y. Ma and Y. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 23192–23197.
- 39 H. Jiang, P. S. Lee and C. Li, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 41–53.
- 40 S. Han, D. Wu, S. Li, F. Zhang and X. Feng, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 849–864.
- 41 L. Qie, W. Chen, H. Xu, X. Xiong, Y. Jiang, F. Zou, X. Hu, Y. Xin, Z. Zhang and Y. Huang, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2497.
- 42 A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse and D. Aurbach, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 12653–12672.
- 43 X. Yu, Y. Kang and H. S. Park, *Carbon*, 2016, **101**, 49–56.
- 44 N. Parveen, M. O. Ansari, S. A. Ansari and M. H. Cho, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 233–240.
- 45 P. Chen, J.-J. Yang, S.-S. Li, Z. Wang, T.-Y. Xiao, Y.-H. Qian and S.-H. Yu, *Nano Energy*, 2013, **2**, 249–256.
- 46 Z.-S. Wu, G. Zhou, L.-C. Yin, W. Ren, F. Li and H.-M. Cheng, *Nano Energy*, 2012, **1**, 107–131.
- 47 Y. Zhang, L. Li, H. Su, W. Huang and X. Dong, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 43–59.
- 48 Y. Yan, B. Li, W. Guo, H. Pang and H. Xue, *J. Power Sources*, 2016, **329**, 148–169.
- 49 P. Pachfule, D. Shinde, M. Majumder and Q. Xu, *Nat. Chem.*, 2016, **8**, 718–724.
- 50 W. Xia, C. Qu, Z. Liang, B. Zhao, S. Dai, B. Qiu, Y. Jiao, Q. Zhang, X. Huang, W. Guo, D. Dang, R. Zou, D. Xia, Q. Xu and M. Liu, *Nano Lett.*, 2017, **17**, 2788–2795.
- 51 X. Cao, B. Zheng, X. Rui, W. Shi, Q. Yan and H. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 1404–1409.
- 52 Y. Yan, P. Gu, S. Zheng, M. Zheng, H. Pang and H. Xue, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 19078–19085.
- 53 Y. Yan, Y. Luo, J. Ma, B. Li, H. Xue and H. Pang, *Small*, 2018, **14**, 1801815.
- 54 Y. Xu, B. Li, S. Zheng, P. Wu, J. Zhan, H. Xue, Q. Xu and H. Pang, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 22070–22076.
- 55 V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril and K. S. Kim, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 6156–6214.
- 56 D. D. Chronopoulos, A. Bakandritsos, M. Pykal, R. Zbořil and M. Otyepka, *Appl. Mater. Today*, 2017, **9**, 60–70.
- 57 V. Georgakilas, J. N. Tiwari, K. C. Kemp, J. A. Perman, A. B. Bourlinos, K. S. Kim and R. Zboril, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 5464–5519.
- 58 H. L. Poh, P. Šimek, Z. Sofer and M. Pumera, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 2655–2662.
- 59 E. Widenkvist, D. W. Boukhvalov, S. Rubino, S. Akhtar, J. Lu, R. A. Quinlan, M. I. Katsnelson, K. Leifer, H. Grennberg and U. Jansson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**, 112003.
- 60 J. Zhou, J. Lian, L. Hou, J. Zhang, H. Gou, M. Xia, Y. Zhao, T. A. Strobel, L. Tao and F. Gao, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 8503.



- 61 Y. Zhu, H. Cui, X. Meng, J. Zheng, P. Yang, L. Li, Z. Wang, S. Jia and Z. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 6481–6487.
- 62 F. Karlický, K. Kumara Ramanatha Datta, M. Otyepka and R. Zbořil, *ACS Nano*, 2013, **7**, 6434–6464.
- 63 Z. Kou, B. Guo, Y. Zhao, S. Huang, T. Meng, J. Zhang, W. Li, I. S. Amiinu, Z. Pu, M. Wang, M. Jiang, X. Liu, Y. Tang and S. Mu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 3702–3712.
- 64 K. Kakaei, M. Hamidi and S. Husseindoost, *J. Colloid Interface Sci.*, 2016, **479**, 121–126.
- 65 X. Ye, Y. Zhu, H. Jiang, L. Wang, P. Zhao, Z. Yue, Z. Wan and C. Jia, *Chem. Eng. J.*, 2019, **361**, 1437–1450.
- 66 H. An, Y. Li, P. Long, Y. Gao, C. Qin, C. Cao, Y. Feng and W. Feng, *J. Power Sources*, 2016, **312**, 146–155.
- 67 L. G. Bulusheva, V. A. Tur, E. O. Fedorovskaya, I. P. Asanov, D. Pontiroli, M. Riccò and A. V. Okotrub, *Carbon*, 2014, **78**, 137–146.
- 68 J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin and K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Elsevier Science, 2013.
- 69 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 70 P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1994, **50**, 17953–17979.
- 71 G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**, 1758–1775.
- 72 G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, **54**, 11169–11186.
- 73 G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.*, 1996, **6**, 15–50.
- 74 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1976, **13**, 5188–5192.
- 75 A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa and P. C. Eklund, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2667–2673.
- 76 A. C. Ferrari, *Solid State Commun.*, 2007, **143**, 47–57.
- 77 A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**(18), 187401.
- 78 A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov and C. Casiraghi, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 3925–3930.
- 79 M. Herraiz, M. Dubois, N. Batisse, S. Hajjar-Garreau and L. Simon, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 4596–4606.
- 80 M. Dubois, K. Guérin, Y. Ahmad, N. Batisse, M. Mar, L. Frezet, W. Hourani, J.-L. Bubendorff, J. Parmentier, S. Hajjar-Garreau and L. Simon, *Carbon*, 2014, **77**, 688–704.
- 81 W. Lai, D. Xu, X. Wang, Z. Wang, Y. Liu, X. Zhang and X. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 19442–19451.
- 82 C. Sun, Y. Feng, Y. Li, C. Qin, Q. Zhang and W. Feng, *Nanoscale*, 2014, **6**, 2634–2641.
- 83 X. Yin, Y. Feng, Q. Zhao, Y. Li, S. Li, H. Dong, W. Hu and W. Feng, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 6378–6384.
- 84 R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H. M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Small*, 2010, **6**, 2877–2884.
- 85 W. Feng, P. Long, Y. Feng and Y. Li, *Adv. Sci.*, 2016, **3**, 1500413.
- 86 H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt and S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 7717–7722.
- 87 J. Wang, J. Polleux, J. Lim and B. Dunn, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 14925–14931.
- 88 S. Cho, K.-H. Shin and J. Jang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 9186–9193.
- 89 K. Xia, Z. Huang, L. Zheng, B. Han, Q. Gao, C. Zhou, H. Wang and J. Wu, *J. Power Sources*, 2017, **365**, 380–388.
- 90 Z. Chen, L. Hou, Y. Cao, Y. Tang and Y. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **435**, 937–944.
- 91 C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2730–2731.
- 92 R. K. Kalluri, M. M. Biener, M. E. Suss, M. D. Merrill, M. Stadermann, J. G. Santiago, T. F. Baumann, J. Biener and A. Striolo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2309.
- 93 M. Li, C. Liu, H. Cao, H. Zhao, Y. Zhang and Z. Fan, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 14844.
- 94 S. Buller, M. Thele, R. W. A. A. DeDoncker and E. Karden, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 2005, **41**, 742–747.
- 95 J. Zhang and X. S. Zhao, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 818–841.
- 96 A. Noori, M. F. El-Kady, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner and M. F. Mousavi, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 1272–1341.
- 97 D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna and P. Simon, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 651–654.
- 98 B. Abdulhakeem, B. Farshad, M. Damilola, T. Fatemeh, F. Mopeli, D. Julien and M. Ncholu, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 39066.





# LASER-INDUCED TRANSFORMATIONS OF ZERO-VALENT IRON

Martin PETR<sup>1</sup>, Karolína MACHALOVÁ ŠIŠKOVÁ<sup>2</sup>, Libor MACHALA<sup>1</sup>, Radek ZBOŘIL<sup>2</sup>

<sup>1</sup> RCPTM, Dept. of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, Šlechtitelů 11, 78371 Olomouc, Czech Republic, [martin.petr@upol.cz](mailto:martin.petr@upol.cz)

<sup>2</sup> RCPTM, Dept. of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, Šlechtitelů 11, 78371 Olomouc, Czech Republic

## Abstract

The presented paper deals with the laser-induced transformation of zero-valent iron nanoparticles. Zero-valent iron nanoparticles (passivated by iron(III) oxide shell) were prepared by two different ways (reduction in the solution and reduction in the oven) and were irradiated by two types of lasers (excitation wavelengths of 532 nm and 780 nm). For each laser type several laser powers (from 0.1 mW to 4.0 mW) were used. Changes in phase composition were in-situ monitored by Raman spectroscopy, whereas ex-situ evaluated by Mössbauer spectroscopy. The results showed that the important variables of the laser-induced transformations include particle size, excitation wavelength and power of the laser.

## Key words

ZVI, nZVI, iron nanoparticles, Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy

## 1. INTRODUCTION

Zero-valent iron (ZVI) nanoparticles are well-known for their applications in soil remediation, groundwater, surface water and wastewater treatment [1 – 6]. Because of their instability in air and pyrophoric character, ZVI nanoparticles have to be passivated (stabilized) [1 – 6]. The passivation is mostly made by a thin oxide shell. The processes of passivation have been summarized in [6]. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) can be used for the investigation of oxidic shell [7 – 9], but this method is expensive and is not always accessible. There are also other techniques enabling such investigations. For example methods of vibrational spectroscopy especially infrared absorption and Raman spectroscopies are used [6, 10, 11]. From the literature [12, 13, 14], it is known that a focused laser beam is able to transform ferric oxides. Therefore, it can be presumed that laser-induced transformations of ZVI nanoparticles passivated by ferric oxide shell may occur. While the results of laser-induced transformations of zero-valent iron by laser with the excitation wavelength of 633 nm were presented in [12], this paper is focused on using lasers with the excitation wavelengths of 532 nm and 780 nm. It will be demonstrated and discussed that the extent of laser-induced transformations is dependent on several factors.

## 2. EXPERIMENTAL SETUP

ZVI particles of two different origins were used. The former were prepared by the chemical reduction in solution (where borohydride as a reduction agent was used [6]) and labeled as solution-prepared ZVI (SP-ZVI). The latter were synthesized in the oven by a thermal reduction [15, 16] and labeled as oven-prepared ZVI (OP-ZVI). For the sake of a direct comparison of laser-induced changes, the amount of each sample was set to ~ 15 mg.

Laser irradiation was realized under full air access by two different laser types of DXR Raman microscope (Thermo Scientific) with 10x objective. The exploited lasers include: diode-pumped solid state laser with the excitation wavelength of 532 nm; and frequency-stabilized single mode diode laser with the excitation wavelength of 780 nm. The spot size of each laser beam was about 1  $\mu\text{m}$ . The laser powers on the samples were varied from 0.1 mW to 4.0 mW. For the irradiation, Raman spectra acquisition and in-situ observation of

the changes, a mapping mode (using 7 x 8 points with a 40- $\mu\text{m}$  step) with 60x 2s accumulation time in each point was used.

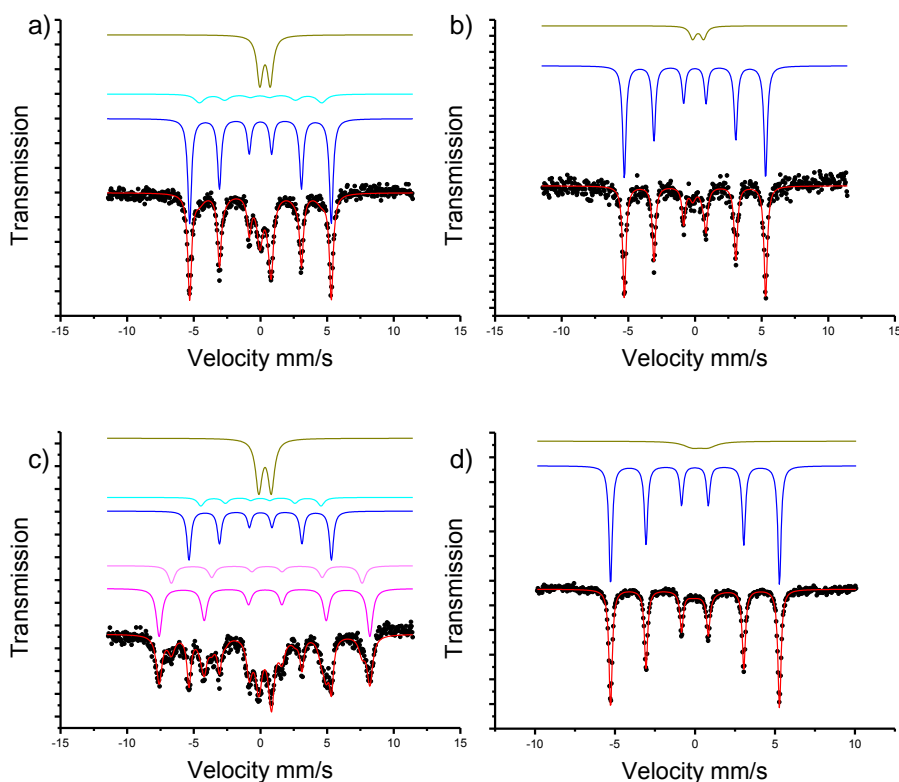
The transmission  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrometer with a  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  source was used for the ex-situ observations of laser-induced transformations. The Mössbauer spectra were collected at room temperature (300 K) in a constant acceleration mode without the application of any magnetic field. The values of isomer shift were related to the metallic alpha iron, used as a reference at room temperature. The spectra were fitted using MossWinn 3.0xp software [17]. The Lamb-Mössbauer  $f$ -factor is expected to be identical for all identified phases. This enables to directly determine relative contents of the phases from subspectral areas.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Starting materials were analyzed by several different methods, including Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Mössbauer spectroscopy. All these analyses of starting materials have been published in [12] already. Appropriate parameters of representative Mössbauer spectra of starting materials prior to any laser-treatment are summarized in Table 1 for the sake of a direct comparison. According to Table 1, it is obvious that there is significantly more  $\text{Fe}^0$  in the OP-ZVI sample than in the SP-ZVI sample (about 10 at.%). It can be caused by different sizes of particles; nanoparticles in SP-ZVI are smaller in size as it was also confirmed by XRD patterns and SEM pictures in [12]. Since very recently [18], we have demonstrated that Mössbauer spectroscopy is a most relevant technique for iron-containing samples characterization, we will mostly discuss the results of Mössbauer spectroscopy in conjunction with Raman spectroscopy in this work.

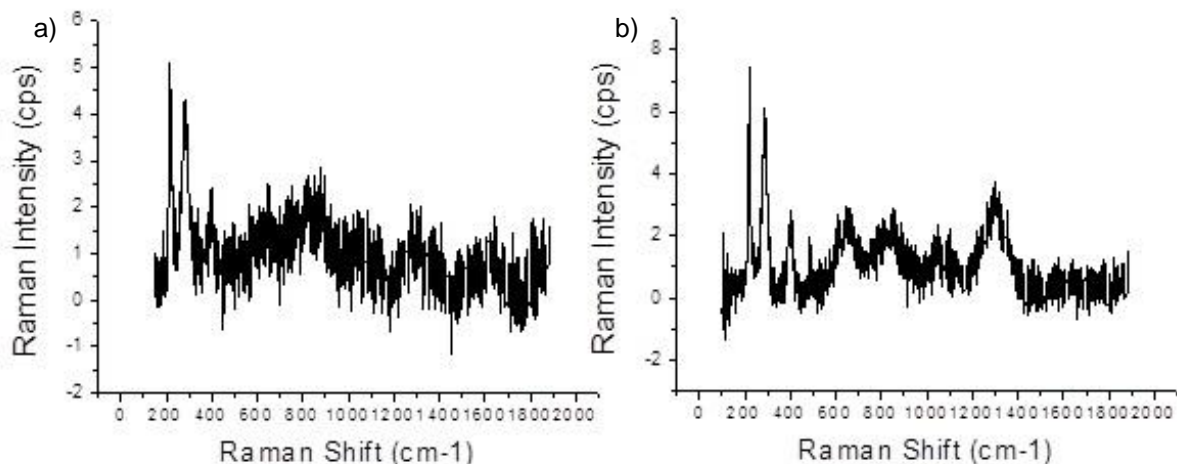
#### 3.1. Irradiation by 532 nm laser beam

Fig. 1 shows Mössbauer spectra of both samples irradiated by a focused laser beam with the excitation wavelength of 532 nm. The used laser powers were 0.1 mW, 2.1 mW and 4.0 mW, respectively. The laser power of 0.1 mW induced no changes in Mössbauer spectra (therefore, the spectra are not shown).



**Fig. 1 Mössbauer spectra of ZVI irradiated by focused laser beam (532 nm):** a) SP-ZVI and b) OP-ZVI transformed by the laser power of 2.1 mW; c) SP-ZVI and d) OP-ZVI transformed by the laser power of 4.0 mW.

Using the laser power of 2.1 mW on the samples caused still no significant laser-induced changes detectable by Mössbauer spectroscopy (Figs. 1a, 1b); the hyperfine parameters remained nearly the same in comparison to those of the starting materials (Table 1). However, Raman spectra started to significantly differ (Fig. 2) from those of the starting materials. Characteristic Raman spectral features of hematite (220, 280, 390  $\text{cm}^{-1}$ ) appeared [19]. This phenomenon has been already observed and explained by us in ref. [12]. Indeed, Raman spectra are taken from a particular place where the changes induced by focused-laser beam dominate (micro-space); whereas, integral bulk information is obtained from Mössbauer spectra.



**Fig. 2 Raman spectra of ZVI irradiated by focused laser beam (532 nm): a) SP-ZVI and b) OP-ZVI transformed by the laser power of 2.1 mW.**

The laser power of 4.0 mW induced significant transformations of SP-ZVI sample, whereas it caused no transformations of OP-ZVI sample (Fig. 1c, Fig. 1d, Table 1). Indeed, Mössbauer spectrum of SP-ZVI sample irradiated by the laser power of 4.0 mW was fitted by five subspectra (Fig. 1c). Relative representation of  $\text{Fe}^0$  including its relaxation component was reduced (Table 1). Moreover, a new spectral component ( $\gamma$ -ferric oxide) appeared. This polymorph was present in the Mössbauer spectrum as a bulk form, as well as, as a surface form. In the surface form, a spin canting occurs which is manifested by a reduced hyperfine magnetic field. Interestingly, the relative atomic percentage of superparamagnetic ferric oxide present in the starting material remained unchanged which means that all laser-induced transformations proceeded at the expense of  $\text{Fe}^0$  in the case of SP-ZVI sample. We hypothesize that the significant differences between the transformations of SP-ZVI and OP-ZVI can be caused by different size distributions of the particles.

