

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI**

**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra fyzikální chemie**



**Diplomová práce**

**Teoretické studium rentgenové fotoelektronové  
spektroskopie 2D materiálů**

Autor práce:	Bc. Radim Mach
Studijní program:	Chemie
Studijní obor:	Materiálová chemie
Forma studia:	prezenční
Vedoucí diplomové práce:	Mgr. Petr Lazar, Ph.D.

**Olomouc 2019**

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou prací vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Petra Lazara, Ph.D. a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých pramenů.

V Olomouci dne.....

.....  
vlastnoruční podpis

**Poděkování:**

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé diplomové práce panu Mgr. Petru Lazarovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi věnoval při vypracovávání práce.

## **Bibliografická identifikace:**

Jméno a příjmení autora:	Bc. Radim Mach
Název práce:	Teoretické studium rentgenové fotoelektronové spektroskopie 2D materiálů
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Mgr. Petr Lazar, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2019
Klíčová slova:	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie, teorie funkcionálu hustoty, dusíkem dopovaný grafen, FHI aims
Počet stran:	65
Jazyk:	Český

## **Bibliographical identification:**

Author's first name and surname: Bc. Radim Mach

Title: Theoretical study of x-ray photoelectron spectroscopy of 2D materials

Type of thesis: Master

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: Mgr. Petr Lazar, Ph.D.

The year of presentation: 2019

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy, density functional theory, nitrogen doped graphene, FHI aims

Number of pages: 65

Language: Czech

## **Abstrakt:**

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie je jednou z nejpoužívanějších metod k charakterizaci materiálů. Cílem práce bylo pomocí teoretických výpočtů určit hodnoty vazebných energií 1s elektronů pro atomy ve funkčních skupinách navázaných na grafen a tím usnadnit jejich identifikaci v experimentálních spektrech. Výpočet byl proveden v programu FHI aims, který užívá teorii funkcionálu hustoty a modeluje všechny elektrony systému včetně jaderných na bázi numerických lokalizovaných orbitalů. Byly vypočteny hodnoty energií 1s elektronů pro vybrané prvky v materiálech jako grafen a jeho deriváty (kyanografen, grafenová kyselina, kyslíkaté skupiny na grafenu). Podrobně byl studován grafen dopovaný dusíkem, pro který byly vypočteny N 1s energie pro grafitický, pyridinický a pyrrolický dusík jako 401,5, 397,9 a 399,7 eV a také energie dalších méně častých forem dusíku jako pyridinický oxidovaný dusíkem (401,8 eV), chemisorbovaný dusík (396,6 eV) a fyzisorbované molekuly N<sub>2</sub> a NO (404,7 a 402,1 eV). Na závěr jsme studovali parciálně fluorované grafeny, kde jsme zjistili růst C 1s energie se zvyšujícím se počtem atomů fluoru.

## **Abstract:**

X-ray photoelectron spectroscopy is very important technique used for the characterisation of materials. This diploma thesis was focused on theoretical calculations of the binding energy of core electrons in atoms from functional groups attached to graphene to facilitate their identification in experimental spectra. The calculations were performed using the program package FHI aims, which is an all-electron density functional theory code utilizing numerical localized orbitals. We calculated the binding energies of 1s electrons for various elements in materials such as graphene and its derivatives (cyanographene, graphene acid, oxygen containing functional groups on graphene). We investigated in detail nitrogen doped graphene, in which we calculated the N 1s binding energies of graphitic, pyridinic and pyrrolic nitrogen as 401,5, 397,9 a 399,7 eV, respectively, and also the energies of less common forms of nitrogen such as oxidized pyridine (401,8 eV), chemisorbed nitrogen (396,6 eV) and physisorbed N<sub>2</sub> and NO molecules (404,7 and 402,1 eV). Finally, we investigated partially fluorinated graphene, where we observed an increase of C 1s energy for increasing coverage by fluorine atoms.

# Obsah

1	Úvod .....	1
2	Teoretická část .....	2
2.1	Fotoelektronová spektroskopie .....	2
2.1.1	Fotoelektrický jev .....	2
2.2	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie .....	3
2.3	Grafen .....	8
2.4	Grafen dopovaný dusíkem .....	10
2.5	Fluorografen, kyanografen a grafenová kyselina .....	14
2.6	Kvantově chemické výpočty .....	16
2.6.1	Teorie funkcionálu hustoty .....	18
2.6.2	Výměnný korelační funkcionál .....	21
2.7	Metody výpočtu fotoemise .....	23
3	Praktická část .....	24
3.1	Motivace a cíl práce .....	24
3.2	Nastavení a testování výpočetních parametrů .....	24
3.2.1	Grafen .....	26
3.2.2	Grafen dopovaný dusíkem .....	28
3.3	Defekty ve struktuře grafenu .....	29
3.4	Výpočet vazebné energie u grafenu dopovaného dusíkem .....	31
3.5	Funkcionalizovaný grafen .....	40
3.6	Částečně fluorované deriváty grafenu .....	46
4	Závěr .....	50
5	Summary .....	53
6	Reference .....	55

# 1 Úvod

V nanomateriálovém výzkumu představují 2D materiály významnou skupinu látek s velkým aplikačním potenciálem od katalýzy přes elektroniku až po procesy, které mohou sloužit k získávání energie. 2D materiály jsou omezeny v jedné dimenzi, což znamená, že jejich struktura se rozprostírá ve dvou dimenzích. Mezi uhlíkaté 2D materiály řadíme mnohé materiály odlišné struktury a složení, přičemž jedním z nejznámějších 2D materiálů je grafen.