**Table 1 Hyperfine parameters derived from Mössbauer spectra**

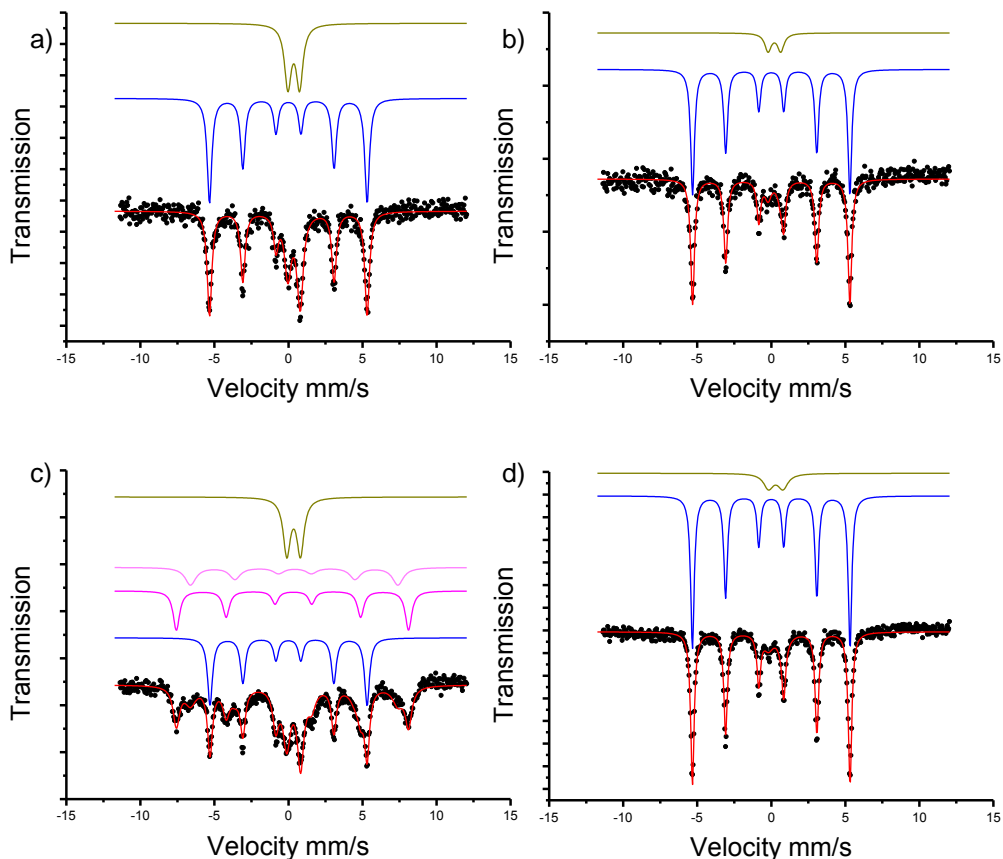
	Subspectra	$\delta$ $\pm 0.01$ mm/s	$\Delta/\epsilon Q$ $\pm 0.01$ mm/s	$B_{\text{hf}}$ $\pm 0.3$ T	$\Gamma$ $\pm 0.01$ mm/s	RA $\pm 1$ %	Phase
SP-ZVI	doublet	0.37	0.78	---	0.51	21	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ SP
	sextet	0.00	0.00	32.9	0.33	59	$\text{Fe}^0$
	sextet	0.01	-0.05	28.3	1.27	20	$\text{Fe}^0$ (R)
OP-ZVI	doublet	0.34	0.88	---	0.52	11	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ SP
	sextet	0.00	-0.01	33.0	0.30	89	$\text{Fe}^0$
SP-ZVI_532_2,1	doublet	0.34	0.78	---	0.53	23	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ SP
	sextet	0.00	0.00	33.0	0.34	64	$\text{Fe}^0$
	sextet	-0.01	0.04	28.5	0.86	13	$\text{Fe}^0$ (R)
OP-ZVI_532_2,1	doublet	0.23	0.81	---	0.54	9	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ SP
	sextet	0.00	0.01	32.9	0.30	91	$\text{Fe}^0$
SP-ZVI_532_4,0	doublet	0.34	0.93	---	0.58	21	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ SP
	sextet	0.00	-0.04	33.2	0.36	25	$\text{Fe}^0$
	sextet	0.01	0.05	28.0	0.58	7	$\text{Fe}^0$ (R)
	sextet	0.33	-0.05	49.1	0.50	33	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b)
	sextet	0.48	-0.02	44.5	0.58	14	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (s)

OP- ZVI_532_4,0	doublet	0.31	0.96	---	1.33	11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP
	sextet	0.00	0.01	32.8	0.25	89	Fe <sup>0</sup>
SP- ZVI_780_2,1	doublet	0.36	0.79	---	0.55	30	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP
	sextet	-0.01	-0.01	33.1	0.38	70	Fe <sup>0</sup>
OP- ZVI_780_2,1	doublet	0.21	0.85	---	0.53	11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP
	sextet	0.00	0.00	33.0	0.31	89	Fe <sup>0</sup>
SP- ZVI_780_4,0	doublet	0.35	0.92	---	0.58	21	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP
	sextet	0.00	0.01	33.0	0.40	34	Fe <sup>0</sup>
	sextet	0.30	-0.06	48.7	0.53	26	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b)
	sextet	0.41	-0.05	43.5	0.88	19	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)
OP- ZVI_780_4,0	doublet	0.30	0.98	---	0.81	12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP
	sextet	0.00	0.00	33.1	0.29	88	Fe <sup>0</sup>

$\delta$  – isomer shift related to metallic  $\alpha$ -Fe;  $\Delta$  – quadrupole splitting (doublets);  $\varepsilon_Q$  – quadrupole shift (sextets);  $B_{hf}$  – hyperfine magnetic field;  $\Gamma$  – full width at half of maximum; RA – relative subspectrum area; R – relaxation exponent; s – contribution from surface of the nanoparticles; b – contribution from bulk of the nanoparticles.

### 3.2. Irradiation by 780 nm laser beam

Mössbauer spectra of the samples irradiated by the laser with the excitation wavelength of 780 nm are shown in Fig. 3. Corresponding hyperfine parameters are presented in Table 1. Used laser powers on the samples were again 0.1 mW, 2.1 mW and 4.0 mW, respectively. Similarly as in the case of 532 nm excitation wavelength, the laser power of 0.1 mW induced no changes in Mössbauer as well as Raman spectra of any sample, therefore the spectra are not shown.



**Fig. 3** Mössbauer spectra of ZVI irradiated by focused laser beam (780 nm): a) SP-ZVI and b) OP-ZVI transformed by the laser power of 2.1 mW; c) SP-ZVI and d) OP-ZVI transformed by the laser power of 4.0 mW.

Mössbauer spectrum presented in Fig. 3a corresponds to the irradiated SP-ZVI sample by the laser power of 2.1 mW. It seems to be very similar to the spectrum of the starting material, with two exceptions: (i) relaxation

component is missing and (ii) relative representation of ferric oxide shell increased by of about 10 at.% with a simultaneous decrease of zero-valent iron core content (Table 1). The Mössbauer spectrum of OP-ZVI (Fig. 3b) sample irradiated by the same laser power remains identical as the spectrum of the starting material, including the hyperfine parameters (Table 1). Likewise, the Raman spectra of SP-ZVI and OP-ZVI samples collected at 780 nm excitation wavelength using 2.1 mW did not reveal any substantial changes in comparison to those of the starting materials.

Mössbauer spectrum of SP-ZVI sample irradiated by the laser power of 4.0 mW was fitted by four subspectra (Fig. 3c). The subspectra correspond to the zero-valent iron, ferric oxide and  $\gamma$ -form of ferric oxide (bulk and surface forms). Fig. 3d shows the Mössbauer spectrum of OP-ZVI sample irradiated by the laser power of 4.0 mW. This spectrum resemble to the spectra of the starting material. On the contrary, the Raman spectra of SP-ZVI and OP-ZVI samples irradiated by 4.0 mW of the 780 nm excitation wavelength manifested themselves by apparent changes when compared to the Raman spectra of the starting materials; the signal could be attributed to the combination of hematite and maghemite.

### 3.3. Mutual comparison of impact of wavelength of irradiation laser beam

The observed significant differences between Mössbauer spectra of irradiated samples of SP-ZVI and OP-ZVI at both excitation wavelengths shown in the present study had at least two possible reasons which are both stemming from different preparation procedures of the samples. The first of them lies in particle size: smaller particles of SP-ZVI possess larger specific surface areas, hence are more reactive and easily oxidized than the particles of OP-ZVI sample. The second reason could be related to the presence of ferric oxide shell of a different relative atomic content as it was proved by Mössbauer spectra of the starting materials [12].

Comparing the results of transformation induced by 633 nm excitation laser wavelength [12] with those presented here (532 and 780 nm), it can be concluded that the resonance conditions for iron oxide shell achieved by using 633 nm have led to a larger extent of laser-induced transformations of  $\text{Fe}^0\text{-Fe}_2\text{O}_3$  core-shell particles. The fact of near-resonance enhancement of Raman signal was clearly documented in ref. [19] for iron oxide and oxyhydroxide compounds.

## 4. CONCLUSIONS

It was demonstrated that irradiation of the ZVI samples by a focused laser beam of a Raman microscope can cause irreversible changes in their composition. The impact of a focused laser beam on the ZVI samples is influenced by many factors: namely, by the excitation wavelength of laser, used laser power, the particles size and technique of ZVI nanoparticles preparation. In general, the extent of laser-induced transformations increased with an increasing laser power. Considering the laser excitation wavelengths exploited in our studies, the most energetic one (532 nm) did not induce the most significant transformations; the most significant transformations were caused by the excitation wavelength of 633 nm [12] which is much closer to resonance conditions being fulfilled for the ferric oxide shell [19].

## 5. ACKNOWLEDGEMENT

*The authors gratefully acknowledge the support by the Operational Program Research and Development for Innovations - European Regional Development Fund (project CZ.1.05/2.1.00/03.0058) and the project of the Ministry of Industry and Business of the Czech Republic (project ID: FR-T13/196). Financial support from the internal student grant IGA of Palacký University in Olomouc, Czech Republic, (PrF\_2013\_014) is gratefully acknowledged. K.M.S. thanks for financial support to GACR, project no. P108-11-P657.*

## 6. REFERENCES

- [1] ZHANG, W. X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanopart. Res.*, 2003, vol. 5, p. 323-332.

- [2] ZHANG, L., FANG, M. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement. *Nano Today*, 2010, vol. 5, no. 2, p. 128-142.
- [3] TRATNYEK, P., JOHNSON, R., L. Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today*, 2006, vol. 1, no. 2, p. 44-48.
- [4] NOUBACTEP, C. The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron. *Water SA*, 2010, vol. 36, no. 5, p. 663-670.
- [5] HENNEBEL, T., DE GUSSEME, B., BOON, N., VERSTRAETE, W. Biogenic metals in advanced water treatment. *Trends in Biotechnology*, 2009, vol. 27, no. 2, p. 90-98.
- [6] SISKOVA, K., TUCEK, J., MACHALA, L., OTYEPKOVA, E., FILIP, J., SAFAROVA, K., PECHOUSEK, J., ZBORIL, R. Air-stable nZVI formation mediated by glutamic acid: Solid-state storable material exhibiting 2D chain morphology and high reactivity in aqueous environment. *J. Nanopart. Res.*, 2012, vol. 14, no. 4, p. 805-818.
- [7] YAN, W., L., HERZING, A., A., KIELY, C., J., ZHANG, W., X. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the Nanoparticle Structure and Reactions with Inorganic Species in Water, *J. Contam. Hydrol.*, 2010, vol. 118, no. 3-4, p. 96-104.
- [8] YAN, W., L., RAMOS, M., A., V., KOEL, B., E., ZHANG, W., X. Multi-tiered distributions of arsenic in iron nanoparticles: Observation of dual redox functionality enabled by a core-shell structure. *Chem. Commun.*, 2010, vol. 46, no. 37, p. 6995-6997.
- [9] LI, X., Q., ZHANG, W., X. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles – A study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *J. Phys. Chem. C.*, 2007, vol. 111, no. 19, p. 6939-6946.
- [10] DEB, M., K., VERMA, D. Fourier transform infrared spectroscopic determination of ammonium at sub-microgram level in waters and biological fluids following removal of nitrate from sample matrix by zerovalent iron nanoparticles. *Microchim. Acta*, 2010, vol. 169, no. 1-2, p. 23-31.
- [11] DURMUS, Z., KAVAS, H., TOPRAK, M., S., BAYKAL, A., ALTINCEKIC, T., G., ASLAN, A., BOZKURT, A., COSGUN, S. L-lysine coated iron oxide nanoparticles: Synthesis, structural and conductivity characterization. *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 484, no. 1-2, p. 371-376.
- [12] PETR, M., SISKOVA, K., MACHALA, L., KASLIK, J., SAFAROVA, K., ZBORIL, R. Laser-Induced Transformations of Zero-Valent Iron Particles. In AIP Conf. Proc. *Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012*. Olomouc, 2012, p. 47-55.
- [13] WOROBIEC, A., DARCHUK, L., BROOKER, A., POTGIETER, H., GRIEKEN, R. Damage and molecular changes under a laser beam in SEM-EDX/MRS interface: a case study on iron-rich particles. *J. Raman Spectrosc.*, 2011, vol. 42, no. 4, p. 808-814.
- [14] EL MENDILI, Y., BARDEAU, J.-F., RANDRIANANTOANDRO, N., GOURBIL, A., GRENECHE, J.-M., MERCIER, A.-M., GRASSET, F. New evidences of in situ laser irradiation effects on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: a Raman spectroscopic study. *J. Raman Spectrosc.* 2011, vol. 42, no. 2, p. 239-242.
- [15] FILIP, J., ZBORIL, R., SCHNEEWEISS, O., ZEMAN, J., CERNIK, M., KVAPIL, P., OTYEPKA, M. Environmental applications of chemically pure natural ferrihydrite. *Environ. Sci. and Technol.*, 2007, vol. 41, no. 12, p.4367-4374
- [16] ZBORIL, R., ANDRLE, M., OPLUSTIL, F., MACHALA, L., TUCEK, J., FILIP, J., MARUSAK, Z., SHARMA, V., K. Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite. *J. Hazard. Mater.*, 2012, vol. 211-212, p. 126-130.
- [17] KLENC SAR, Z., KUZMANN, E., VERTES, A.: User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis. *J. Radioanalytical and Nuclear Chem.*, 1996, vol. 210, p. 105–118.
- [18] SISKOVA, M., K., MACHALA, L., TUCEK, J., KASLIK, J., MOJZES, P., ZBORIL, R. Mixtures of L-Amino Acids as Reaction Medium for Formation of Iron Nanoparticles: The Order of Addition into a Ferrous Salt Solution Matters. *Int. J. Mol. Sci.*, 2013, vol. 14, (in press).
- [19] NIEUWOUDT, M. K., COMINS, J. D., CUKROWSKI, I. The growth of passive film on iron in 0.05 M NaOH studied in situ by Raman micro-spectroscopy and electrochemical polarisation. Part I: near-resonance enhancement of the Raman spectra of iron oxide and oxyhydroxide compounds. *J. Raman Spectrosc.*, 2011, vol. 42, p. 1335-1339.

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**  
**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**  
**KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY**



**Transformace fluorografenu v závislosti na  
teplotě pohledem RTG-fotoelektronové  
spektroskopie a jeho praktické využití pro  
superkondenzátory**

**AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE**

**MGR. MARTIN PETR**

**Školitel: doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.**

**Olomouc 2021**

Disertační práce byla vypracována v rámci prezenčního doktorského studijního programu na Katedře Experimentální Fyziky Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

Název práce: Transformace fluorografenu v závislosti na teplotě pohledem RTG-fotoelektronové spektroskopie a jeho praktické využití pro superkondenzátory

Student: Mgr. Martin Petr  
Katedra Experimentální Fyziky, PřF, UPOL

Vedoucí práce: doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.  
Katedra Experimentální Fyziky, PřF, UPOL

Oponenti: prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc.  
Ing. Oldřich Schneeweiss, DrSc.

Místo a termín obhajoby:

Místo, kde se bude možné s disertační prací a posudky alespoň 14 dnů před vykonáním obhajoby seznámit:



## Seznam publikací

### Seznam publikací autora disertační práce za období 2014 – 2021: hlavní autor, spoluautor (řazeno sestupně dle roku vydání)

- 1) **Petr, M**; Jakubec, P; Ranc, V; Sedajova, V; Langer, R; Medved, M; Blonski, P; Kaslik, J; Kupka, V; Otyepka, M; Zboril, R, Thermally reduced fluorographenes as efficient electrode materials for Supercapacitors, *NANOSCALE*, 2019, 11, DOI: 10.1039/c9nr07255a.
- 2) **Petr, M**; Machalova Siskova, K; Machala, L; Zboril, R, Laser-induced transformations of zero-valent iron, *NANOCON 2013, 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE*, 2014, Str: 766-772.

---

- 1) Pieta, IS; Kadam, RG; Pieta, P; Mrdenovic, D; Nowakowski, R; Bakandritsos, A; Tomanec, O; **Petr, M**; Otyepka, M; Kosteckí, R; Khan, MAM; Zboril, R; Gawande, MB, The Hallmarks of Copper Single Atom Catalysts in Direct Alcohol Fuel Cells and Electrochemical CO<sub>2</sub> Fixation, *ADVANCED MATERIALS INTERFACES*, 2021, DOI: 10.1002/admi.202001822.
- 2) Jayaramulu, K; Horn, M; Schneemann, A; Saini, H; Bakandritsos, A; Ranc, V; **Petr, M**; Stavila, V; Narayana, C; Scheibe, B; Kment, S; Otyepka, M; Motta, N; Dubal, D; Zboril, R; Fischer, RA, Covalent Graphene-MOF Hybrids for High-Performance Asymmetric Supercapacitors, *ADVANCED MATERIALS*, 2021, 33, DOI: 10.1002/adma.202004560.
- 3) Molinari, S; Magro, M; Baratella, D; Salviulo, G; Ugolotti, J; Filip, J; **Petr, M**; Tucek, J; Zoppellaro, G; Zboril, R; Vianello, F, Smart synthetic maghemite nanoparticles with unique surface properties encode binding specificity toward As-III, *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*, 2020, 741, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140175.
- 4) Kumar, S; Gawande, MB; Medrik, I; **Petr, M**; Tomanec, O; Kupka, V; Varma, RS; Zboril, R, Mechanochemical synthesis of Cu<sub>2</sub>S bonded 2D-sulfonated organic polymers: continuous production of dimethyl carbonate (DMC) via preheating of reactants, *GREEN CHEMISTRY*, 2020, 22, DOI: 10.1039/d0gc01030h.

- 5) Placha, D; Munoz-Bonilla, A; Skrlova, K; Echeverria, C; Chiloeches, A; **Petr, M**; Lafdi, K; Fernandez-Garcia, M, Antibacterial Character of Cationic Polymers Attached to Carbon-Based Nanomaterials, *NANOMATERIALS*, 2020, 10, DOI: 10.3390/nano10061218.
- 6) Zdrazil, L; Kalytchuk, S; Hola, K; **Petr, M**; Zmeskal, O; Kment, S; Rogach, AL; Zboril, R, A carbon dot-based tandem luminescent solar concentrator, *NANOSCALE*, 2020, 12, DOI: 10.1039/c9nr10029f.
- 7) McNally, MJ; Galinis, G; Youle, O; Petr, M; Pucek, R; Machala, L; von Haefen, K, Silver nanoparticles by atomic vapour deposition on an alcohol micro-jet, *NANOSCALE ADVANCES*, 2019, 1, DOI: 10.1039/c9na00347a.
- 8) Prudilova, B; Otyepkova, E; Fanfrik, J; Hnyk, D; Holub, J; **Petr, M**; Filip, J; Cepe, K; Lazar, P; Otyepka, M, Surface termination of MgB<sub>2</sub> unveiled by a combination of adsorption experiments and theoretical calculations, *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, 2019, 21, DOI: 10.1039/c9cp00771g.
- 9) Novak, P; Kolar, M; Machala, L; Siskova, KM; Karlicky, F; **Petr, M**; Zboril, R, Transformations of ferrates(iv,v,vi) in liquids: Mossbauer spectroscopy of frozen solutions, *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, 2018, 20, DOI: 10.1039/c8cp05952g.
- 10) Kaslik, J; Kolarik, J; Filip, J; Medrik, I; Tomanec, O; **Petr, M**; Malina, O; Zboril, R; Tratnyek, PG, Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal, *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 2018, 354, DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.015.
- 11) Jayaramulu, K; Masa, J; Morales, DM; Tomanec, O; Ranc, V; **Petr, M**; Wilde, P; Chen, YT; Zboril, R; Schuhmann, W; Fischer, RA, Ultrathin 2D Cobalt Zeolite-Imidazole Framework Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen Evolution, *ADVANCED SCIENCE*, 2018, 5, DOI: 10.1002/advs.201801029.

- 12) Kadam, RG; **Petr, M**; Zboril, R; Gawande, MB; Jayaram, RV, Hexagonal Mesoporous Silica Supported Ultrasmall Copper Oxides for Oxidative Amidation of Carboxylic Acids, *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING*, 2018, 6, DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b02247.
- 13) Nandan, D; Zoppellaro, G; Medrik, I; Aparicio, C; Kumar, P; **Petr, M**; Tomanec, O; Gawande, MB; Varma, RS; Zboril, R, Cobalt-entrenched N-, O-, and S-tridoped carbons as efficient multifunctional sustainable catalysts for base-free selective oxidative esterification of alcohols, *GREEN CHEMISTRY*, 2018, 20, DOI: 10.1039/c8gc01333k.
- 14) Bakandritsos, A; Chronopoulos, DD; Jakubec, P; Pykal, M; Cepe, K; Steriotis, T; Kalytchuk, S; **Petr, M**; Zboril, R; Otyepka, M, High-Performance Supercapacitors Based on a Zwitterionic Network of Covalently Functionalized Graphene with Iron Tetraaminophthalocyanine, *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS*, 2018, 28, DOI: 10.1002/adfm.201801111.
- 15) Jayaramulu, K; Dubal, DP; Nagar, B; Ranc, V; Tomanec, O; **Petr, M**; Datta, KKR; Zboril, R; Gomez-Romero, P; Fischer, RA, Ultrathin Hierarchical Porous Carbon Nanosheets for High-Performance Supercapacitors and Redox Electrolyte Energy Storage, *ADVANCED MATERIALS*, 2018, 30, DOI: 10.1002/adma.201705789.
- 16) Tucek, J; Prucek, R; Kolarik, J; Zoppellaro, G; **Petr, M**; Filip, J; Sharma, VK; Zboril, R, Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core-Shell Superstructure: Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions, *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING*, 2017, 5, DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02698.
- 17) Jayaramulu, K; Geyer, F; **Petr, M**; Zboril, R; Vollmer, D; Fischer, RA, Shape Controlled Hierarchical Porous Hydrophobic/Oleophilic Metal-Organic Nanofibrous Gel Composites for Oil Adsorption, *ADVANCED MATERIALS*, 2017, 29, DOI: 10.1002/adma.201605307.

- 18) Blonski, P; Tucek, J; Sofer, Z; Mazanek, V; **Petr, M**; Pumera, M; Otyepka, M; Zboril, R, Doping with Graphitic Nitrogen Triggers Ferromagnetism in Graphene, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 2017, 139, DOI: 10.1021/jacs.6b12934.
- 19) Goswami, A; Rathi, AK; Aparicio, C; Tomanec, O; **Petr, M**; Pocklanova, R; Gawande, MB; Varma, RS; Zboril, R, In Situ Generation of Pd-Pt Core-Shell Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide (Pd@Pt/rGO) Using Microwaves: Applications in Dehalogenation Reactions and Reduction of Olefins, *ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES*, 2017, 9, DOI: 10.1021/acsami.6b13138.
- 20) Han, H; Riboni, F; Karlicky, F; Kment, S; Goswami, A; Sudhagar, P; Yoo, J; Wang, L; Tomanec, O; **Petr, M**; Haderka, O; Terashima, C; Fujishima, A; Schmuki, P; Zboril, R, alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 3D hierarchical nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting, *NANOSCALE*, 2017, 9, DOI: 10.1039/c6nr06908h.
- 21) Pocklanova, R; Rathi, AK; Gawande, MB; Datta, KKR; Ranc, V; Cepe, K; **Petr, M**; Varma, RS; Kvitek, L; Zboril, R, Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: Synthesis and application in oxidation reactions under benign conditions, *JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A-CHEMICAL*, 2016, 424, DOI: 10.1016/j.molcata.2016.07.047.
- 22) Tucek, J; Blonski, P; Sofer, Z; Simek, P; **Petr, M**; Pumera, M; Otyepka, M; Zboril, R, Sulfur Doping Induces Strong Ferromagnetic Ordering in Graphene: Effect of Concentration and Substitution Mechanism, *ADVANCED MATERIALS*, 2016, 28, DOI: 10.1002/adma.201600939.
- 23) Medrikova, Z; Novohradsky, V; Zajac, J; Vrana, O; Kasparkova, J; Bakandritsos, A; **Petr, M**; Zboril, R; Brabec, V, Enhancing Tumor Cell Response to Chemotherapy through the Targeted Delivery of Platinum Drugs Mediated by Highly Stable, Multifunctional Carboxymethylcellulose-Coated Magnetic Nanoparticles, *CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL*, 2016, 22, DOI: 10.1002/chem.201600949.

- 24) Slovak, P; Malina, O; Kaslik, J; Tomanec, O; Tuček, J; **Petr, M**; Filip, J; Zoppellaro, G; Zboril, R, Zero-Valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architectures Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment, *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING*, 2016, 4, DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242.
- 25) Jayaramulu, K; Datta, KKR; Rosler, C; **Petr, M**; Otyepka, M; Zboril, R; Fischer, RA, Biomimetic Superhydrophobic/Superoleophilic Highly Fluorinated Graphene Oxide and ZIF-8 Composites for Oil-Water Separation, *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, 2016, 55, DOI: 10.1002/anie.201507692.
- 26) Georgakilas, V; Koutsioukis, A; **Petr, M**; Tucek, J; Zboril, R, Remarkable enhancement of the electrical conductivity of carbon nanostructured thin films after compression, *NANOSCALE*, 2016, 8, DOI: 10.1039/c5nr09025c.
- 27) Rathi, AK; Gawande, MB; Pechousek, J; Tucek, J; Aparicio, C; **Petr, M**; Tomanec, O; Krikavova, R; Travnicek, Z; Varma, RS; Zboril, R, Maghemite decorated with ultra-small palladium nanoparticles ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd): applications in the Heck-Mizoroki olefination, Suzuki reaction and allylic oxidation of alkenes, *GREEN CHEMISTRY*, 2016, 18, DOI: 10.1039/c5gc02264a.
- 28) Rathi, AK; Gawande, MB; Ranc, V; Pechousek, J; **Petr, M**; Cepe, K; Varma, RS; Zboril, R, Continuous flow hydrogenation of nitroarenes, azides and alkenes using maghemite-Pd nanocomposites, *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, 2016, 6, DOI: 10.1039/c5cy00956a.
- 29) Jayaramulu, K; Toyao, T; Ranc, V; Rosler, C; **Petr, M**; Zboril, R; Horiuchi, Y; Matsuoka, M; Fischer, RA, An in situ porous cuprous oxide/nitrogen-rich graphitic carbon nanocomposite derived from a metal-organic framework for visible light driven hydrogen evolution, *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A*, 2016, 4, DOI: 10.1039/c6ta07424c.

- 30) Sharma, RK; Gaur, R; Yadav, M; Rathi, AK; Pechousek, J; **Petr, M**; Zboril, R; Gawande, MB, Maghemite-Copper Nanocomposites: Applications for Ligand-Free Cross-Coupling (C-O, C-S, and C-N) Reactions, *CHEMCATCHEM*, 2015, 7, DOI: 10.1002/cctc.201500546.
- 31) Dubecky, M; Otyepkova, E; Lazar, P; Karlicky, F; **Petr, M**; Cepe, K; Banas, P; Zboril, R; Otyepka, M, Reactivity of Fluorographene: A Facile Way toward Graphene Derivatives, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS*, 2015, 6, DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b00565.
- 32) Svabenska, E; Roupcova, P; Podstranska, I; **Petr, M**; Filip, J; Schneeweiss, O, Analysis of the surface layer of the brake disk, metal 2015: *24TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALLURGY AND MATERIALS*, 2015, Str: 886-891.

## Obsah

Seznam publikací .....	3
1. Úvod.....	10
2. Superkondenzátory .....	12
2.1. Superkondenzátory s elektrickou dvouvrstvou (EDLC) .....	15
3. Elektrochemické metody.....	18
4. RTG-Fotoelektronová spektroskopie (XPS).....	19
4.1. Základní fyzikální principy .....	20
4.2. Instrumentace.....	21
5. Cíle DP .....	24
6. Výsledky a diskuze .....	25
6.1. Prekurzor .....	25
6.2. Syntéza fluorografenových derivátů.....	27
6.3. Analýza získaných dat .....	27
7. Závěr .....	39
8. Literatura.....	40

## 1. Úvod

Světová spotřeba energie a potřeba jejího uchovávání významně roste s neustále zvyšující se populací a s kontinuálním přibýváním nových energeticky závislých přístrojů. Předpovídá se, že spotřeba energie bude stále narůstat, a v roce 2050 bude tento nárůst o 100% v porovnání s dneškem [1, 2]. Vezmeme-li v úvahu, že zdroje fosilních paliv jsou limitované, je evidentní, že výzkum zabývající se udržitelnou energií a jejím uchováním je na vzestupu a přitahuje velikou pozornost.

Jednou z možností efektivního uchovávání energie jsou superkondenzátory. Superkondenzátory patří do skupiny elektrotechnických součástek, které oproti bateriím nebo palivovým článkům vykazují signifikantní výhody, jako jsou například vysoký měrný výkon, vysoký počet cyklů nabíjení a vybíjení a malé rozměry. Umožňují uložení více energie než konvenční kondenzátory při srovnatelné konstrukci článku [3, 4, 5].

Slibný materiál pro výrobu elektrod superkondenzátorů je grafen. Předurčují ho k tomu jeho vlastnosti, jako jsou vysoká vodivost, mechanická pevnost a obrovská specifická plocha povrchu, která mu teoreticky poskytuje specifickou kapacitanci až  $550 \text{ F g}^{-1}$  [6, 7]. Značnou nevýhodou grafenu je však jeho tendence ke stohování jednotlivých grafenových listů během procesu výroby elektrody. Ve srovnání s grafenovou monovrstvou toto stohování významně snižuje dostupnou plochu povrchu, narušuje nanoporézní strukturu a snižuje kapacitu uložení náboje [8, 9]. Ve snaze eliminovat výše popsané negativní účinky stohování byly zavedeny metody nekovalentní a kovalentní funkcionalizace grafenu. Nekovalentní funkcionalizace může zlepšit porozitu materiálu a přístup k větší ploše povrchu. Nemění však chování na rozhraní mezi hydrofobním povrchem grafenu a polárním elektrolytem. Kovalentní funkcionalizace naopak umožňuje snadný přístup k prostoru mezi jednotlivými vrstvami a rychlou difúzi iontů elektrolytu [10, 11, 12, 13]. Na druhou stranu do struktury grafenu, kde je uhlík v hybridizaci  $sp^2$ , vnáší další atom a hybridizaci uhlíku  $sp^3$ , který snižuje vodivost. Proto také například hydrofilní grafen oxid není vhodný materiál pro výrobu elektrod superkondenzátorů. Z prací Calimana a kol. nebo Shi a kol. vyplynulo, že je potřeba pečlivě vyvážit stupeň funkcionalizace a chemickou povahu funkcionalizačních skupin, aby vlastnosti výsledného materiálu byly vhodné pro použití v superkondenzátorech [14, 15]. V neposlední řadě je třeba myslet i na ekonomickou stránku, a proto by výsledná funkcionalizace grafenu měla být relativně levná.



Kovalentní funkcionalizace grafenu založená na chemii fluorografenu je atraktivní variantou, protože poskytuje elegantní možnosti upravování množství funkčních skupin na povrchu. Navíc prekurzorem fluorografenu je fluorovaný grafit, který je běžně dostupný průmyslový lubrikant [16]. Hlavními výhodami fluorografenu jsou (i) velice dobře definovaná homogenní struktura, (ii) snadná dostupnost a (iii) snadná substituce vazby C-F [17, 18]. Další výhodou fluorografenu je, že při procesu redukční defluorinace dochází k obnově  $sp^2$  hybridizace, a tím se zlepšuje vodivost materiálu [19]. Účelný návrh univerzálního materiálu na bázi grafenu s laditelnými vlastnostmi povrchu může být jednou z velkých výzev v oblasti uchování energie [20].

Na základě výše uvedeného je zřejmé, že povrch je klíčovým prostorem. Jeho chemické složení, mimo řadu dalších vlastností, určuje kapacitní vlastnosti materiálů a probíhá na něm funkcionalizace materiálů, tedy i fluorografenu. Z toho důvodu je důležité disponovat metodou, která je schopna detailně analyzovat chemické složení v měřítku atomárních vrstev. Ideální se ukazuje být metoda RTG-fotoelektronové spektroskopie (XPS).

RTG-fotoelektronová spektroskopie, spojená hned se dvěma Nobelovými cenami a známá také pod označením Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA), je dobře zavedená, povrchově citlivá metoda určená k analýze pevných materiálů. Analyzovaný vzorek je ozařován měkkým RTG zářením (typicky v rozsahu 1 – 3 keV) a následně emitované elektrony jsou podrobeny analýze jejich kinetické energie. Ve výsledném spektru jsou pozorovatelné diskrétní píky, které odpovídají ionizaci elektronů z elektronových orbitalů blízkých jádru atomu. Zevrubnou analýzou píků, energií, intenzit a jemných struktur spektra je možné určit a detailně popsat chemické složení studovaného materiálu. Takto získané informace se již od 70. let 20. století hojně využívají jak v základním vědeckém výzkumu, tak i v aplikovaných vědách a v průmyslu [21].

Předkládaná disertační práce popisuje superkondenzátory jako budoucí alternativu uchovávání a distribuce elektrické energie v celé škále zařízení, a především pak jednoduchou a levnou syntézu a charakterizaci aplikačně velice zajímavého elektrodového materiálu na bázi grafenového derivátu. Důležitou součástí je využití RTG-fotoelektronové spektroskopie jako metody schopné detailně analyzovat chemické složení povrchu elektrodového materiálu, který je klíčový pro výsledné superkapacitní vlastnosti materiálu. Disertační práce je členěna do dvou hlavních částí. První část stručně pojednává o teoretických základech studovaného tématu, tedy především o teorii superkondenzátorů a RTG-fotoelektronové spektroskopii. Okrajově jsou teoreticky popsány i elektrochemické metody, které byly využity k charakterizaci

superkapacitních vlastností materiálu. Druhá část popisuje experimentální průběh práce, tedy syntézu a charakterizaci superkapacitního materiálu, testování superkapacitních vlastností, představuje a diskutuje výsledky, a v neposlední řadě ukazuje potvrzení praktického využití syntetizovaného materiálu k napájení elektrického obvodu.

## 2. Superkondenzátory

Kapitola superkondenzátory slouží jako stručný úvod do teorie těchto elektronických součástek. Nedílnou součástí teoretických východisek k tomuto tématu je i teorie kondenzátorů. Jak vyplývá ze schématu 1, superkondenzátory jsou vedle elektrolytických a neelektrolytických kondenzátorů podmnžinou velké skupiny zvané kondenzátory, někdy také kapacitory.