Grafen přitahuje pozornost vědců pro své jedinečné vlastnosti, které mohou být užity v mnoha aplikacích. Samotný grafen je polovodič s nulovým zakázaným pásem a je hydrofobní. To omezuje jeho použití v odvětvích jako elektronika nebo medicína. Ukázalo se, že je možné funkcionalizací grafenu ladit šířku zakázaného pásu a také odstranit jeho hydrofobicitu. Z tohoto důvodu jsou syntetizovány různé deriváty grafenu jako grafenová kyselina nebo kyanografen, které mají vlastnosti odlišné od grafenu. Tyto nově syntetizované deriváty je nutné charakterizovat vhodnými technikami.

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie má v současnosti velmi významnou roli při charakterizaci nanomateriálů. Z informací získaných fotoelektronovou spektroskopií můžeme určit kvalitativní a kvantitativní složení materiálu, dále také informace jako je strukturní okolí atomů. Při interpretaci spekter je nutné přiřadit hodnoty vazebných energií elektronů jednotlivým strukturním uspořádáním, což může být problematické, protože v jednotlivých databázích se výsledky mohou lišit nebo v určitých případech nemusí být dostupné.

Tato diplomová práce se zabývá teoretickým studiem rentgenové fotoelektronové spektroskopie, konkrétně výpočtem vazebných energií elektronů v 1s orbitalech atomů prvků obsažených v grafenu, grafenu funkcionalizovaném různými funkčními skupinami a grafenu dopovaného dusíkem. Výpočty byly prováděny v programu FHI aims (Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations), který využívá teorii funkcionálu hustoty a báze lokalizovaných orbitalů. Byl zkoumán vliv výpočetních parametrů a výpočetních aproximací (final state approximation a Slater transition state approximation) na hodnoty vazebných energií elektronů. Dále byl také testován vliv velikosti báze atomových orbitalů na hodnoty vazebných energií elektronů.



## 2 Teoretická část

### 2.1 Fotoelektronová spektroskopie

V současné době, kdy probíhá intenzivní vývoj a výzkum materiálů a nanomateriálů je zásadní přesně charakterizovat jejich strukturu, která je odpovědná za jejich vlastnosti. K charakterizaci vnitřní struktury materiálů je možné použít velké množství přístrojových analytických technik a přístupů. Mezi hlavní patří rentgenová difrakce, která umožňuje stanovit krystalovou strukturu zkoumaného materiálu a jejím principem je difrakce rentgenového záření na krystalu [1], dále můžeme použít spektroskopických technik jako je infračervená nebo Ramanova spektroskopie [2], díky kterým můžeme získat informace o složení látek z charakteristických vibračních vazeb. Jestliže je potřeba určit složení převážně povrchových vrstev materiálů, je vhodné použít metod fotoelektronové spektroskopie, která pracuje na principu fotoelektrického jevu neboli fotoefektu.

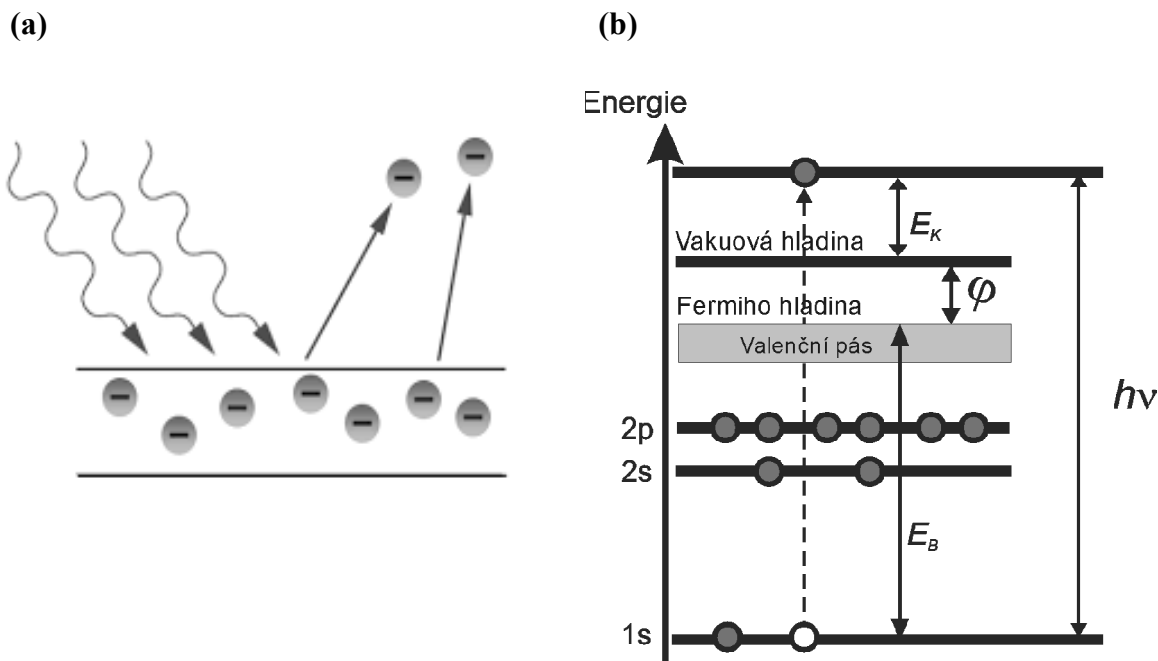
#### 2.1.1 Fotoelektrický jev

Při zkoumání působení elektromagnetického záření na látky bylo zjištěno již v 19. století, že při dopadu světla z obloukové lampy nebo ultrafialového záření na kovovou desku se z ní uvolňují elektrony. Vysvětlení fotoefektu poskytl Albert Einstein roku 1905 na základě kvantových představ o světle a v roce 1921 obdržel za toto vysvětlení Nobelovu cenu za fyziku [3]. Jestliže fotony elektromagnetického záření dopadají na povrch materiálu, dojde k předání energie mezi fotony a elektrony obsaženými v látce. Jestliže je energie, kterou záření po dopadu předá elektronu dostatečně velká, může dojít k uvolnění elektronu z vazby v obalu atomu. Rovnice popisující fotoelektrický jev