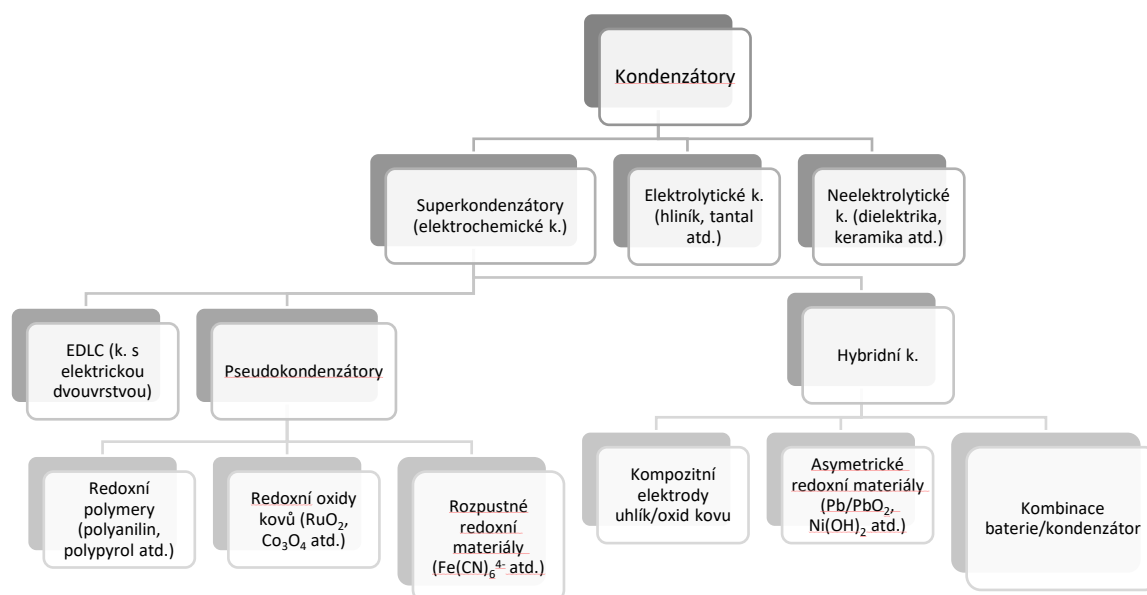
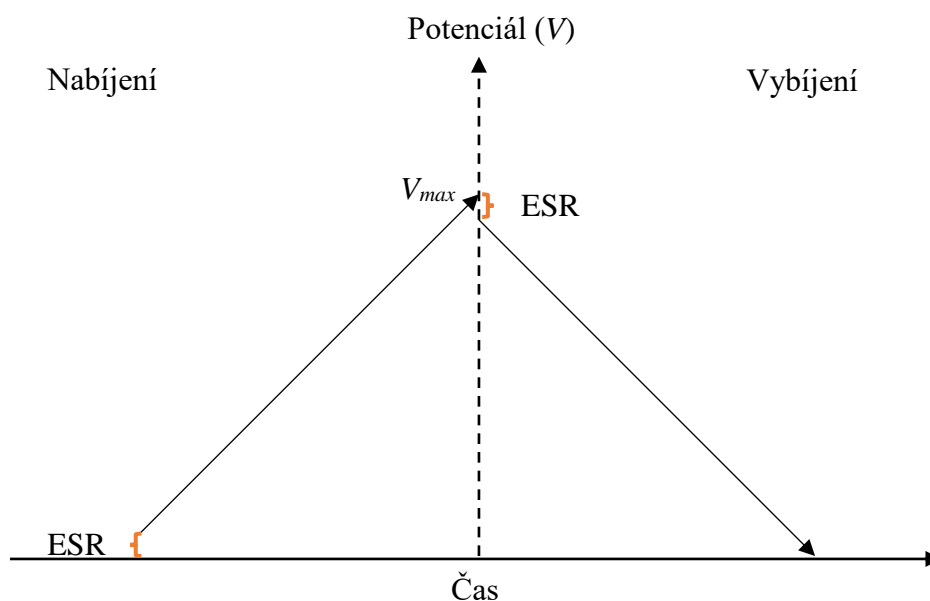


Schéma 1. Základní schématické dělení kondenzátorů

Kondenzátor je pasivní elektronická komponenta, která slouží k uchování elektrické energie v elektrostatickém poli. Skládá se ze dvou elektrod, které jsou odděleny dielektrikem. Nabíjení kondenzátoru je realizováno působením rozdílu potenciálů (napětím) mezi elektrodami. Tento rozdíl potenciálů způsobuje migraci pozitivního a negativního náboje směrem k povrchu elektrod opačné polaroty. Nabížený kondenzátor slouží jako krátkodobý, ale intenzivní zdroj napětí. Jednou z hlavních veličin elektrických součástek, které slouží k uchování náboje je

kapacita [3]. Kapacita kondenzátoru (měřena ve Faradech) je poměr elektrického náboje na každé elektrodě k potenciálovému rozdílu mezi oběma elektrodami.

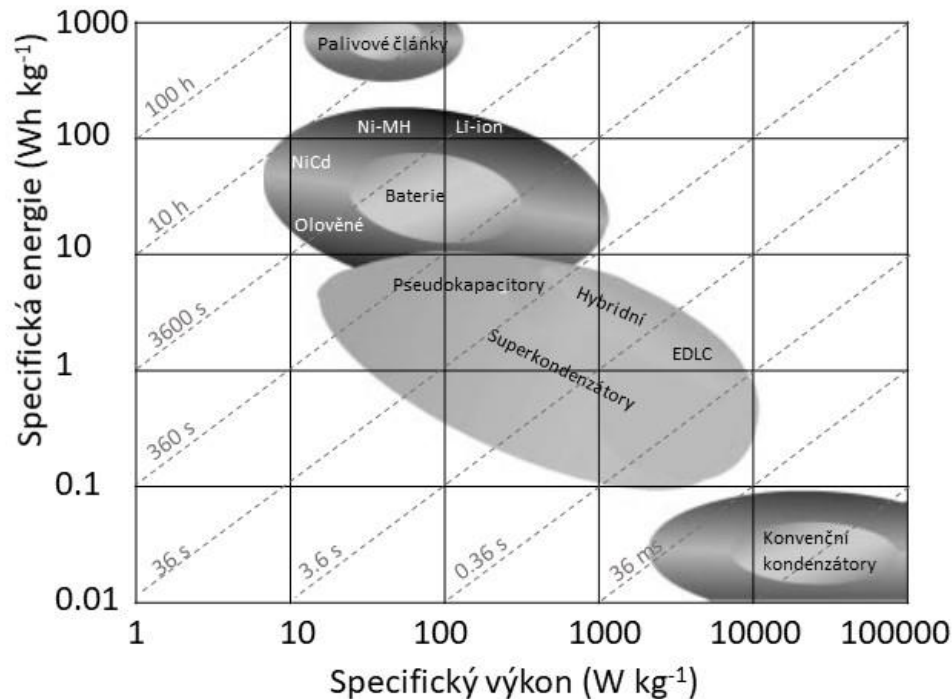
Elektrochemické kondenzátory, též nazývané superkondenzátory, jsou speciálním druhem, který je založený na nabíjení/vybíjení na rozhraní prostředí elektrody a elektrolytu. Fungují na stejném principu jako konvenční kondenzátory a jsou ideální pro rychlé uchování a výdej energie, za což mimo jiné vděčí téměř lineárnímu charakteru nabíjení a vybíjení, viz obrázek 1. Oproti konvenčním kondenzátorům, jejichž hodnoty kapacitance bývají v řádech mikro- a milifaradů, nabývají elektrochemické kondenzátory hodnot až tisíců faradů. To je dáno větší plochou povrchu elektrod a tenčí vrstvou dielektrika (která je definována tloušťkou dvouvrstvy). Stejně jako klasické kondenzátory, i ty elektrochemické uchovávají náboj reverzibilním způsobem. Díky mnohem menšímu ESR však dokáží operovat s mnohem většími hodnotami specifického výkonu ( $\text{kW kg}^{-1}$ ), dokonce s většími než konvenční baterie [22, 23, 24]. Do kategorie elektrochemických kondenzátorů patří i tzv. kondenzátory s elektrickou dvouvrstvou (EDLC – electric double layer capacitors), které budou popsány dále v textu.



Obrázek 1. Lineární průběh nabíjení a vybíjení ideálního kondenzátoru

K porovnání hlavních charakteristik elektrochemických zařízení lze využít Ragoneův diagram [3]. Jedná se o graf, který na logaritmických osách specifické energie a specifického výkonu porovnává hustoty energií různých zařízení k ukládání energie. Na obrázku 2 vidíme Ragoneův

diagram, který mezi sebou porovnává konvenční kondenzátory, superkondenzátory, baterie a palivové články.



Obrázek 2. Ragonevův diagram porovnávající konvenční kondenzátory, superkondenzátory, baterie a palivové články

Průměrné hodnoty základních charakteristik konvenčních kondenzátorů, superkondenzátorů a baterií jsou znázorněny v tabulce 1. Z obrázku 2 i z tabulky 1 lze vyčíst, že se superkondenzátory nacházejí mezi konvenčními kondenzátory a bateriemi co se hustoty energie a hustoty výkonu týče. Ve srovnání s většinou baterií mají superkondenzátory nižší hustotu energie, avšak v některých případech pseudokondenzátorů se tyto hodnoty blíží. Rozptyl hodnot specifické energie a specifického výkonu je u superkondenzátorů větší než u ostatních typů zařízení, což zaručuje jejich širokou škálu možného užití. Hlavní výhody superkondenzátorů oproti bateriím jsou následující:

- Vyšší specifický výkon.
- Delší živostnost z hlediska nabíjecích a vybíjecích cyklů, která je srovnatelná s životností klasických kondenzátorů.

- Velká teplotní stabilita v rozmezí teplot -50 až +60 °C.
- Velmi vysoká hodnota energetické účinnosti, která dosahuje až 98 %.
- Široké spektrum nabíjecích a vybíjecích časů, které může být v rozmezí milisekund až hodin.
- Bezpečnost pro životní prostředí.
- Nižší cena. Platí hlavně pro superkondenzátory založené na bázi uhlíku.

Tabulka 1. Porovnání průměrných hodnot hlavních charakteristik baterií, superkondenzátorů a konvenčních kondenzátorů [3]

<i>Parametr</i>	<i>Baterie</i>	<i>Superkondenzátory</i>	<i>Konvenční kondenzátory</i>
<i>Specifická energie (Wh/kg)</i>	10 – 100	1 – 10	<0.1
<i>Nabíjecí čas</i>	1 – 5 h	1 – 30 s	$10^{-3} – 10^{-6}$ s
<i>Vybíjecí čas</i>	>0.3 h	1 – 30 s	$10^{-3} – 10^{-6}$ s
<i>Životnost (cykly)</i>	1000	$10^6$	$10^6$
<i>Specifický výkon (W/kg)</i>	<1000	10000	$10^6$
<i>Nabíjecí/vybíjecí účinnost</i>	0.7 – 0.85	0.85 – 0.98	>0.95

### 2.1. Superkondenzátory s elektrickou dvouvrstvou (EDLC)

Následující kapitola bude pojednávat o hlavních specifikách superkondenzátorů s elektrickou dvouvrstvou. Jedná se o podskupinu superkondenzátorů (schéma 1), která je nejpočetnější a v současné době nejvyužívanější. Do této skupiny se řadí také finální fluorografenový materiál zmiňovaný v experimentální části.

Kondenzátor s elektrickou dvouvrstvou byl poprvé jako zařízení k uchování elektrického náboje patentován v roce 1957 firmou General Electrics Company [25]. Od té doby prošly EDLC kondenzátory vývojem a v dnešní době jsou již vyráběny a distribuovány po celém světě pro různé druhy aplikací [26, 27]. Jak již bylo zmíněno, tyto druhy superkondenzátorů uchovávají elektrický náboj stejným způsobem, jako konvenční kondenzátory, tedy jeho

separací. Hlavní rozdíl spočívá v mnohem vyšší hodnotě kapacitance, kterou dosahují EDLC systémy. To je docíleno především využitím velké plochy povrchu porézních materiálů. Čím je větší plocha povrchu elektrody, tím je možné uchovat více náboje. Další nespornou výhodou EDLC systémů je malá tloušťka elektrické dvouvrstvy na rozhraní elektrody a elektrolytu.

Konstrukce EDLC kondenzátorů je podobná konstrukci baterií v tom smyslu, že jsou zde dvě elektrody ponořené v elektrolytu a mezi nimi separátor propouštějící ionty. V nabitém stavu se anionty elektrolytu pohybují ke kladně nabitě elektrodě a kationty k elektrodě záporné. Tento pohyb iontů způsobí utvoření dvou dvouvrstev, na každém rozhraní elektroda – elektrolyt jednu. Separace iontů také vede k rozdílu potenciálů. Každé jedno rozhraní elektroda – elektrolyt představuje jeden kondenzátor.

Celkový výkon EDLC systémů je ovlivněn dvěma hlavními faktory. Jedním je aktivní materiál elektrody, který je určující pro kapacitanci zařízení a druhým je elektrolyt, který určuje provozní napětí. Převážně tyto dva faktory určují vnitřní odpor zařízení (ESR).

Provozní napětí je důležitou veličinou pro specifickou energii a výkon a je závislé na stabilitě elektrolytu. V EDLS systémech se rozlišují tři hlavní druhy elektrolytů: vodné (např.  $\text{HSO}_4^-$ ), soli rozpuštěné v organickém rozpouštědle (např.  $\text{Et}_4\text{N}^+\cdot 7\text{ACN}$ ) a iontové kapaliny (např. ethylmethyylimidazol).

Vodné elektrolyty mají nespornou výhodu ve velké konduktivitě, snadnosti použití a nízké ceně. Jejich největší výhodou je však velká hodnota specifické kapacitance při použití uhlíkových elektrod, což je způsobeno vyšší dielektrickou konstantou vodných elektrolytů a malou velikostí jejich iontů [28]. Vyšší vodivost také sníží vnitřní odpor systému (ESR) a zvýší specifický výkon. Oproti ostatním typům elektrolytů jsou však omezeny relativně nízkým pracovním napětím ( $\sim 1,2$  V) [29].

Bezvodé elektrolyty, tedy soli rozpuštěné v organickém rozpouštědle, naopak dovolují pracovat při napětí až 2,7 V [29, 30]. Toto vyšší napětí zajišťuje kondenzátorům vyšší specifickou energii, neboť ta úměrně roste s druhou mocninou napětí. I toto jsou důvody, proč jsou bezvodé elektrolyty oblíbené a hojně užívané u komerčně vyráběných vysokonapěťových superkondenzátorů. Kapacitance EDLC systémů roste se zmenšující se velikostí iontů ( $\text{BF}_4^- > \text{PF}_6^- > \text{Et}_4\text{N}^- > \text{B}_4\text{N}^-$ ).

Speciální místo mezi bezvodými elektrolyty mají iontové kapaliny. Iontové kapaliny jsou skupinou organických solí, které jsou tekuté při relativně nízkých teplotách do cca 100 °C.

Skládají se z velkého organického kationtu a mnohem menšího anorganického nebo organického aniontu. Oproti běžným elektrolytům neobsahují rozpouštědlo. Iontová vodivost při pokojové teplotě je však výrazně menší než u elektrolytů popsanych výše [31]. To je důvod, proč se zatím iontové kapaliny v komerčně dostupných EDLC systémech využívají jen okrajově [32, 33].

Další důležitou proměnnou superkondenzátorů je materiál použité elektrody. V současné době EDLC systémy využívají výhody a vlastnosti uhlíkových materiálů, mezi které patří dobrá chemická stabilita, dobrá elektrická vodivost, dostupnost nebo nízké náklady [34, 35]. Elektrodoých materiálů EDLC systému, které jsou založeny na bázi uhlíku, je nepřehledné množství, proto zde budou rozebrány jen ty nejrozšířenější, viz Tabulka 2. Aktivovaný uhlík je v současné době díky své unikátní kombinaci vysoké vodivosti a velmi vysoké relativní plochy povrchu nejpoužívanějším materiálem pro EDLC elektrody. Mezi jeho nesporné výhody patří také velice snadná dostupnost a příprava. Na základě velikosti specifické plochy povrchu, chemického složení, velikostní distribuce pórů a vodivosti, dosahují elektrody na bázi aktivovaného uhlíku specifické kapacity v rozmezí 100 – 400 F g<sup>-1</sup> [36, 37]. Dalším materiálem, který se pro EDLC elektrody využívá, je uhlík v matici. Jedná se o uhlíkový materiál zasazený do matrice křemíku, hliníku nebo zeolitu. Matrice se následně odstraní a zůstane pouze uhlíkový materiál o přesně definované morfologii [38]. Takto připravený uhlíkový materiál vyniká velice úzkou velikostní distribucí pórů, což zlepšuje difuzi iontů i celkový výkon systému. [39]. Značnou nevýhodou je však náročnost přípravy a tím i vyšší cena. Deriváty karbidu jsou také porézní materiály s dobrou kontrolou distribuce velikosti pórů. Získávají se za vysokých teplot odstraněním atomu kovu z jeho karbidu [40, 41]. Elektrody založené na derivátech karbidu lze použít pouze s nevodnými elektrolyty a dosahují kapacity až 150 F g<sup>-1</sup> [42]. Dalším materiálem, který lze použít pro elektrody v EDLC systémech, jsou uhlíkové nanotrubičky. Ty vynikají díky své nanotubulární struktuře svými elektrickými charakteristikami, avšak mají velice nízkou kapacitanci. Udává se maximum kolem 80 F g<sup>-1</sup>[43]. Aerogely připravované sol-gel metodou jsou dalším materiálem užívaným v EDLC systémech. Typicky se jedná o mesoporézní struktury s kontrolovanou a uspořádanou porozitou. Dosahují však relativně nízké specifické plochy povrchu a středně velké hodnoty kapacity.

Tabulka 2. Vlastnosti nejběžnějších uhlíkových materiálů EDLC elektrod (PP – specifická plocha povrchu, C – specifická kapacitance) [3]

<i>Materiál elektrody</i>	<i>PP (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</i>	<i>C (F g<sup>-1</sup>)</i>		
		<i>Vodné</i>	<i>Soli v org. rozp.</i>	<i>Iontové kapaliny</i>
<i>Aktivní uhlík</i>	1000 – 3000	200 – 400	100 – 150	100 – 150
<i>Uhlík v matrici</i>	500 – 2500	120 – 350	120 – 135	150
<i>Uhlíkové nanotrubičky</i>	120 - 500	20 – 180	20 – 80	20 – 45
<i>Karbidové deriváty</i>	1000 – 1600	---	100 – 140	100 – 150
<i>Černý uhlík</i>	250 – 2000	< 300	---	---
<i>Aerogely</i>	400 – 1000	40 – 220	< 160	---

### 3. Elektrochemické metody

Kapitola stručně popisující základní elektrochemické metody je zařazena z důvodu jejich využití k elektrochemické charakterizaci materiálů v experimentální části práce.

#### Cyklická voltametrie (CV)

Jedná se o jednu z nejčastěji používaných elektrochemických metod pro vyhodnocení výkonu akumulace energie elektrod a zařízení. Jde o cyklické potenciodynamické měření, které je založeno na principu aplikace potenciálu v čase s trojúhelníkovým průběhem a současným sledováním proudu, který se generuje. Cyklická voltametrie se může měřit v dvou- i tříelektrodovém uspořádání elektrochemické cely. U dvouelektrodového systému se napětí přikládá mezi kladnou a zápornou elektrodu, zatímco u tříelektrodového uspořádání je potenciál aplikován mezi pracovní a referenční elektrodu. Rychlost změny napětí/potenciálu v čase se označuje jako skenovací rychlost. V cyklické voltametii je proud, který protéká elektrochemickou celou, vyneseno proti napětí nebo času. Tento výsledný záznam je označován jako voltamogram nebo voltamogramická stopa [44].



### Galvanostatické nabíjení/vybíjení (GCD)

Tato metoda je jedna z nejpoužívanějších pro analýzu a predikci uchovávání energie materiálů v praktických provozních podmínkách. Podstatou této metody je aplikace konstantního proudu do systému. Systém se nabíjí a vybíjí mezi dvěma mezními hodnotami potenciálů a současně se zaznamenává čas změny napětí. U kondenzátorů s elektrickou dvouvrstvou se výsledné napětí lineárně zvyšuje nebo snižuje, podle toku proudu. Analýza galvanostatického nabíjení/vybíjení se využívá k testování cyklické stability systému. Společně s metodou cyklické voltametrie se tato metoda používá pro studium zařízení pro skladování energie a obě metody, pokud je systém stabilní, by měly v tomto ohledu podávat obdobné výsledky [45, 46].

### Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Metoda elektrochemické impedanční spektroskopie je široce využívána pro charakterizaci systémů pro ukládání energie, zejména superkondenzátorů. Je založena na měření impedance systému jako funkce frekvence se stálým potenciálem. Výstup elektrochemické impedanční spektroskopie je nejlépe prezentován Bodeho grafem, což je graf zobrazující hladinu nebo fázi proti frekvenci, nebo Nyquistovým grafem, který zobrazuje imaginární impedanci proti reálné impedanci. Tato spektroskopická metoda je vhodná pro analýzu celé škály charakteristik, jako například impedance, specifická kapacita, ekvivalentní sériový odpor nebo mechanismu ukládání náboje. Zajímavostí je, že úpravou frekvence lze působit na různé vodivé cesty v ekvivalentním obvodu a tím ladit jeho fyzikálně-chemické vlastnosti tak, aby se materiál choval jako rezistor, kondenzátor, atd [47, 48].

## 4. RTG-Fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Metoda, jejíž stručný teoretický úvod je předmětem této kapitoly, je využita v experimentální části jako klíčová pro charakterizaci uhlíkových materiálů z hlediska jejich složení, chemických vazeb a hybridizací.

RTG-fotoelektronová spektroskopie (XPS), která je známa i pod názvem elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA), reprezentuje jednu z nejvyužívanějších metod elektronové spektroskopie. Mezi metody elektronové spektroskopie se řadí také Augerova elektronová spektroskopie (AES) nebo Spektroskopie ztráty elektronové energie (EELS). Tato rodina metod zkoumá elektronovou strukturu povrchu materiálů přes analýzu spekter energií sekundárních elektronů, které jsou materiálem emitovány [49]. Vzhledem k zaměření práce bude zevrubněji popsána jen metoda XPS.

Na začátek krátce nahlédněme oknem do historie. Prapočátek metody XPS hledejme v 80. letech 19. století, kdy Heinrich Hertz pozoroval, že elektricky izolované kovové předměty umístěné ve vakuu jiskří, jestliže je na ně svíceno světlem. Po jeho objeviteli se tento efekt nazýval Hertzův efekt. K vysvětlení tohoto efektu došlo v roce 1905, kdy Albert Einstein popsal transfer energie fotonů do elektronů vázaných v rámci atomu. Ukázal, že pokud je transfer energie větší, než je vazebná energie elektronu, dojde k emisi indukovaných elektronů z atomu. Tento fenomén byl nazván fotoelektrický jev. Za jeho vysvětlení a představení konceptu fotonu dostal Albert Einstein v roce 1921 Nobelovu cenu za fyziku. K využití fotoelektrického jevu pro analytické metody došlo až v 60. letech 20. století, kdy Kai Siegbahn zkonstruoval zařízení, které bylo schopno analyzovat emitované fotoelektrony v dostatečném rozlišení a využít jej k prvkové charakterizaci. Za využití fotoelektrického jevu k analýze materiálu dostal v roce 1981 Kai Siegbahn Nobelovu cenu za fyziku [50, 51, 52].

Metoda RTG- fotoelektronové spektroskopie je povrchově citlivá metoda, která má díky energii použitého budicího záření maximální detekční hloubku 10 nm. Využívá se k zodpovězení otázek, jako jsou například:

- Jaké prvky a v jakém množství se na povrchu materiálu nacházejí?
- Jaká je speciace a její kvantifikace nalezených prvků?
- Jaká je prostorová distribuce prvků na povrchu?
- Pakliže je materiál ve formě tenkého filmu: Jaká je tloušťka tenkého filmu? Jak je tenký film homogenní z hlediska tloušťky i z hlediska chemického složení?

#### 4.1. Základní fyzikální principy

Fotoelektrický jev, nebo také efekt, je klíčový fenomén, který metoda XPS využívá (schéma 2). Vzniká pohlcením energie elektromagnetického záření elektronem vázaným v atomu a jeho následnou emisí. Elektron vyzářený vlivem fotoelektrického jevu nazýváme fotoelektron.

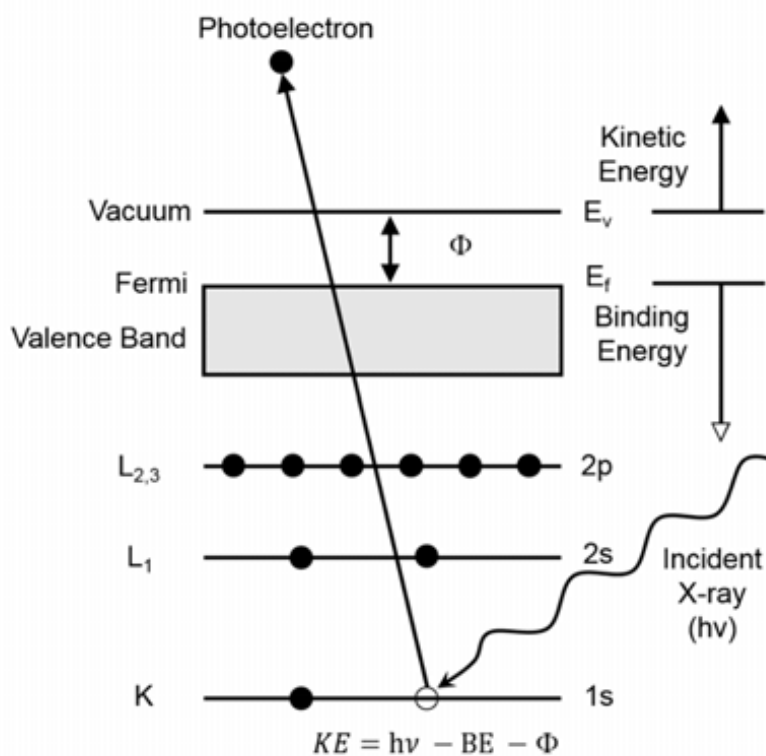


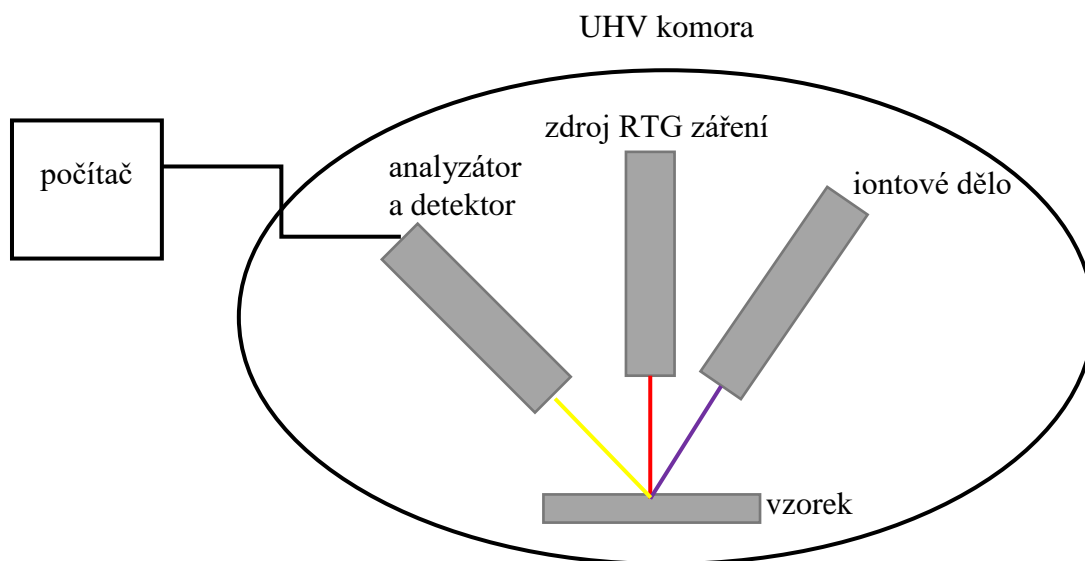
Schéma 2. Schéma emise fotoelektronů. Převzato z [53]

Jelikož jsou fotony nehmotnou a beznábojovou formou energie, plně anihilují během foton-elektronové interakce a celou svou energii předají, což nazýváme neelastickým rozptylem. Je-li energie dostatečná, dojde k vyzáření fotoelektronu o kinetické energii  $E_{kin}$ . Právě kinetická energie fotoelektronu, která nabývá diskrétních hodnot, je základní veličina, která je měřena.

Kinetická energie emitovaných fotoelektronů je měřena v analyzátoru energie a výsledné spektrum je vyobrazeno jako intenzita, která je vyjádřením počtu fotoelektronů, proti energii fotoelektronů. Kinetická energie fotoelektronů je však závislá na energii budícího záření, nereprezentuje tedy „vlastnost“ analyzovaného materiálu. Proto se kinetická energie fotoelektronů přepočítává na vazebnou energii, což je parametr, který identifikuje elektron specificky. Jak jeho příslušnost ke konkrétnímu prvku, tak jeho energetickou hladinu v rámci atomu.

#### 4.2. Instrumentace

Základní hardwarové součásti RTG fotoelektronové spektroskopie, kterými jsou pracovní stůlek se vzorkem, iontové dělo, zdroj RTG záření a analyzátor energie s detektorem, jsou znázorněny na obrázku 3. Klasická XPS analyzuje vzorek za podmínek ultra vysokého vakua (UHV), proto je celý systém zapouzdřen v hermeticky uzavřené komoře.



Obrázek 3. Nákres uspořádání hlavních komponent XPS

Podle hodnoty tlaku se vakuum označuje jako hrubé ( $10^2 - 1$  Pa), jemné ( $1 - 10^{-3}$  Pa), vysoké ( $10^{-3} - 10^{-6}$  Pa) a ultra vysoké ( $10^{-6} - 10^{-9}$  Pa).

Tabulka 3. Tabulka závislosti tlaku a střední volné dráhy molekuly vodíku při teplotě 300 K

<b>Vakuum</b>	<b>Tlak (Pa)</b>	<b>Formovací čas monovrstvy (s)</b>	<b>Střední volná dráha (m)</b>
<i>Atmosférický tlak</i>	101300	$1 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-7}$
<i>Hrubé</i>	133	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-4}$
<i>Jemné</i>	0,133	$1 \times 10^{-3}$	0,1
<i>Vysoké</i>	$1,33 \times 10^{-4}$	1	100
<i>Ultra vysoké</i>	$1,33 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^4$	$1 \times 10^6$

K dosažení ultra vysokého vakua se používá rotačních a turbomolekulárních vývěv. Existují dvě základní podmínky pro potřebu vakua v elektronové spektroskopii.

1. Zabránění rozptylu elektronů na molekulách plynu při cestě ze vzorku do analyzátoru.
2. Zabránění útlumu a zkreslení spektra vlivem povrchové kontaminace.

První podmínka je naplněna už při vysokém vakuu, což je vidět i v Tabulce 3. Ultra vysoké vakuum je potřeba pro splnění druhé podmínky, která vyžaduje, aby adsorbovaná residua plynů z atmosféry negenerovala nepřiměřené množství povrchové kontaminace. Klíčem k jejímu naplnění je maximalizace formovacího času monovrstvy ( $t_m$ ). Jak je vidět v Tabulce 3 doba formování monovrstvy je nepřímo úměrná tlaku.

Jako zdroj RTG záření slouží nejčastěji rentgenka s hliníkovou, popřípadě hořčíkovou anodou (v některých případech je anoda duální, tedy hliníková i hořčíková). Využívá se charakteristického záření linií Al  $K_\alpha$  s energií 1486,6 eV a Mg  $K_\alpha$  s energií 1253,6 eV. Hliníková anoda má tu výhodu, že obsáhne větší škálu energií a poskytuje i užší šířku čáry (pod 1 eV). RTG zdroj vedle těchto hlavních emisních linií generuje i další, méně výrazné linie, které jsou však rušivé a tvoří tzv. Bremsstrahlungovo pozadí. Pro lepší energetické rozlišení a pro odstranění Bremsstrahlungova pozadí slouží monochromátor RTG svazku. Monochromátor tvořený zahnutým quartzovým krystalem, zdroj RTG záření a vzorek jsou umístěny po obvodu tzv. Rowlandova kruhu. Podle Braggova zákona dojde k monochromatizaci RTG svazku a k jeho zaostření na povrch vzorku.

Iontové dělo u metody RTG-fotoelektronové spektroskopie neslouží jako primární zdroj záření, jako například u metody hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS), ale je její nedílnou součástí z důvodu čištění vzorku oprašováním a pro možnost hloubkového profilování. Obvykle se jedná o iontové dělo s jednoduchou konstrukcí. Komora, kde se formují ionty, urychlovací elektroda a elektrostatické čočky pro fokusaci iontů. Iontová děla v tomto případě dělíme hlavně podle metody formování iontů. Nejčastějšími typy užívané u této metody jsou (i) se studenou katodou a (ii) s Kaufmannovým zdrojem.

Jedna z nejdůležitějších hardwarových částí RTG-fotoelektronové spektroskopie je analyzátor energií. Tato komponenta slouží k analýze kinetické energie fotoelektronů uvolněných ze vzorku. V současné době se používají především (i) koncentrické hemisférické analyzátory, (ii) hemisférické sektorové analyzátory a v menší míře ještě (iii) cylindrické zrcadlové analyzátory. Zevrubněji bude popsán nejběžněji užívaný koncentrický hemisférický analyzátor.

Koncentrický hemisférický analyzátor vyniká především svým přesným rozlišením energií. Skládá se ze dvou koncentrických hemisfér s poloměrem  $R_1$  a  $R_2$ . Oproti vnitřní hemisféře je na vnější hemisféru přiložen negativní potenciál ( $-V$ ). Střední poloměr  $R_0$  ( $R_0 = (R_1 + R_2)/2$ )

popisuje ekvipotenciální rovinu, která spojuje vstupní a výstupní štěrbinu o šířkách  $w_1$  a  $w_2$ . Energie elektronu  $E_0$  je přímo úměrná aplikovanému rozdílu potenciálů  $\Delta V$ ,  $E_0 = k_s e \Delta V$ , kde  $k_s$  je konstanta spektrometru.

Koncentrický hemisférický analyzátor je systém, který energii rozptyluje a je tedy možné současně detekovat přicházející elektrony na různých místech disperzní roviny. Z tohoto důvodu se za analyzátozem energie nachází multikanálový detektor, který umožňuje paralelní multikanálovou detekci určitého energetického rozsahu (obvykle 10% energie průchodu).

## 5. Cíle DP

Hlavním cílem předložené práce bylo syntetizovat, analyzovat a popsat nový elektrodový materiál pro superkondenzátory na bázi grafenového derivátu, jehož syntéza by byla jednoduchá, levná a ekologická, a který by vykazoval vhodné superkapacitní vlastnosti pro praktické využití.

Dílními cíli disertační práce bylo:

- Teoretické studium problematiky superkondenzátorů, jejich elektrodoových materiálů a vhodných metod analýzy.
- Syntéza elektrodového materiálu izotermickým žháním a její optimalizace.
- Komplexní analýza morfologie, porozity a povrchu materiálu metodami skenovací elektronovou mikroskopií, transmisní elektronovou mikroskopií, transmisní elektronovou mikroskopií ve vysokém rozlišení, Brunauer-Emmett-Tellerovou analýzou, RTG-fotoelektronovou spektroskopií, Ramanovou spektroskopií.
- Detailní charakterizace superkapacitních vlastností materiálu metodami cyklické voltametrie, galvanostatického nabíjení/vybíjení a elektrochemické impedanční spektroskopie.
- Popis mechanismu uchování náboje v nově připraveném materiálu pomocí výpočetních metod teorie funkcionálu hustoty a metody rozšířených vln.
- Ověření praktické využitelnosti materiálu napájením jednoduchého obvodu.

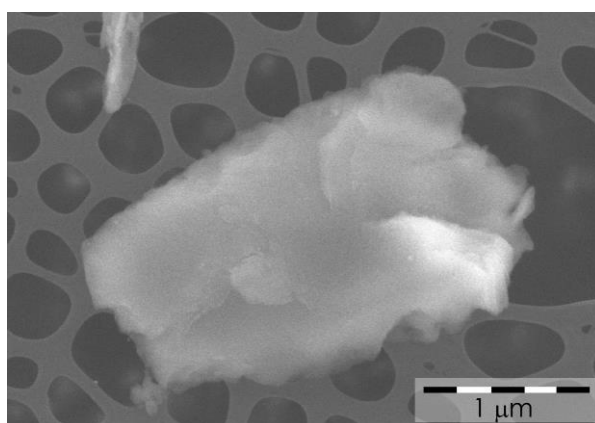
## 6. Výsledky a diskuze

Tato kapitola pojednává o charakterizaci vstupního materiálu, kterým byl komerčně dostupný plně fluorovaný grafit (Sigma Aldrich) a o následné syntéze a charakterizaci výsledných produktů fluorovaného grafenu (fluorografenu).

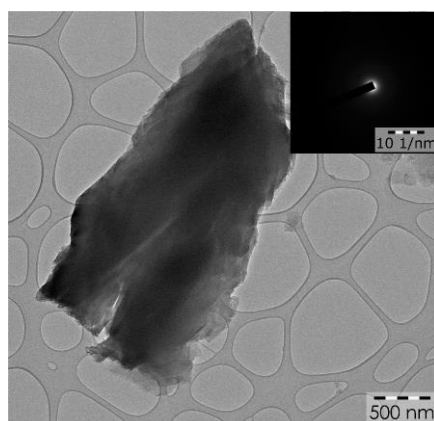
### 6.1. Prekurzor

Jako výchozí materiál byl zvolen komerčně dostupný polymerní plně fluorovaný grafit (Sigma-Aldrich) se zastoupením fluoru > 61 hm%, který je běžně používán jako průmyslový lubrikant.

Morfologie a velikost prekurzoru byla zkoumána mikroskopickými technikami SEM a TEM (obrázky 4 a 5). Z obrázků je patrné, že prekurzor má mnohvrstevnou grafitovou morfologii s laterálním rozměrem cca 2.5  $\mu\text{m}$ . Vložený difrakční záznam, v obrázku 5, z elektronové difrakce vybrané oblasti (SAED) potvrzuje amorfní povahu materiálu.