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (1)$$

kde  $E_k$  je kinetická energie uvolněného elektronu,  $h\nu$  je energie dopadajícího záření a člen  $E_b$  představuje vazebnou energii elektronu v látce, tedy energii potřebnou k uvolnění z vnitřního orbitalu na Fermiho hladinu. Člen  $\Phi$  představuje výstupní práci, což je energie potřebná k uvolnění elektronu z Fermiho hladiny na energetickou hladinu odpovídající vakuu, což je hladina nad kterou není elektron vázán (Obrázek 1). Z rovnice je patrné, že kinetická energie elektronu závisí na vlnové délce (energii) dopadajícího záření. Po uvolnění elektronu dojde

v excitovaném atomu k přechodu elektronu z vyšší energetické hladiny na uvolněnou hladinu. Přebytná energie se vyzáří fluorescencí sekundárního rentgenového záření. Může také dojít k Augerově jevu, při němž energie uvolněná přechodem elektronů ve vnitřních slupkách poslouží k uvolnění elektronu z některé vnější slupky. Takto uvolněné elektrony se označují jako Augerovy elektrony a můžeme je pozorovat i ve fotoelektronovém spektru [4, 5].



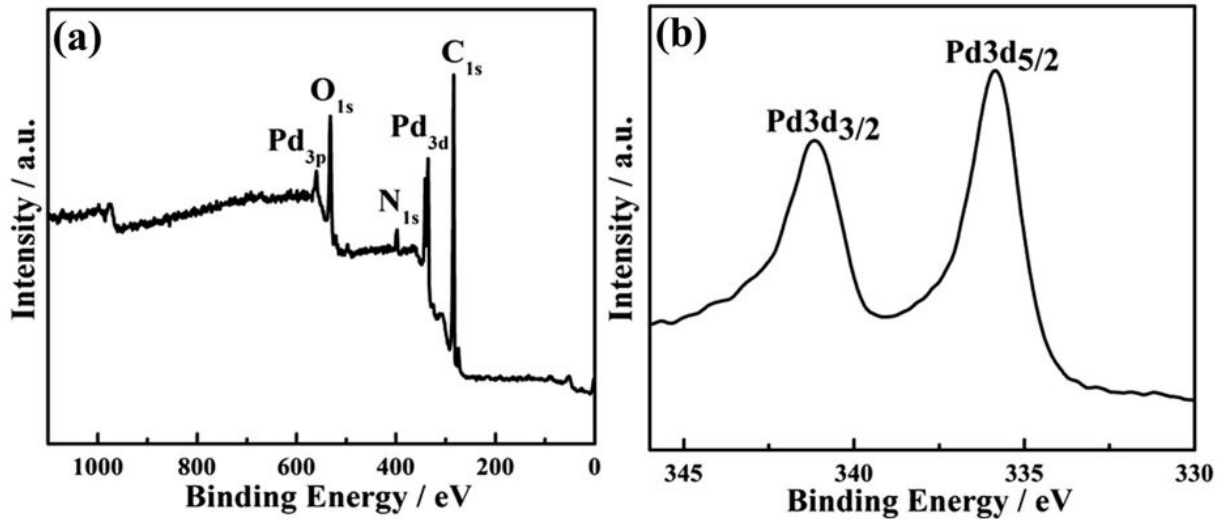
**Obrázek 1:** (a) Schematické zobrazení fotoelektrického jevu, kdy dochází vlivem záření k uvolňování elektronů z materiálu. Schéma (b) zobrazuje fotoemisi elektronu z 1 s orbitalu pevné látky [6].

## 2.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS-X-ray photoelectron spectroscopy) je velmi citlivá spektroskopická technika, jejímž principem je měření kinetické energie elektronů uvolněných vlivem fotoelektrického jevu (fotoelektronů) vyvolaného rentgenovým zářením. Elektrony uvolněné ze vzorku během fotoefektu jsou děleny v analyzátoru podle jejich kinetické energie a následně tyto elektrony dopadají na detektor, kde je určena hodnota jejich energie a jejich počet. Ze znalostí kinetických energií uvolněných elektronů a jejich počtu je potom možné určit informace o kvalitativním a kvantitativním složení zkoumaných vzorků. Celý proces musí probíhat v prostředí ultravysokého vakua. Rentgenové záření má

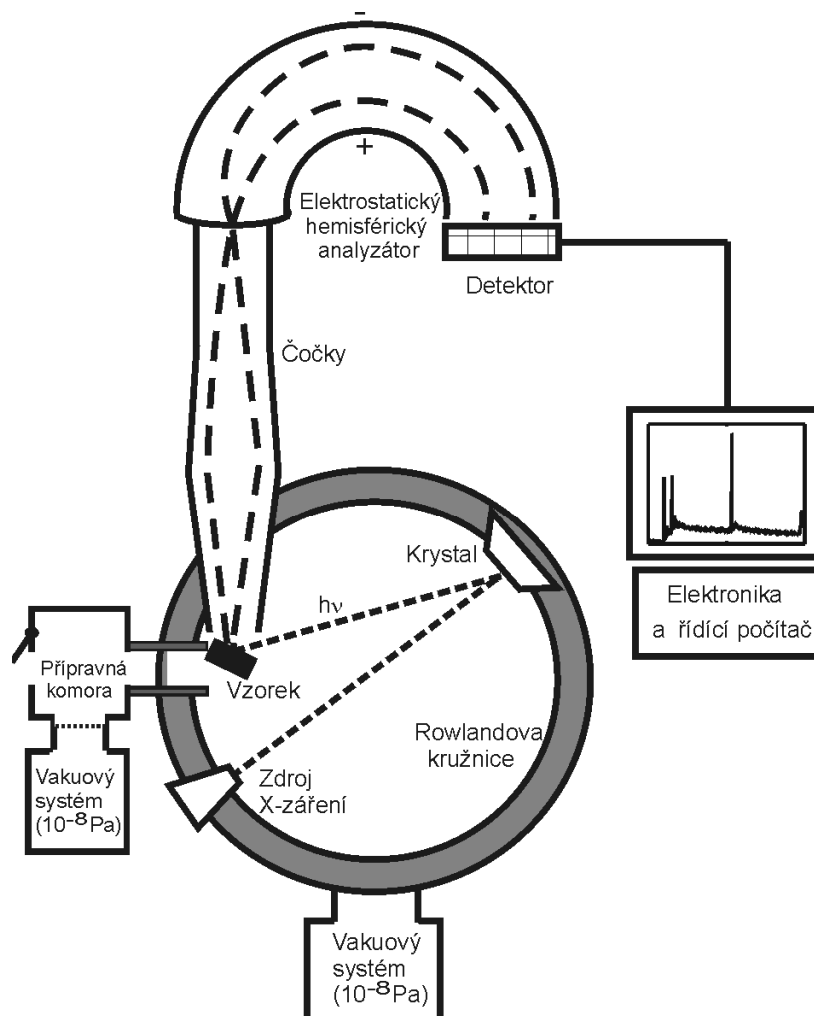
vysokou hodnotu energie, kvůli tomu dochází k emisi vnitřních elektronů atomů. Hodnoty vazebných energií vnitřních elektronů jsou charakteristické pro každý prvek a tyto hodnoty se prakticky nepřekrývají, díky tomu je možné provádět kvantifikaci prvků i ve směsích. Dále se využívá skutečnost, že elektrony ve vnitřních orbitalech jsou částečně ovlivněny elektrony nacházejícími se ve valenčních orbitalech, které se podílejí na chemických vazbách. Vlivem tohoto jevu dochází k takzvaným chemickým posunům, kdy se hodnota vazebné energie vnitřního elektronu liší v závislosti na chemickém okolí atomu, jinými slovy je možné určit informace o struktuře látky, oxidačním stavu atomů nebo polaritě vazby.

Závislost proudu uvolněných elektronů na jejich energii je zaznamenána jako fotoelektronové spektrum (Obrázek 2). Ve spektru můžeme pozorovat píky, z jejichž polohy můžeme usuzovat informace o kvalitativním složení a z jejichž plochy lze určit procentuální zastoupení jednotlivých prvků ve vzorku. Samotná metoda XPS nám poskytuje údaje o prvkovém složení vzorku, jestliže chceme identifikovat přítomné funkční skupiny je třeba použití metody s vysokým rozlišením HRXPS (High Resolution X-ray photoelectron spectroscopy). Metoda fotoelektronové spektroskopie je vhodná pro zkoumání povrchových vrstev materiálů do tloušťky okolo 10 nm a lze sledovat všechny prvky kromě vodíku a helia v rozmezí koncentrací od několika ppm až 100 %. V případě potřeby zkoumání materiálů do větších hloubek než 10 nm, je možné odprašovat materiál pomocí iontového svazku, přičemž se nejčastěji používají argonové ionty. Tímto přístupem je možné zkoumat vzorek přibližně do hloubky 1  $\mu\text{m}$  a jedná se tedy o destruktivní přístup. Pomocí iontového svazku je také možné čistit povrch vzorku před měřením. Další metodou jak studovat hloubkový profil vzorku představuje úhlově rozlišená fotoelektronová spektroskopie (ARPES- Angle-resolved photoemission spectroscopy), při této metodě se mění orientace vzorku vůči analyzátoru. Pomocí ARPES je možné také studovat pásovou strukturu daného materiálu [6].



**Obrázek 2:** Zobrazení XPS spekter měřených pro kompozit nanočástic paladia s redukováným grafen oxidem. Fotoelektronová spektra jsou zaznamenávána jako závislost intenzity na vazebné energii elektronů. Ve spektru (a) je zobrazeno celkové složení materiálu, spektrum (b) je měřeno s vysokým rozlišením (HRXPS) v malém intervalu hodnot energií se zaměřením na d orbitaly paladia [7].

V základním sestavení je XPS spektrometr (Obrázek 3) složen ze zdroje rentgenového záření, což je obvykle rentgenka, v případě náročnějších experimentů synchrotron, monochromátoru, komory se vzorkem, analyzátoru a detektoru [8].