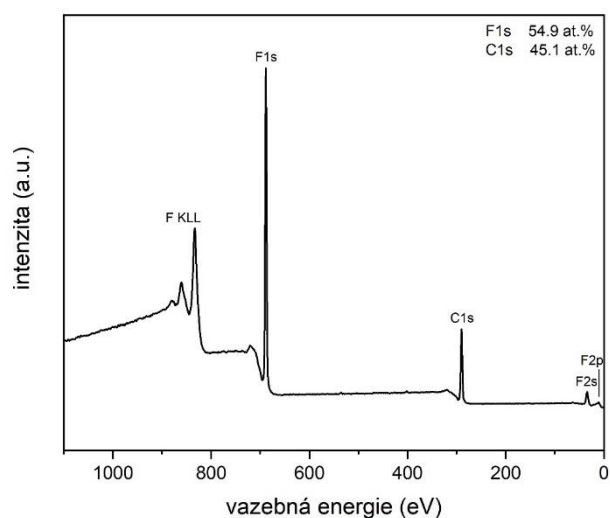


Obrázek 4. SEM snímek grafitového prekurzoru



Obrázek 5. TEM snímek grafitového prekurzoru s vloženou elektronovou difrakcí vybrané oblasti

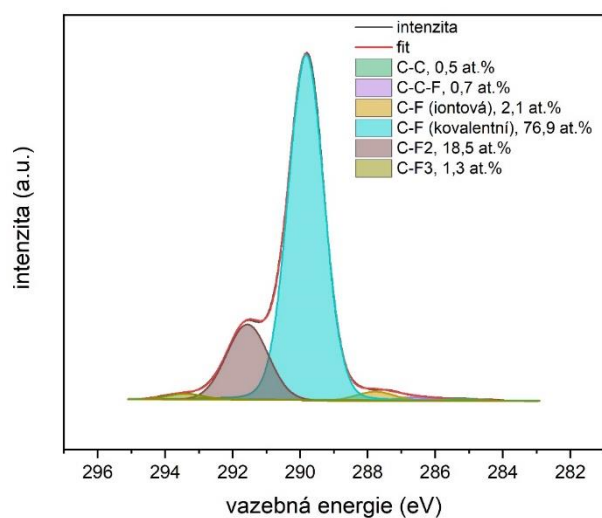
Detailní chemická analýza povrchu prekurzoru byla provedena metodou XPS. Přehledové XPS spektrum na obrázku 6 zobrazuje prvkové složení s relativní kvantifikací v atomárních procentech. Ve spektru jsou pozorovatelné pouze píky náležící prvkům uhlíku a fluoru. Konkrétně se v případě uhlíku jedná o C1s pík a v případě fluoru o F2p, F2s, nejvýraznější F1s pík a Augerovy F KLL linie. Ze spektra je tedy patrné, že se prekurzor skládal pouze z prvků fluoru a uhlíku v relativním atomárním zastoupení 54,9% a 45,1%, v tomto pořadí, bez přítomnosti nečistot.



Obrázek 6. Přehledové spektrum prekurzoru s kvantifikací v atomárních procentech

XPS spektrum uhlíku ve vysokém rozlišení rozložené do jednotlivých komponent dává detailní informaci o vazbách, ve kterých se uhlík v prekurzoru nachází (obrázek 7). Jedná se o vazby C-C, C-F-F, C-F iontová, C-F kovalentní, C-F<sub>2</sub> a C-F<sub>3</sub>, v tomto pořadí na energiích 284,8 eV, 286,6 eV, 287,9 eV, 289,8 eV, 291,5 eV a 293,6 eV.





Obrázek 7. Rozložené C1s XPS spektrum prekurzoru s vyznačenými vazbami uhlíku

## 6.2. Syntéza fluorografenových derivátů

Fluorografenové deriváty byly připravovány řízenou defluorinací výchozího materiálu, která byla prováděna izotermickým žháním 25 mg materiálu při teplotě 450 °C ve vodíkové atmosféře (schéma 3). Nárůst teploty byl nastaven na 15 °C min<sup>-1</sup> a tlak plynu byl nastaven na 1 bar. Z důvodu vzniku agresivních meziproduktů byl vodíkový plyn kontinuálně proplachován rychlostí 40 ml min<sup>-1</sup>. Izotermické žhání bylo prováděno v reakční komoře XRK 900 přístroje RTG difraktometru X'Pert PRO MPD po různé časové intervaly od 1 do 24 hodin.

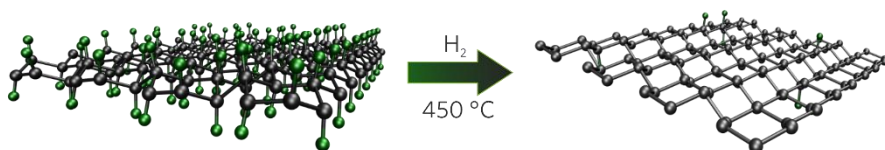


Schéma 3. Schéma syntézy fluorografenového elektrodového materiálu

Pro detailnější zkoumání byly následně vybrány syntézy od 12 do 24 hodin z důvodu relevantních pozorovatelných změn. Konkrétně šlo o časy 12, 14, 16, 18, 20, 22 a 24 hodin.

## 6.3. Analýza získaných dat

Pro pochopení a vysvětlení superkapacitních vlastností nasyntetizovaného fluorografenového materiálu byla provedena celá řada elektrochemických analýz a teoretických kalkulací, které byly podpořeny množstvím dalších experimentálních metod. V této kapitole budou výsledky jednotlivých analýz popisovány a diskutovány.

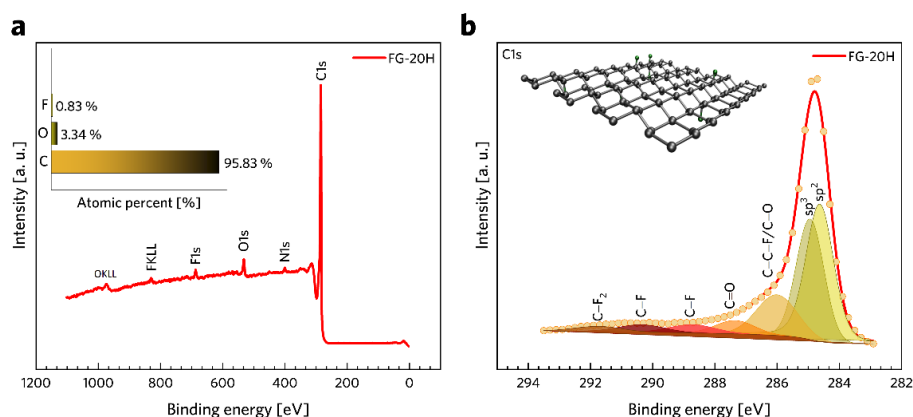
Prvkové složení a kvantifikace jednotlivých prvků prekursoru a jednotlivých vzorků fluorovaného grafenu je uvedena v Tabulce 4. Z této tabulky lze vyčíst, že k výrazné defluorinaci plně fluorovaného grafenu došlo během 12 hodin izotermické redukce. Obsah fluoru se víceméně ustálil mezi 14 až 18 hodinami redukce na hodnotě cca 0,9 at.%. K výraznějšímu poklesu množství fluoru, na hodnotu cca 0,5 at.% pak došlo po 24 hodinách defluorinace. Relativní zastoupení uhlíku naopak s narůstajícím časem redukce stoupalo. Z původních 45,1 at.% v prekursoru až na 96,0 at.% ve vzorku redukováném 24 hodin. Tento jev může souviset s přeskupením nebo rozštěpením uhlíkových ad-atomů vlivem termálního rozkladu fluorografenu. Podobný trend lze pozorovat u fluorografenových materiálů připravovaných při jiných teplotách nebo při konstantní teplotě ale při různých tlacích [54, 55, 56].

Tabulka 4. Prvkové složení derivátů fluorografenu podle XPS analýzy

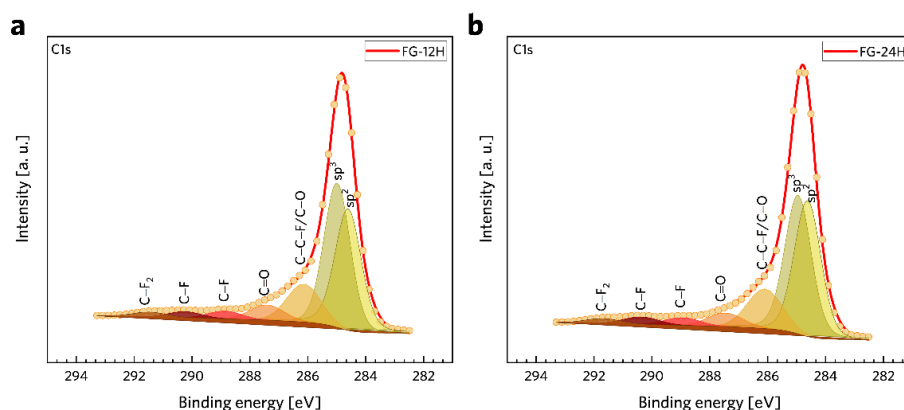
<b>Doba žhání (min)</b>	<b>C1s (at.%) ±0,1</b>	<b>O1s (at.%) ±0,1</b>	<b>F1s (at.%) ±0,1</b>
120	74,8	2,3	22,9
720	95,0	3,6	1,4
840	95,3	3,8	0,9
960	95,6	3,5	0,9
1080	95,7	3,4	0,9
1200	95,8	3,4	0,8
1320	95,9	3,4	0,7
1440	96,0	3,5	0,5

Přehledové XPS spektrum s prvkovou kvantifikací vzorku FG-20H je vyobrazeno v obrázku 8a. Přítomnost nepatrného množství dusíku (cca 0,6 at.%) je zapříčiněna residuem z rozpouštědla dimethylformamid. Obrázek 8b znázorňuje XPS spektrum píku uhlíku (C1s) ve vysokém rozlišení. Dekonvoluce píku byla provedena za použití Gaussovských funkcí a s korekcí pozadí typu Shirley. Spektrum bylo rozloženo sedmi symetrickými komponentami, které odpovídají různým funkčním skupinám, ve kterých se zde uhlík nachází. Vazbám uhlík-uhlík odpovídají první dva píky na vazebných energiích 284,63 eV a 284,94 eV. Konkrétně jde o vazbu C=C v hybridizaci  $sp^2$  a vazbu C-C v hybridizaci  $sp^3$ . Další píky na hodnotách vazebné energie 286,01, 287,35, 290,36 a 291,74 eV odpovídají vazbám C-C-F/C-O, C=O, C-F a C-F<sub>2</sub>. Pík, který se vyskytuje na energii 288,44 eV, odpovídá semi-iontové vazbě C-F, ke které došlo částečnou transformací kovalentní C-F vazby [57]. Tento fenomén může být vysvětlen posunem elektronového mraku kovalentní C-F vazby vlivem formování H-vazeb [58]. Spektra uhlíku ve vysokém rozlišení s dekonvolucí vzorků FG-12H a FG-24H jsou na obrázku 9a a 9b.

Z hlediska funkčních skupin a vazeb uhlíku jsou stejná jako u vzorku FG-20H. Za pozornost stojí především opačná intenzita píků C-C(sp<sup>2</sup>) a C-C(sp<sup>3</sup>) než tomu bylo u vzorku FG-20H. Tento vývoj poměrů sp<sup>3</sup>:sp<sup>2</sup> je v souladu se sledováním této hodnoty pomocí Ramanovy spektroskopie, v jejíž části bude původ a vliv tohoto vývoje diskutován podrobněji.



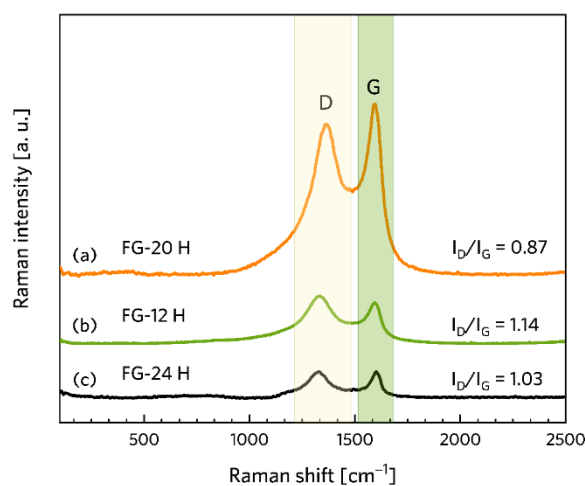
Obrázek 8. XPS spektra vzorku FG-20H a) přehledové s kvantifikací, b) C1s ve vysokém rozlišení



Obrázek 9. XPS C1s spektra ve vysokém rozlišení vzorků a) FG-12H a b) FG-24H

Ramanova spektroskopie byla použita jednak jako komplementární metoda k XPS z hlediska určení hybridizací uhlíků a jednak jako metoda poskytující informaci o průměrném počtu vrstev grafenového materiálu a o množství a původu defektů [59, 60]. V Ramanovských spektrech lze identifikovat tzv. D a G pásy, které se vztahují ke konkrétní hybridizaci uhlíku. Sp<sup>3</sup> hybridizaci uhlíku a defekty odpovídají D pásu, zatímco G pás poukazuje na sp<sup>2</sup> hybridizaci uhlíku. Vzájemný poměr D a G pásů ( $ID/IG$ ) lze využít k charakterizaci defektů u grafenových materiálů.

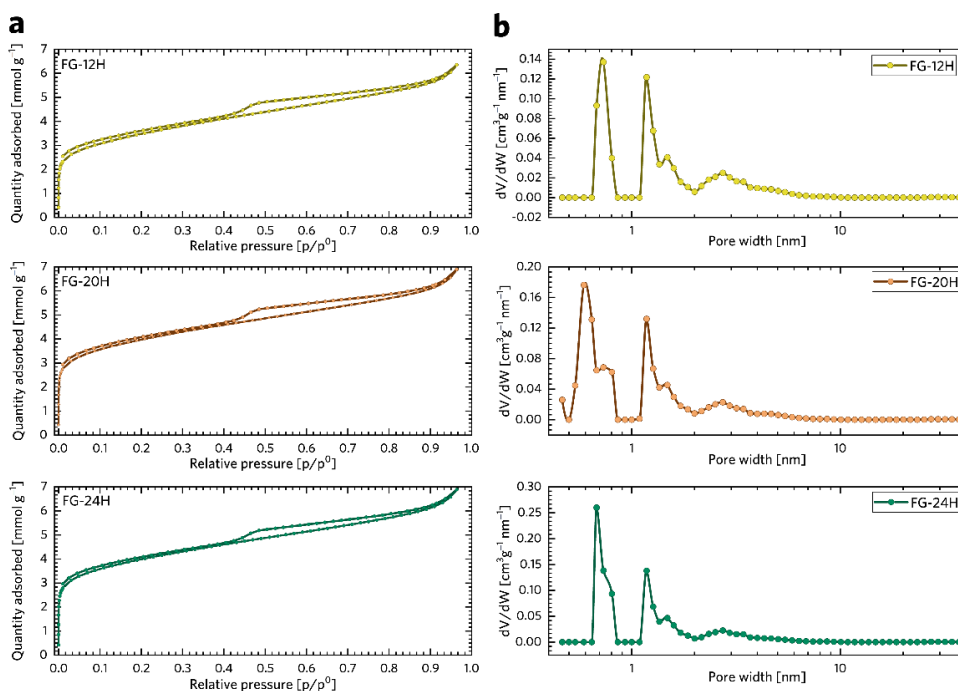
Obrázek 10 zobrazuje Ramanova spektra materiálů FG-12H, FG-20H a FG-24H s vypočítaným poměrem D a G pásů. U vzorku FG-12H byl  $I_D/I_G$  poměr 1,14, zatímco u vzorku FG-20H poměr klesl na hodnotu 0,87. Tento pokles v hodnotě poměru značí narůstající zastoupení SP2 hybridizace uhlíkových atomů. Vzorek FG-24 H má hodnotu poměru opět vyšší, 1,03, což poukazuje na narůstající počet defektů ve struktuře doprovázených narušením pí-konjugovaných domén. Malý posun D pásu u vzorku FG-20H z  $1363\text{ cm}^{-1}$  na  $1332\text{ cm}^{-1}$  může být vysvětlen přeskupením nebo rozštěpením uhlíkových ad-atomů. Nejednotvárný vývoj D/G poměrů poukazuje na komplexnost strukturních změn v materiálu, který je dále patrný v elektrochemických vlastnostech.



Obrázek 10. Ramanova spektra vzorků FG-12H, FG-20H a FG-24H s vyznačením D a G pásů

Specifická plocha povrchu a velikostní distribuce pórů byla analyzována metodou BET. Na obrázku 11a můžeme vidět absorpčně-desorpční izotermy  $N_2$  při teplotě 77 K vzorků FG-12H, FG-20H a FG-24H. Za použití IUPAC standardu značení izoterm lze tyto popsat jako kombinace typů I a IV, přičemž tyto typy potvrzují přítomnost mikropórů a mezopórů. Úzká hysterezní smyčka značí, že nedochází k výraznému zpoždění kapilární evaporace dusíku, což lze popsat jako strukturu s otevřenými póry. Dle BET měl vzorek FG-12H specifickou plochu povrchu  $308\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , vzorky FG-20H a FG-24H měly oba shodně  $335\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Nepatrný nárůst specifické plochy povrchu o cca 8 % byl způsoben delší dobou tepelné redukce materiálů. V grafu hierarchické distribuce pórů (obrázek 11b) lze vidět přítomnost mikropórů s velikostí do 1 nm a mezopórů s velikostí v rozmezí 2 až 10 nm. Z grafů je dále patrné, že množství větších pórů zůstává víceméně konstantní, zatímco zastoupení mikropórů s delším časem

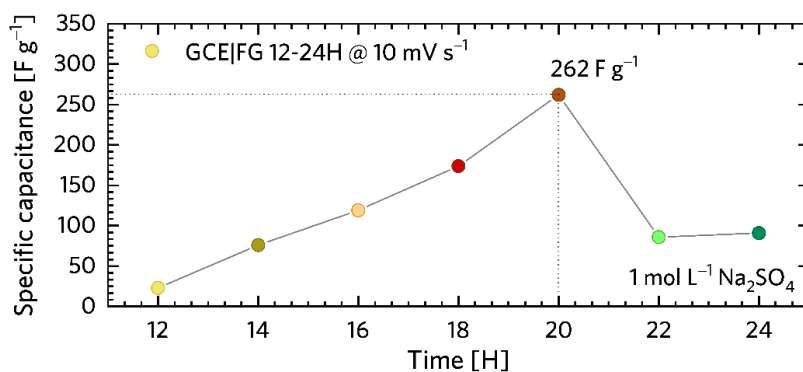
redukce ztelně narůstá. Tento nárůst naznačuje, že materiál prochází strukturálními změnami, jako jsou například uvolňování fragmentů nebo formování vakancí.



Obrázek 11. a) Adsorpčně-desorpční izotermny N<sub>2</sub> při teplotě 77 K, b) distribuce pórů

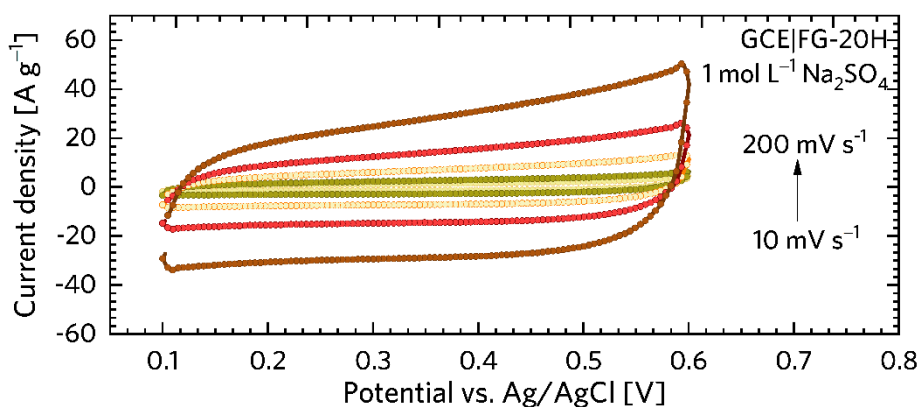
Kapacitní vlastnosti materiálů byly zkoumány především za použití elektrochemických metod. Bylo použito rozhraní elektroda/elektrolyt a byl sledován jak potenciál, tak proud. 1 M síran sodný, byl jako elektrolyt použit pro svou neutralitu, jednoduchou aplikaci, nekorozivní charakter, neškodnost životnímu prostředí a v neposlední řadě pro relativně jednoduše vysvětlitelný mechanismus uchování elektronů.