**Obrázek 3:** Schéma rentgenového fotoelektronového spektrometru, na vzorek dopadá monochromatické rentgenové záření vzniklé difrakcí na krystalu. Uvolněné fotoelektrony dopadají podle hodnoty jejich kinetické energie na detektor, v přístroji musí být udržováno vakuum  $10^{-8}$  Pa [6].

V přístroji je udržováno ultravysoké vakuum okolo  $10^{-8}$  Pa, z důvodu předejití kolíí fotoelektronů s molekulami vzduchu. Omezením při měření XPS je tedy podmínka stability vzorku v prostředí vysokého vakuu. Jako vzorky je možné zkoumat pevné materiály; práškové materiály je možné slisovat, kapalně vzorky je možné zamrazit nebo v případě roztoků vysušit. Existují také speciální techniky XPS, které mohou analyzovat plynné vzorky, vzorky těkavých látek nebo dokonce biologické materiály. Při těchto technikách není v přístroji udržováno vysoké vakuum, ale jsou v něm neutrální atomy plynu pod nízkým tlakem. Vzorek vložený do přístroje musí být zbaven veškerých povrchových nečistot. Při měření nevodivých vzorků může dojít k jejich nabíjení v průběhu měření, a takto vzniklý statický

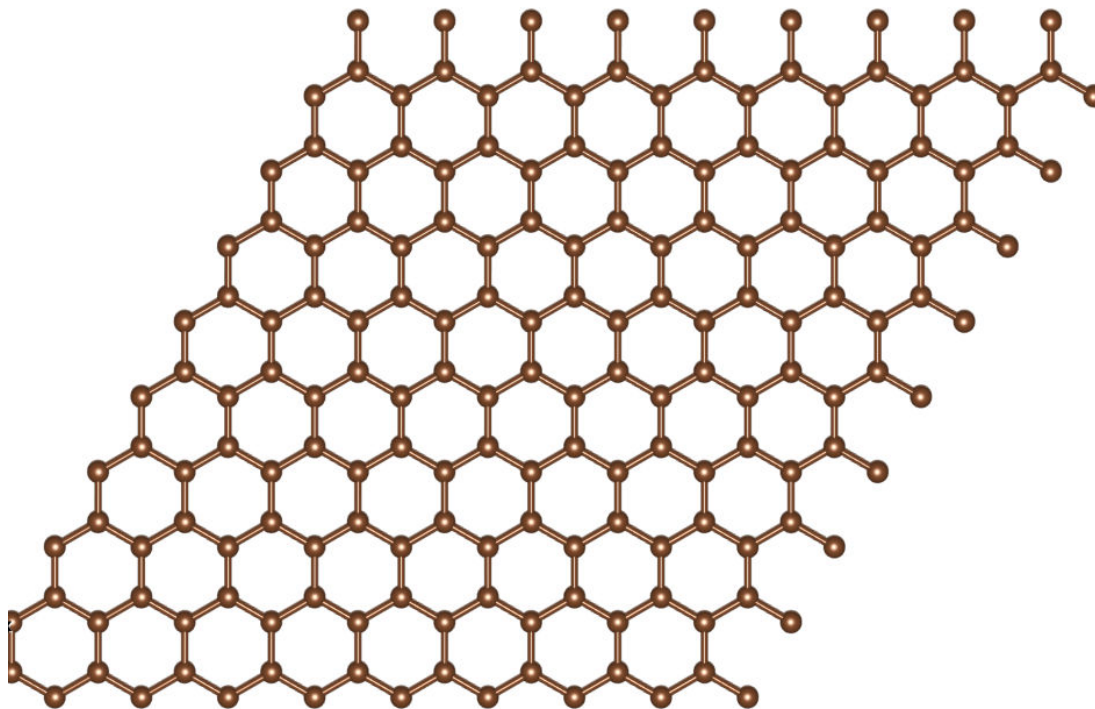
povrchový náboj vzorku nepříznivě ovlivňuje hodnoty výsledných vazebných energií. Tento problém je řešen neutralizací náboje pomocí pomalých elektronů nebo pomalých iontů.

Jako zdroj rentgenového záření se nejčastěji užívají rentgenky s anodou z hliníku, popřípadě hořčíku. Záření produkované rentgenkou není monochromatické, avšak pro potřeby fotoelektronové spektroskopie je monochromatické záření nutné, tudíž abychom jej získali, musíme použít monochromátor. V praxi se užívá krystalový monochromátor, pracující na principu difrakce rentgenového záření na krystalu podle Braggova zákona [9]. Monochromatické záření dopadá na vzorek, ze kterého se uvolní fotoelektrony, takto uvolněné elektrony jsou děleny podle hodnot kinetické energie v analyzátoru. Nejčastěji využívané jsou elektrostatické analyzátory, jejichž funkce je založena na vychylování drah elektronů v elektrickém poli. Běžně užívaným elektrostatickým analyzátozem je hemisférický analyzátor, ve kterém se elektrony pohybují v radiálním poli mezi dvěma sferickými elektrodami. Tento analyzátor pracuje jako energetický filtr, kdy ním projdou k detektoru pouze elektrony o určité energii [10].

Jako detektor elektronů lze použít elektronový násobič, který pracuje na principu sekundární emise elektronů, kdy fotoelektrony dopadnou na první elektrodu v násobiči a dojde k uvolnění sekundárních elektronů, které jsou pomocí napětí dále urychleny a dopadají na další elektrody. Tento proces se opakuje kaskádově. Možné je také použití CCD detektorů.

## 2.3 Grafen

V roce 2004 se podařilo Andre Geimovi a Konstantinu Novoselovi připravit stabilní grafenovou vrstvu, kterou odloupli z grafitu jednoduše pomocí lepicí pásky. Tím získali stabilní dvoudimenzionální materiál. [11].



**Obrázek 4:** Zobrazení struktury grafenu, jednotlivé uhlíkové atomy jsou kovalentně vázány a tvoří charakteristické šestiúhelníky, vazby mezi uhlíky mají hybridizaci  $sp^2$ .

Grafen (Obrázek 4) je typickým představitelem 2D materiálů, což jsou materiály, jejichž struktura se rozkládá ve dvou dimenzích a mají tloušťku jedné atomární vrstvy. Grafen je v současné době intenzivně zkoumaným materiálem, který vykazuje mnohé unikátní vlastnosti. Má vysoký specifický povrch, má také vysokou mechanickou pevnost, kdy hodnota Youngova modulu je 1 TPa, což z něj dělá jeden z nejpevnějších materiálů vůbec. Grafen je také dobře propustný pro světlo a téměř nepropustný pro plyny. Vykazuje velmi zajímavé elektronické vlastnosti, díky kterým je považován za velmi perspektivní materiál pro uplatnění v elektronice [12].

Grafen je uhlíkovým alotropem, jehož struktura obsahuje uhlíkové atomy pospojované do šestiúhelníků, můžeme tedy říci, že grafen je jedna vrstva z grafitu. Uhlíky v grafenu jsou

vázány kovalentně  $sp^2$  vazbami, každý atom uhlíku je vázán se sousedními uhlíky silnými  $\sigma$ -vazbami a nad rovinou uhlíkové sítě jsou  $\pi$ -vazby, díky nim jsou elektrony ve struktuře grafenu delokalizovány a způsobují výbornou elektrickou vodivost grafenu [13].

Elektronické vlastnosti grafenu jsou silně závislé na počtu jednotlivých grafenových vrstev. Jako příklad lze uvést jednovrstvý grafen, který je považován za polovodič s nulovým zakázaným pásem a lineární energetickou disperzí, která způsobuje velkou mobilitu elektronů. Unikátní pásová struktura jednovrstvého grafenu z něj dělá fascinující systém pro kvantovou elektrodynamiku. Dvojevrstvý grafen vykazuje parabolickou energetickou disperzi a materiál se chová opět jako polovodič s nulovým zakázaným pásem, avšak zakázaný pás lze otvírat a jeho šířku je možné měnit porušením symetrie mezi dvěma vrstvami. Třívrstvý grafen se chová na rozdíl od předchozích případů jako polokov, dochází tedy u něj k nepřímému překryvu elektronických pásem, který může být ovlivňován pomocí vnějšího elektrického pole [14].

Při studiu struktury grafenu a jeho derivátů hraje technika rentgenové fotoelektronové spektroskopie zásadní roli. Vazebná energie elektronu v 1s orbitalu atomu uhlíku se pohybuje mezi 284 až 285 eV, závislosti na použitém substrátu a dalších faktorech. Pro názornost je možné uvést příklady měření, kdy byl grafen připraven metodou CVD (chemical vapor deposition) na různých substrátech. V případě jednovrstvého (SLG- single layer Graphene) grafenu na Ni (111) substrátu byla změřena hodnota vazebné energie 284,7 eV [15], jestliže byly ve struktuře Ni(111) interkalovány atomy Au byla energie 284,42 eV [16]. Pro grafen na Cu(111) byla hodnota energie 284,5 eV [16]. V případě SiC jako substrátu byla energie 284,83 eV [17-19] a jestliže byl v SiC interkalován vodík byla energie 284,6 eV [20]. U grafenu na povrchu Pt(111) byla změřena energie 283,97 eV [21] a pro 4 vrstvy grafenu (4LG-four layer Graphene) na Pt(111) byla energie 284 eV [22, 23]. Pro několika vrstvý (FLG- few layer Graphene) suspendovaný grafen měřený pomocí synchrotronové skenovací rentgenové fotoelektronové mikroskopie [24].



**Tabulka 1:** Experimentálně změřené hodnoty energií 1s elektronů uhlíku v grafenu měřených na různých substrátech.

<b>materiál</b>	<b>Energie C 1s (eV)</b>	<b>Reference</b>
SLG/Ni(111)	284,7	[15]
SLG/Au/Ni(111)	284,42	[16]
SLG/Cu	284,5	[16]
SLG/SiC	284,83	[17-19]
SLG/H/SiC	284,6	[20]
SLG/Pt(111)	283,97	[21]
4LG/Pt(111)	284,0	[23]
FLG	284,47	[24]