Vzorek FG-20H byl tedy vyhodnocen jako vzorek s nejlepší proudovou odezvou a s maximem specifické kapacity 262 F g<sup>-1</sup> (obrázek 12).



Obrázek 12. Hodnoty specifické kapacity materiálů syntetizovaných v časovém rozmezí 12 až 24 hodin

Tvary naměřených cyklických voltamogramů jsou symetrické a jejich tvar je přibližně obdélníkový, což znamená, že materiál vykazuje výborné kapacitní vlastnosti. Dokonce i při vyšších skenovacích rychlostech, což je vidět na obrázku 13, lze pozorovat stabilní výkon materiálu. Vidíme zde cyklické voltamogramy materiálu FG-20H při skenovací rychlosti od  $10 \text{ mV s}^{-1}$  až po  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , jejichž tvar je stále symetrický a přibližně obdélníkový.

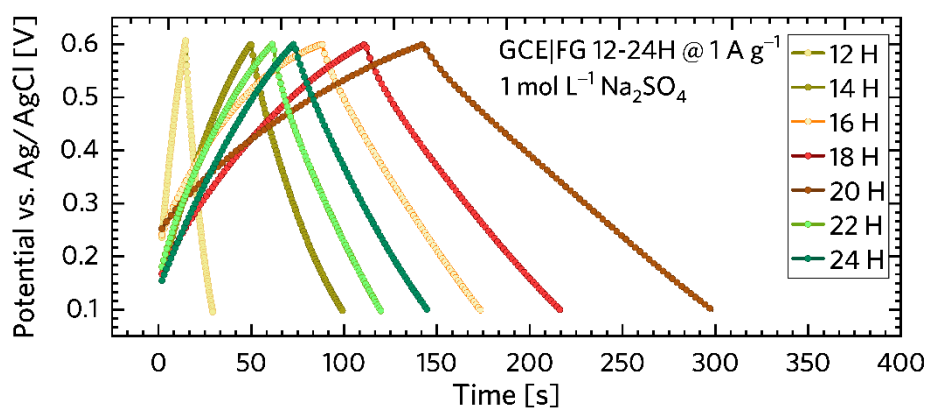


Obrázek 13. Cyklické voltamogramy materiálu FH-20H při skenovacích rychlostech od  $10 \text{ mV s}^{-1}$  do  $200 \text{ mV s}^{-1}$

Plně fluorovaný grafen, kde každý atom uhlíku váže jeden atom fluoru, je ideální izolant s odporem větším než  $10^{12} \Omega$  [61]. Oproti tomu částečně fluorovaný grafen se chová jako polovodič, jehož šířka zakázaného pásu je závislá na míře fluorinace [62]. Zhoršování kapacitních vlastností materiálu po 20 hodinách syntézy může být vysvětleno prvkovým složením a defekty ve struktuře. Jak je patrné z XPS analýzy, ve vzorku fluorografenu redukovaného ve vodíkové atmosféře při  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  dochází ke změně poměru fluoru a uhlíku od 1.44 do 0.54. Se snižujícím se obsahem fluoru dochází ke snižování odporu materiálu až do chvíle, kdy další defluorinace nezpůsobuje zásadní snižování odporu. V případě redukce za výše uvedených podmínek se jedná o čas syntézy 20 hodin. Naopak následné zvyšování odporu může souviset s narůstajícím poměrem C-C/C-F vazeb, který mění typ vodivostních defektů. Data popisující vývoj odporu materiálu bude diskutován v rámci impedanční spektroskopie. Jak je známo, jednovrstevný grafen se chová jako ideální vodič díky  $sp^2$  hybridizaci atomů uhlíku, které formují pí-konjugovaný systém. Oproti tomu fluorografen přichází o vodivost s každým atomem uhlíku v hybridizaci  $sp^3$ . Lze usuzovat, že množství atomů fluoru a druh defektu struktury hrají v chemii fluorografenu důležitou roli. Pro detailnější pochopení mechanismu uchování energie byla studována elektrodová kinetika. Celkové množství uchovaného náboje v materiálu elektrody je dáno kombinací kapacitních a interkalačních

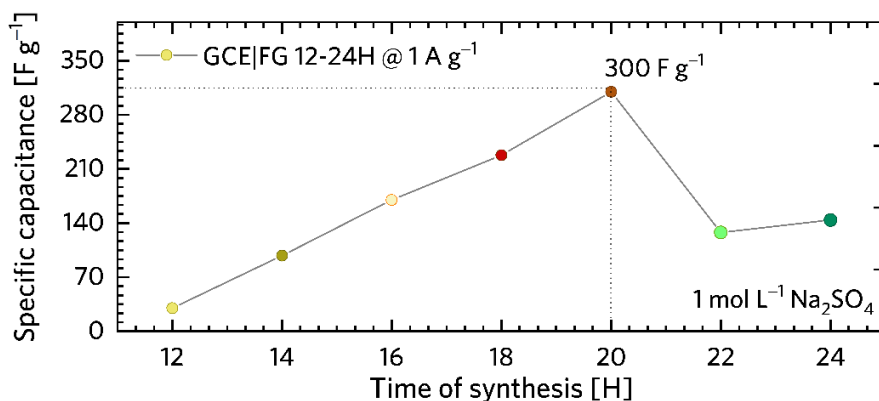
efektů. Kromě toho se kapacitní efekt ještě skládá ze dvou různých mechanismů. Jsou to redoxní reakce a formování dvouvrstvy na rozhraní elektroda/elektrolyt (iontová adsorpce/desorpce).

Kapacitní vlastnosti materiálu byly dále detailně studovány pomocí galvanostatického nabíjení a vybíjení (GCD). Galvanostatické nabíjení/vybíjení může indikovat, zda se materiál chová jako EDLC, zda má pseudokapacitní vlastnosti, nebo jaký je vnitřní odpor materiálu. Obrázek 14 zobrazuje profily galvanostatického nabíjení/vybíjení fluorografenových vzorků. Tyto profily vykazují téměř symetrický tvar nabíjení a vybíjení bez výskytu redoxních vln, což poukazuje na velice vhodné kapacitní vlastnosti. Linearita profilů také dokazuje, že se použitý materiál chová jako kondenzátor s elektrickou dvouvrstvou.



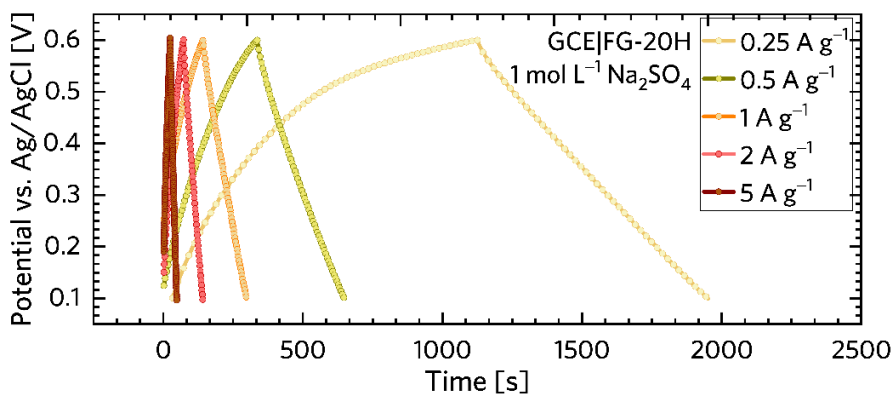
Obrázek 14. Křivky galvanostatického nabíjení/vybíjení materiálů syntetizovaných v časech 12 až 24 hodin

Graf na obrázku 15 vykresluje trend vývoje specifické kapacitance fluorografenových materiálů při konstantní proudové hustotě  $1 \text{ A g}^{-1}$ . Maximální hodnota specifické kapacity,  $C_{\text{sp}} = 300 \text{ F g}^{-1}$ , byla naměřena u vzorku, který byl syntetizován 20 hodin. Tato měření opět potvrdila, že vzorek označený FG-20H vykazuje nejlepší superkapacitní vlastnosti, a proto byl vybrán pro zevrubnou analýzu.



Obrázek 15. Trend vývoje specifické kapacity materiálů syntetizovaných v časech 12 až 24 hodin

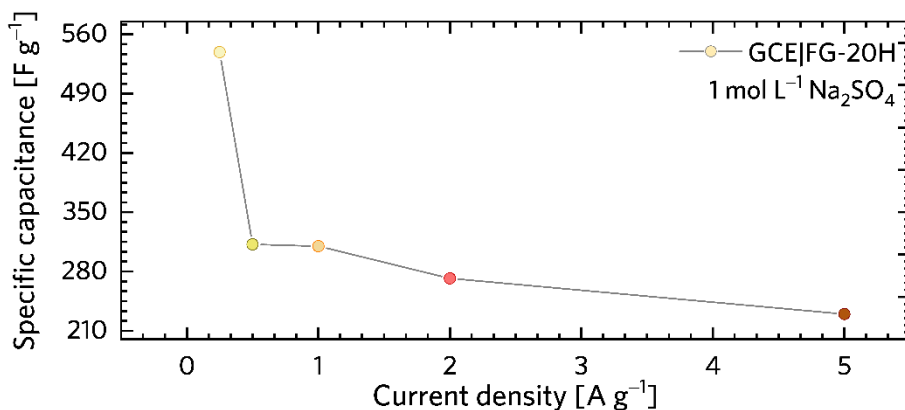
Obrázek 16 zobrazuje křivky galvanostatického nabíjení/vybíjení vzorku FG-20H při různých proudových hustotách v rozmezí od  $0,25 \text{ A g}^{-1}$  do  $5 \text{ A g}^{-1}$ . Tvar všech GCD křivek napříč použitými proudovými hustotami je téměř symetrický, což opět dokazuje velmi dobré kapacitní vlastnosti.



Obrázek 16. Křivky galvanostatického nabíjení/vybíjení materiálu FG-20H při různých proudových hustotách

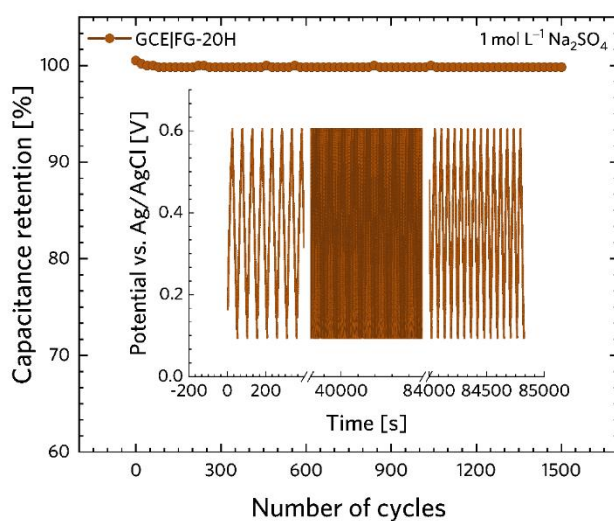
Na obrázku 17 jsou znázorněny hodnoty specifické kapacity materiálu FG-20H při různých proudových hustotách. Maximální hodnoty specifické kapacity ( $C_{sp} = 539 \text{ F g}^{-1}$ ) bylo očekávatelně dosaženo při použití nejnižší proudové hustoty  $0,25 \text{ A g}^{-1}$ . Tato hodnota proudové kapacity je vyšší než u jiných materiálů, které jsou na uhlíkovém základu [63, 64, 65]. S narůstající proudovou hustotou hodnota specifické kapacity typicky klesá, u tohoto materiálu na  $C_{sp} = 230 \text{ F g}^{-1}$  při proudové hustotě  $5 \text{ A g}^{-1}$ .





Obrázek 17. Hodnoty specifické kapacity materiálu FG-20H při různých proudových hustotách

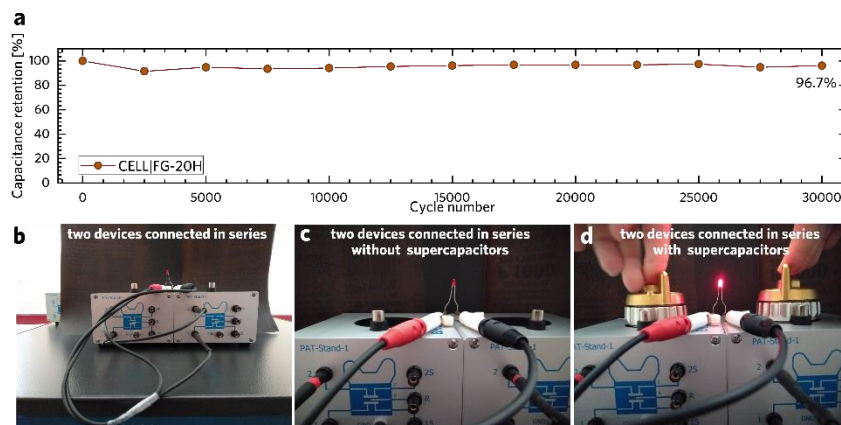
Stabilita vzorku FG-20H byla studována cyklickým nabíjením a vybíjením materiálu. Obrázek 18 zobrazuje křivku stability po 1500 nabíjecích/vybíjecích cyklů. Specifická kapacitance materiálu zůstávala v tříelektrodovém uspořádání stabilní po minimálně 1500 cyklů. Tento výsledek reflektuje potenciál materiálu pro využití jako superkondenzátor.



Obrázek 18. Křivka stability materiálu v tříelektrodovém uspořádání

Kromě testu stability systému v tříelektrodovém uspořádání byl proveden tento test i v dvuelektrodovém uspořádání. Bylo provedeno 30 000 nabíjecích/vybíjecích cyklů a jak lze vidět na obrázku 19a, hodnota specifické kapacity materiálu zůstala na 96,7 % z původní specifické kapacity. Obrázek 19b-d zobrazuje sériové zapojení dvou cel, kde byl jako

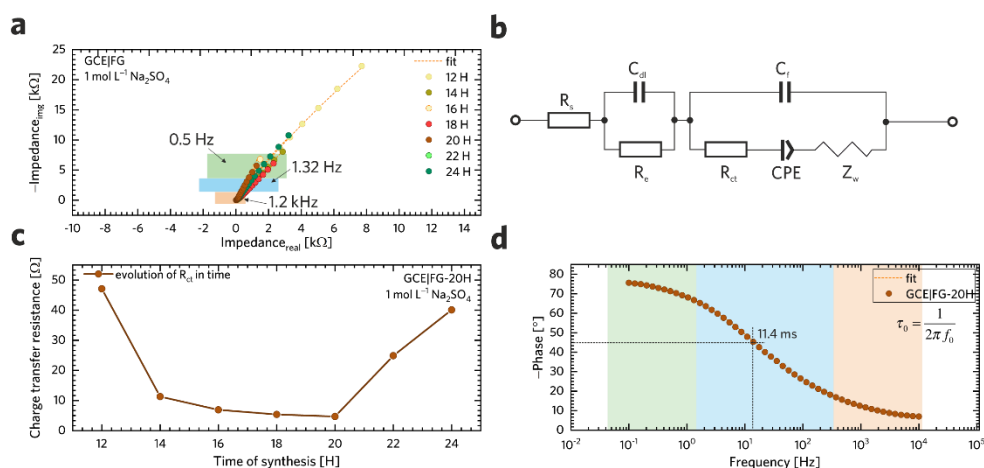
superkondenzátor použit materiál FG-20H, a úspěšné napájení jednoduchého elektrického obvodu s rozsvícením LED diody.



Obrázek 19. a) křivka stability materiálu ve dvuelektrodevém uspořádání a b-d) využití materiálu FG-20H k napájení jednoduchého obvodu s LED diodou

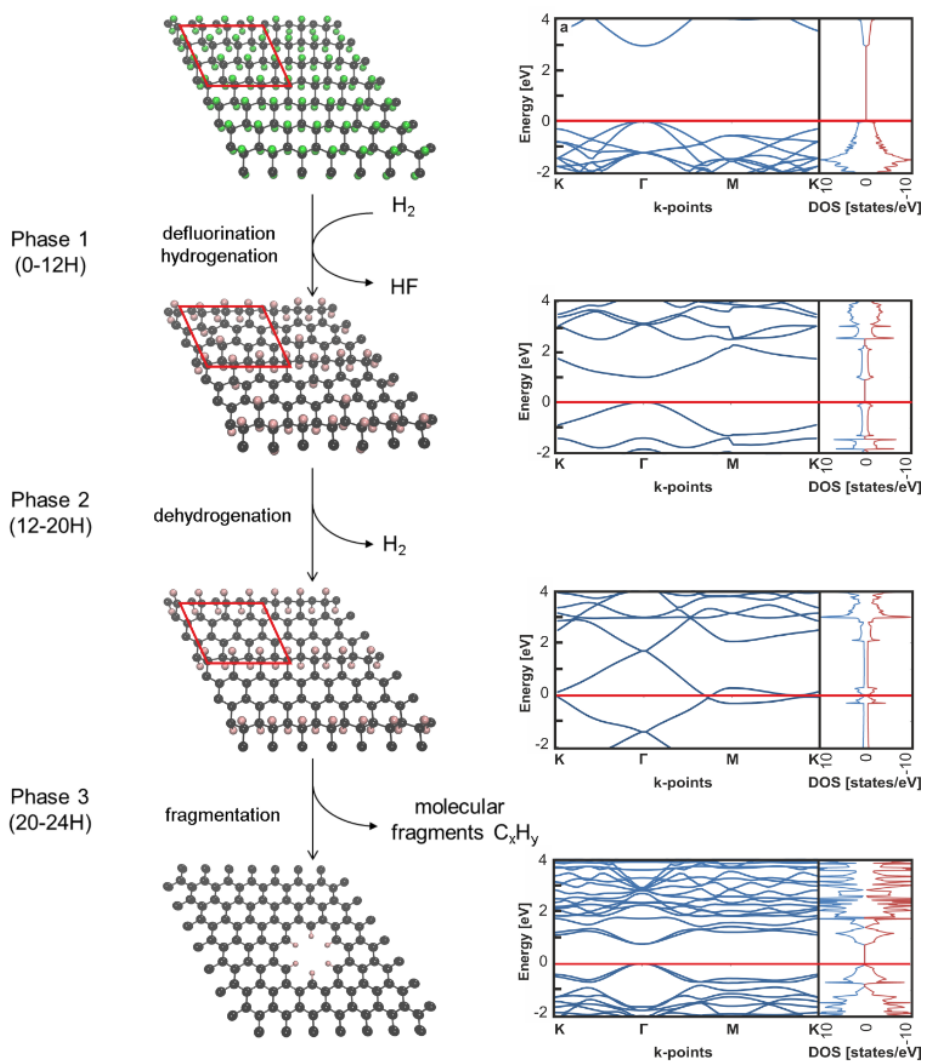
Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) byla použita pro detailnější vhléd do elektrochemických vlastností fluorografenových derivátů. Obrázek 20a ukazuje zaznamenaná spektra ve formě Nyquistových grafů. Spektra byla analyzována pomocí ekvivalentního obvodu, který je znázorněn na obrázku 20b. Z Nyquistových grafů lze vidět, že žádná spektra ve vysokofrekvenční oblasti ( $f < 1,2$  kHz) nemají půlkruhový charakter, což by značilo odpor v přenosu náboje ( $R_{ct}$ ). Tento charakter je také spojen s faradickou reakcí na rozhraní elektroda/elektrolyt. Z literatury je známo, že mikroporézní struktury umožňují rychlou iontovou výměnu, která může způsobit nárůst  $R_{ct}$  [66, 67]. Navíc přítomnost semi-iontové C-F vazby pozitivně ovlivňuje elektrickou vodivost [68]. Na základě zjištěných vlastností analyzovaných materiálů je lze označit za EDLC superkondenzátory. V oblasti středních frekvencí ( $f < 1,32$  Hz) je vidět sklon spekter cca  $45^\circ$ . Tento sklon popisuje difúzi iontů z elektrolytu do elektrody, což odpovídá Warburgově impedanci [69, 70]. Téměř lineární průběh Nyquistova grafu v oblasti nízkých frekvencí ( $f < 0,5$  Hz) značí velmi dobrou difúzi elektrolytu v systému a stejně tak velice dobré kapacitní vlastnosti. Lze pozorovat, že křivka Nyquistova grafu odpovídající vzorku FG-20H je více skloněna k ose y. Tento sklon indikuje větší kapacitanci materiálu, než u zbývajících vzorků. Data byla fitována obvodem z obrázku 20b. Hodnoty  $R_{ct}$ , jak znázorňuje obrázek 20c, postupně klesaly od  $47,1 \Omega$  (vzorek FG-12H) až na  $4,7 \Omega$  (vzorek FG-20H). Z naměřených hodnot lze pozorovat zlepšující se elektronový transfer. U vzorků FG-22H a FG-24H opět došlo k prudkému nárůstu hodnoty  $R_{ct}$  na  $24,9 \Omega$  a  $40,1 \Omega$ . Za tento trend opětovného nárůstu odporu je odpovědný nárůst počtu atomů uhlíku

ve struktuře, který souvisí i se změnou typu defektů. Tato skutečnost již byla podrobněji diskutována u Ramanovy spektroskopie. Pro detailní analýzu impedančního spektra vzorku FG-20H byla provedena Bodeho analýza, jejíž výsledky jsou znázorněny na obrázku 20d. Z Bodeho analýzy lze vyčíst, že při vysokých frekvencích (oranžová oblast) je fázový úhel blízký 0 a to značí převážně odporové vlastnosti materiálu. Při snižování frekvence (modrá oblast) fázový úhel roste k 45 °, což odpovídá nárůstu kapacitních vlastností. Plně kapacitní odezvu materiál vykazuje v oblasti nízkých frekvencí (zelená oblast), kde se fázový úhel dostává na hodnotu 76 °. Tato hodnota fázového úhlu 76 ° se blíží hodnotě ideálního kondenzátoru, u kterého je to 90 ° [71]. Frekvence, při které fázový úhel dosahuje 45 °, je bod, kde je příspěvek kapacity a odporu v rovnováze. Časová konstanta (měřená při fázovém úhlu 45 °) je doba nezbytná pro vybití testovaného materiálu s účinností 63 %. Časová konstanta byla vypočtena na hodnotu 11,4 ms. Tato hodnota ve srovnání s dříve publikovanými výsledky uhlíkových derivátů, které měly hodnoty časových konstant 26 ms a 14 ms, je více než dobrá [72, 73].



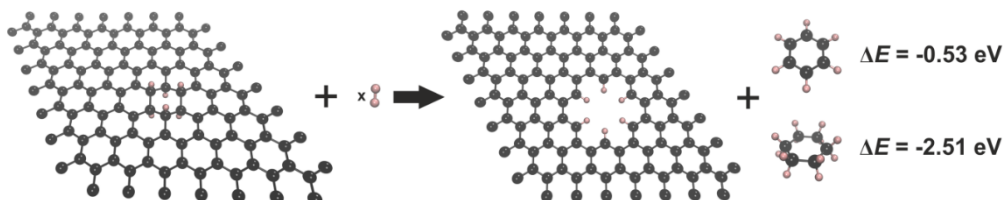
Obrázek 20. a) spektra ve formě Nyquistových grafů, b) odifikovaný Randlesův obvod používaný pro fitování dat, c) trend změny  $R_{ct}$  v závislosti na čase syntézy a d) výsledky Bodeho analýzy

Pro teoretické vysvětlení reakce pozorované během experimentu lze navrhnout následující mechanismus (obrázek 21). V první fázi (0–12 h) probíhá defluorinace pod vodíkovou atmosférou, která je doprovázena navázáním atomárního vodíku (produkovaný vedlejší reakcí uvolněného atomu fluoru s molekulami vodíku) do mřížky. Přítomnost ad-atomů vodíku je v souladu s relativně vysokým podílem atomů uhlíku v hybridizaci  $sp^3$  ve vzorku FG-12H. Po dobu druhé fáze (12–20 h) je materiál stabilizován termodynamicky preferovaným uvolňováním vodíku, které v mřížce zvyšuje počet atomů uhlíku v hybridizaci  $sp^2$ .



Obrázek 21. Teoretický návrh mechanismu syntézy materiálu ve třech fázích

Poslední fáze (20–24 h) je provázána narušením materiálu a uvolňováním hydrogenovaných a fluorovaných molekulárních fragmentů, které je příčinou zvýšené porozity materiál. Fragmentace v závěrečné fázi je prokázána negativními reakčními energiemi na uvolnění fragmentů  $\text{C}_6\text{H}_6$  a  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (viz obrázek 22).



Obrázek 22. Fragmentace materiálu v závěrečné fázi syntézy

## 7. Závěr

Předložená disertační práce pojednávala o aktuálním tématu uchovávání elektrické energie prostřednictvím superkondenzátorů a o jednoduché a levné metodě syntézy elektrodového materiálu pro tyto superkondenzátory. Klíčovou technikou pro detailní popis chemického složení povrchu byla technika RTG-fotoelektronová spektroskopie. Pro tyto účely byla rozdělena do dvou hlavních částí, teoretické a experimentální.

V první, teoretické, části byly definovány superkondenzátory. Byla popsána jejich teorie, jejich členění a stručná historie. Zevrubněji byly popsány kondenzátory s elektrickou dvouvrstvou (EDLC), neboť tento typ byl studován v experimentální části. Následoval stručný vhled do elektrochemických metod, které byly následně využity pro charakterizaci superkapacitních vlastností materiálu. Jednalo se o metody cyklické voltamometrie, galvanostatické nabíjení/vybíjení a elektrochemická impedanční spektroskopie. V neposlední řadě byla popsána teorie RTG-fotoelektronové spektroskopie, jakožto klíčové experimentální metody pro detailní chemickou charakterizaci povrchu elektrodového materiálu.

Druhá, experimentální, část práce popsala experimentální metody, které byly pro studium materiálů použity. Následovala část popisující syntézu výsledného elektrodového materiálu na bázi grafenového derivátu, fluorografenu. Ten vznikal řízenou defluorinací komerčně dostupného, průmyslově používaného lubrikantu, plně fluorovaného grafitu, při 450 °C ve vodíkové atmosféře. Touto syntézou byla v časovém rozmezí 12 – 24 hodin získána celá řada materiálů, lišících se stupněm fluorinace. Využitím výše zmíněných elektrochemických metod byl jako ideální elektrodový materiál vybrán FG-20H, který byl syntetizován 20 hodin a byl dále detailně zkoumán a charakterizován. Pro účely detailní charakterizace materiálů byla využita celá škála metod. Morfologie byla studována skenovací elektronovou mikroskopií, transmisní elektronovou mikroskopií a také transmisní elektronovou mikroskopií ve vysokém rozlišení. Specifická plocha povrchu a porozita byla měřena Brunauer-Emmett-Tellerovou analýzou. Detailní kvantitativní a kvalitativní analýza chemie povrchu byla provedena RTG-fotoelektronovou spektroskopií a jako komplementární technika pro určení hybridizace uhlíku byla použita Ramanova spektroskopie. Pro celkovou konzistenci, potvrzení experimentálních závěrů a pro vysvětlení mechanismu uchování náboje byly použity výpočetní metody. V neposlední řadě byly v experimentální části prezentovány a diskutovány výsledky. Byla představena nová, jednoduchá a ekologická metoda syntézy grafenového derivátu s kontrolovatelnou mírou fluorinace. Výsledný elektrodový materiál vykazoval hodnoty

kapacitance až 539 F g<sup>-1</sup> při proudové hustotě 0,25 A g<sup>-1</sup>. Životnost materiálu byla ověřena při rozptylu napětí od 0,1 do 0,6 V a vykazovala 100% zachování kapacitance při 1500 cyklech nabíjení a vybíjení v tříelektrodovém uspořádání a 96,7% zachování kapacitance při 30000 cyklech ve dvouelektrodovém uspořádání.

Na základě výše popsaného lze konstatovat, že bylo dosaženo všech cílů disertační práce, které byly vytyčeny. Navíc představená syntéza derivátů grafenu, kde se jedná o jednokrokový proces bez použití těžkých kovů, skýtá velký potenciál pro vývoj nových druhů elektrodoých materiálů pro superkondenzátory a pro jejich praktické využití. Získaná data budou využita v dalším výzkumu a vývoji derivátů grafenu vhodných pro využití v superkondenzátorech.

## 8. Literatura

- [1] N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 15729–15735.
- [2] L. Dai, D. W. Chang, J.B. Baek and W. Lu, *Small*, 2012, **8**, 1130–1166.
- [3] Francois Beguin and Elzbieta Frackowiak, *Supercapacitors*, Wiley-VCH, 2013, ISBN: 978-3-527-64669-2.
- [4] J. Zhang, J. Jiang, H. Li and X. S. Zhao, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4009.
- [5] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci and E. Frackowiak, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 2219–2251.
- [6] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 183–191.
- [7] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu and B. Z. Jang, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 4863–4868.
- [8] Q. Ke, J. Wang, *J. Materiomics*, 2016, **2**, 37–54.
- [9] G. Wang, L. Zhang and J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 797–828.
- [10] B. Song, C. Sizemore, L. Li, X. Huang, Z. Lin, K. Moon and C. P. Wong, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 21789–21796.
- [11] S. Mao, G. Lu and J. Chen, *Nanoscale*, 2015, **7**, 6924–6943.
- [12] C. T. Chiu and D. H. Chen, *Nanotechnology*, 2018, **29**, No. 175602.
- [13] A. Bakandritsos, P. Jakubec, M. Pykal and M. Otyepka, *Flat Chem.*, 2019, **13**, 25–33.
- [14] C. C. Caliman, A. F. Mesquita, D. F. Cipriano, J. C. C. Freitas, A. A. C. Cotta, W. A. Macedo and A. O. Porto, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 6136–6145.
- [15] J. Shi, Z. Zhao, J. Wu, Y. Yu, Z. Peng, B. Li, Y. Liu, H. Kang and Z. Liu, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 4729–4738.
- [16] A. B. Bourlinos, A. Bakandritsos, N. Liaros, S. Couris, K. Safarova, M. Otyepka and R. Zbořil, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, **543**, 101–105.
- [17] A. B. Bourlinos, K. Safarova, K. Siskova and R. Zbořil, *Carbon*, 2012, **50**, 1425–1428.

- [18] X. Wang, Y. Dai, J. Gao, J. Huang, B. Li, C. Fan, J. Yang and X. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 8294–8299.
- [19] A. Bakandritsos, M. Pykal, P. Błoński, P. Jakubec, D. D. Chronopoulos, K. Poláková, V. Georgakilas, K. Čépe, O. Tomanec, V. Ranc, A. B. Bourlinos, R. Zbořil, and M. Otyepka, *ACS Nano*, 2017, **11**, 2982–2991.
- [20] C. S. R. Vusa, M. Venkatesan, K. Aneesh, S. Berchmans, P. Arumugam, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 8354.
- [21] M. C. Burrell, Chemical Analysis, Electron Spectroscopy, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, ISBN 978-0-08-043152-9.
- [22] G. Yu, X. Xie, L. Pan, Z. Bao and Y. Cui, *Nano Energy*, 2013, **2**, 213–234.
- [23] P. J. Hall, M. Mirzaeian, S. I. Fletcher, F. B. Sillars, A. J. R. Rennie, G. O. Shitta-Bey, G. Wilson, A. Cruden and R. Carter, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1238.
- [24] X. Lang, A. Hirata, T. Fujita and M. Chen, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 232–236.
- [25] H. I. Becker, *Low voltage electrolytic capacitor*. US Patent 2, 800, 616, Jul. 23, 1957.
- [26] J. R. Miller, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (ed. J. Garche), Elsevier 2009, ISBN 978-0-444-52745-5.
- [27] J. R. Miller, *Batteries & Energy Storage Technology*, Autumn 2007, 61–78.
- [28] B. E. Conway, and W. G. Pell, *J. Solid State Electrochem.*, 2003, **7**, 637–644.
- [29] J. M. Bockris, and A. K. Reddy, *Modern Electrochemistry, vol 1*, Springer 1970, ISBN 978-0-306-46909-1.
- [30] M. F. Rose, C. Johnson, T. Owens, and B. Stephens, *J. Power. Sources*, 1994, **47**, 303–312.
- [31] M. Galinski, A. Lewandowski, and I. Stepniak, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 5567–5580.
- [32] T. Sato, G. Masuda, and K. Takagi, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, 3603–3611.
- [33] T. Tsuda, and C. L. Husser, *Electrochem. Soc. Interface.*, 2007, **16**, 42–49.
- [34] A. G. Pandolfo, and A. F. Hollenkamp, *J. Power. Sources*, 2006, **157**, 11–27.
- [35] E. Frackowiak, and F. Beguin, *Carbon*, 2001, **39**, 937–950.
- [36] A. Alonso, V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaria, M. Granda, R. Menendez, and S. G. E. de Jager, *Carbon*, 2006, **44**, 441–446.
- [37] H. Shi, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 1633–1639.
- [38] R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7743–7746.
- [39] M. Sevilla, S. Alvarez, T. A. Centeno, A. B. Fuertes, and F. Stoeckli, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 3207–3215.
- [40] R. Dash, J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, G. Laudisio, J. Singer, J. Fischer, and S. Kucheyev, *Carbon*, 2006, **44**, 2489–2497.
- [41] Y. G. Gogotsi, I. D. Leon, and M. J. McNallan, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 1841–1848.
- [42] C. O. Ania, J. Pernak, F. Stefaniak, E. Raymundo-pinero, and F. Beguin, *Carbon*, 2009, **47**, 3158–3166.

- [43] S. Talapatra, *Nat. Nanotechnol.*, 2006, **1**, 112–116.
- [44] S. Zhang and N. Pan, *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**, 1401401.
- [45] A. Noori, M. F. El-Kady, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner and M. F. Mousavi, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 1272-1341.
- [46] S. Roldan, D. Barreda, M. Granda, R. Menendez, R. Santamaria and C. Blanco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 1084–1092.
- [47] M. D. Murbach, V. W. Hu and D. T. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, **165**, 2758–2765.
- [48] B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 1539–1548.
- [49] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov and M. Katayama, *Surface Science: An Introduction*, Springer 2003, ISBN 3-540-00545-5.
- [50] H. Hertz, *Ann. Phys. U. Chem.*, 1887, **31**, 421.
- [51] A. Einstein, *Ann. Phys.* 1905, **17**, 132.
- [52] K. Siegbahn, C.N. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bermark, S.E. Karlsson, *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almquist & Wiksells, Uppsala, 1967, ISSN 0029-5000.
- [53] Q. Zhen, *Transition Metal-Based Electrocatalysts for Alkaline Water Splitting and CO<sub>2</sub> Reduction*, Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis 2019, ISSN 1651-6214.
- [54] M. Herraiz, M. Dubois, N. Batische, S. Hajjar-Garreau and L. Simon, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 4596–4606.
- [55] M. Dubois, K. Guérin, Y. Ahmad, N. Batische, M. Mar, L. Frezet, W. Hourani, J.-L. Bubendorff, J. Parmentier, S. Hajjar-Garreau and L. Simon, *Carbon*, 2014, **77**, 688–704.
- [56] W. Lai, D. Xu, X. Wang, Z. Wang, Y. Liu, X. Zhang and X. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 19442–19451.
- [57] C. Sun, Y. Feng, Y. Li, C. Qin, Q. Zhang and W. Feng, *Nanoscale*, 2014, **6**, 2634–2641.
- [58] X. Yin, Y. Feng, Q. Zhao, Y. Li, S. Li, H. Dong, W. Hu and W. Feng, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 6378–6384.
- [59] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa and P. C. Eklund, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2667–2673.
- [60] A. C. Ferrari, *Solid State Commun.*, 2007, **143**, 47–57.
- [61] R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H. M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Small*, 2010, **6**, 2877–2884.
- [62] W. Feng, P. Long, Y. Feng and Y. Li, *Adv. Sci.*, 2016, **3**, 1500413.
- [63] S. Cho, K.-H. Shin and J. Jang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 9186–9193.
- [64] K. Xia, Z. Huang, L. Zheng, B. Han, Q. Gao, C. Zhou, H. Wang and J. Wu, *J. Power Sources*, 2017, **365**, 380–388.
- [65] Z. Chen, L. Hou, Y. Cao, Y. Tang and Y. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **435**, 937–944.



- [66] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2730–2731.
- [67] R. K. Kalluri, M. M. Biener, M. E. Suss, M. D. Merrill, M. Stadermann, J. G. Santiago, T. F. Baumann, J. Biener and A. Striolo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2309.
- [68] H. An, Y. Li, P. Long, Y. Gao, C. Qin, C. Cao, Y. Feng and W. Feng, *J. Power Sources*, 2016, **312**, 146–155.
- [69] M. Li, C. Liu, H. Cao, H. Zhao, Y. Zhang and Z. Fan, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 14844.
- [70] S. Buller, M. Thele, R. W. A. A. DeDoncker and E. Karden, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 2005, **41**, 742–747.
- [71] J. Zhang and X. S. Zhao, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 818–841.
- [72] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna and P. Simon, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 651–654.
- [73] B. Abdulhakeem, B. Farshad, M. Damilola, T. Fatemeh, F. Mopeli, D. Julien and M. Ncholu, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 39066.