## 2.4 Grafen dopovaný dusíkem

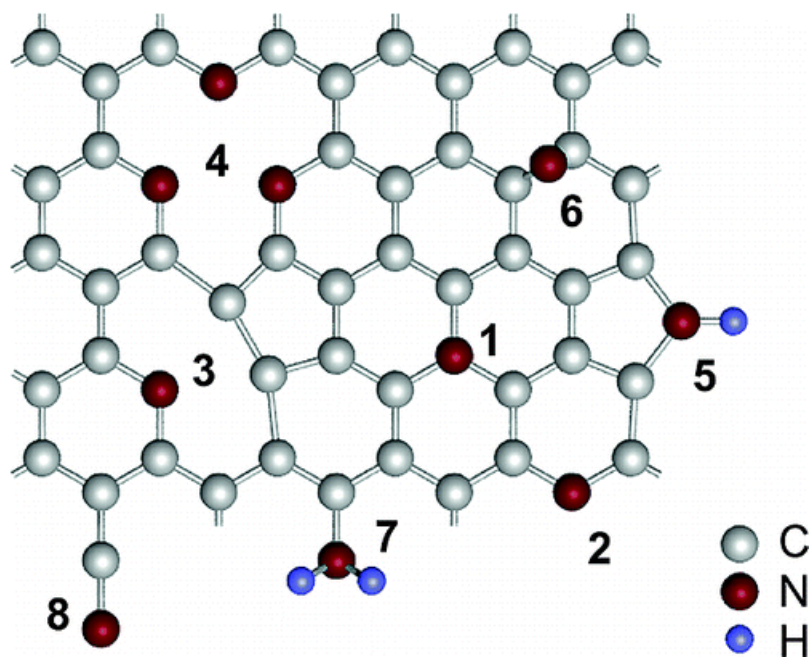
Dopování grafenu představuje další možnou cestu k ovlivňování jeho vlastností podobně jako funkcionalizace jeho povrchu. Dopování grafenu znamená záměnu uhlíkového atomu v jeho struktuře za chemicky odlišný atom (tzv. heteroatom). Nejčastěji je heteroatomem dusík, popřípadě bor nebo síra [25, 26]. V současné době je intenzivně zkoumán především grafen dopovaný dusíkem, z důvodů jeho aplikačního potenciálu v průmyslu a elektronice. Příkladem možného využití dopovaného grafenu je užití v oblasti lithiových baterií. Moderní lithium iontové baterie vykazují velkou hodnotu kapacity a dlouhou životnost. Vlivem zavádění atomů dusíku do struktury grafenu byla pozorována zvýšená nabíjecí kapacita oproti grafenu na téměř dvojnásobnou hodnotu. Toto zvýšení hodnoty bylo přisuzováno větší interkalaci lithiových iontů vlivem dusíku [27].

Další využití dopovaného grafenu je v elektrochemických zařízeních jako jsou například palivové články, protože dopovaný grafen se jeví jako vhodný elektrokatalyzátor pro ORR (oxygen reduction reaction) reakci [28]. V těchto člancích se získává elektrická energie oxidací paliva na anodě a redukcí kyslíku na katodě. V průběhu reakce by měla být vazba mezi kyslíkovými atomy rozdělena takovým způsobem, aby byla dosažena vysoká proudová hustota, tedy je nutné snížit aktivační energii tohoto procesu a tím zvýšit rychlost

reakce. Zavedením dusíků do grafenu se zvyšuje aktivita ORR reakce, kvůli rostoucí elektronové hustotě v okolí Fermiho hladiny [28].

Existuje několik syntetických metod, pomocí kterých je možné připravit dopovaný grafen. Nejběžnější metodou je chemická depozice z plynné fáze (CVD-chemical vapor deposition), při níž je použit kovový substrát a plynná směs složená z uhlík obsahujícího prekurzoru a plynu ve kterém je obsažen atom dusíku. Výsledný obsah dusíku v grafenu závisí na poměru plynů ve směsi [29]. Další metodou využívanou k přípravě je redukce koloidního grafen oxidu hydrazinem. Dusíkem dopovaný grafen je možné připravit za použití směsi hydrazinu a amoniaku, tímto způsobem je možné připravit produkt s obsahem okolo 5 % dusíku [30]. Existuje ještě mnoho dalších metod přípravy dopovaných grafenů jako příprava pomocí obloukového výboje, kdy probíhá elektrický výboj mezi uhlíkovými elektrodami v prostředí obsahujícím zdroj dusíku [31].

U grafenu dopovaného dusíkem existuje několik způsobů, kterými se může nahradit uhlík v grafenu [32]. Pyridinický dusík se váže ke dvěma uhlíkovým atomům, vyskytuje se na hranách nebo defektech v grafenové struktuře a přispívá jedním elektronem z p orbitalu do  $\pi$ -systému. Pyrrolický dusík přispívá dvěma elektrony z p orbitalů do  $\pi$ -systému. Grafitický dusík nahrazuje uhlíkový atom v grafenové struktuře a jeho hybridizace je stejně jako v případě pyridinického dusíku  $sp^2$ . Pyrrolický dusík má hybridizaci  $sp^3$ [32, 33].



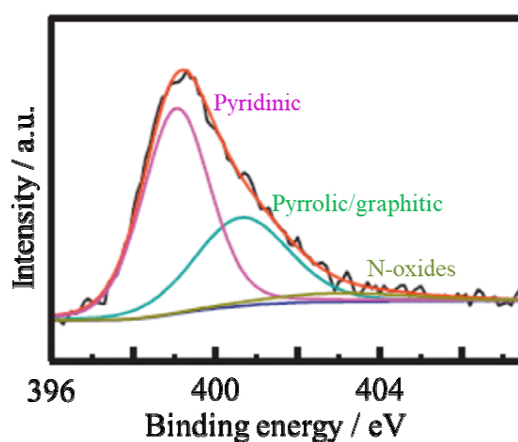
**Obrázek 5:** Znáznorněny možné konfigurace dusíkových atomů v grafenu: 1) grafitický N, 2) pyridinický N, 3) vakance s pyridinickým N, 4) divakance s třemi pyridinickými N, 5) pyrrolický N, 6) chemisorbovaný N, 7) aminoskupina, 8) nitril. Převzato z [33].

Kromě grafitického, pyridinického a pyrrolického dusíku se ve struktuře dusíkem dopovaného grafenu mohou vyskytovat jako nečistoty různé funkční skupiny obsahující dusík, případně se ve struktuře mohou vyskytovat defekty jako vakance a divakance, přičemž se v místech těchto vakancí vyskytuje pyridinický dusík. Dále se mohou být přítomny aminoskupiny nebo kyano skupiny. Dusík může být také chemisorbovaný, kdy je kovalentně vázán ke dvěma sousedním uhlíkovým atomům (Obrázek 5) [33].

Přítomnost jednotlivých konfigurací je nutné dobře charakterizovat, protože u grafenu dopovaného dusíkem závisí jeho vlastnosti nejen na množství obsaženého dusíku, ale také na typu jednotlivých dusíkových atomů. Jako příklad lze uvést ovlivnění magnetických vlastností, kdy dopovaný grafen s obsahem dusíku nižším než 5 % se chová jako diamagnet. Zatímco grafen s obsahem dusíku 5,1 % přechází do feromagnetického stavu. Tyto zajímavé magnetické vlastnosti dopovaného grafenu způsobuje zejména grafitický dusík, ostatní formy do magnetismu nepřispívají [34].

Ke stanovení množství a typu dusíku obsaženého v dopovaném grafenu nejčastěji slouží právě metoda XPS. V XPS spektru můžeme nalézt signál okolo 284 eV patřící 1s C a druhý signál okolo 400 eV, který náleží N 1s (Obrázek 6). Různí autoři udávají odlišné

hodnoty vazebných energií. Hodnoty vazebné energie N 1s pro pyridinický dusík pohybují v intervalu (398,1-399,3 eV), pro pyrrolický (399,8-401,2 eV) a grafitický (401,1-402,7 eV). Někteří autoři dokonce energie pro jednotlivé typy dusíku ztotožňují nebo ve spektrech uvádějí jen některé typy dusíku (Obrázek 6). Tento rozptyl hodnot komplikuje analýzu HRXPS spekter dopovaného grafenu a může mít více příčin, ať už se jedná o nepřesnost při měření nebo chybné přiřazení naměřených XPS energií nesprávným geometrickým konfiguracím, popřípadě zde může být vliv použitého substrátu, na kterém proběhlo měření vzorku [35].



**Obrázek 6:** Rentgenové fotoelektronové spektrum grafenu dopovaného dusíkem, ve kterém jsou vyznačeny signály odpovídající jednotlivým typům dusíků. Energie pro pyrrolický N se pohybují v intervalu (399,8-401,2 eV), pro pyridinický (398,1-399,3 eV) a grafitický (401,1-402,7 eV). Převzato a upraveno z [36].

## 2.5 Fluorografen, kyanografen a grafenová kyselina

Fluorografen je grafenovým derivátem, na jehož povrchu jsou kovalentně navázány fluorové atomy. Fluorografen je doposud jediným stabilním halogenderivátem grafenu se stechiometrickým vzorcem  $C_1F_1$ . Může se vyskytovat v několika konformacích, ze kterých nejstabilnější je konformace označovaná jako židličková. Začlenění atomů fluoru na povrch grafenu výrazně ovlivňuje elektronické a optické vlastnosti fluorovaných grafenů [37]. Fluorografen je silně hydrofobní materiál, této vlastnosti je možno využít při konstrukci samočisticích povrchů nebo hydrofobních materiálů. Fluorografen má také vynikající potenciál pro použití v bateriích. Fluorografen se chová jako katodový materiál s vynikající dlouhodobou stabilitou a teoretickou hustotou energie 2162 W h kg<sup>-1</sup> [37].

Připravit fluorografen lze dvěma způsoby. Prvním způsobem je chemická popřípadě mechanická exfoliace fluorovaného grafitu. Druhým způsobem je přímá fluorace grafenu pomocí různých fluoračních činidel. V chemické exfoliaci se používá jako interkalační činidlo rozpouštědlo, které snižuje vzájemné disperzní interakce mezi jednotlivými sousedními vrstvami materiálu a tím pádem může dojít k exfoliaci jednotlivých vrstev. Při přímé fluoraci je grafen vystaven působení fluoračního činidla v reaktoru za stanovených podmínek. Jako fluorační činidlo lze použít fluorid xenonový ( $XeF_2$ ) který s grafenem reaguje v širokém teplotním intervalu [37].

Při studiu struktury fluorografenu pomocí XPS lze ve spektru nalézt několik signálů pocházejících od různých typů vazeb. Pro vazbu C-F byla přiřazena hodnota energie 1s elektronu uhlíku jako 287,5 eV. Ve spektru byly patrné píky při 292,1 eV, které byly přisouzeny vazbě C-F<sub>2</sub> a píky při 293,7 eV náležící skupině C-F<sub>3</sub>. Tyto skupiny se nacházejí v defektech běžně se vyskytujících ve struktuře fluorografenu. Dále je možné ve spektru pozorovat další signály, které pocházejí od vazeb C-CF při 286,9 eV a CF-CF<sub>2</sub> při 289,9 eV [38].

V případě fluorografenu se původně předpokládala velmi malá reaktivita podobně jako známe u fluorovaných uhlovodíků či teflonu [39]. Nicméně nedávno bylo zjištěno, že se fluorografen může chovat jako elektrofil za mírných podmínek, což mu umožňuje fungovat jako výchozí materiál pro syntézu grafenových derivátů, které nelze získat přímou funkcionalizací samotného grafenu [40]. Tento přístup by mohl potenciálně obcházet

dlouhodobý problém dosažení selektivní a kontrolovatelné kovalentní funkcionalizace grafenu.

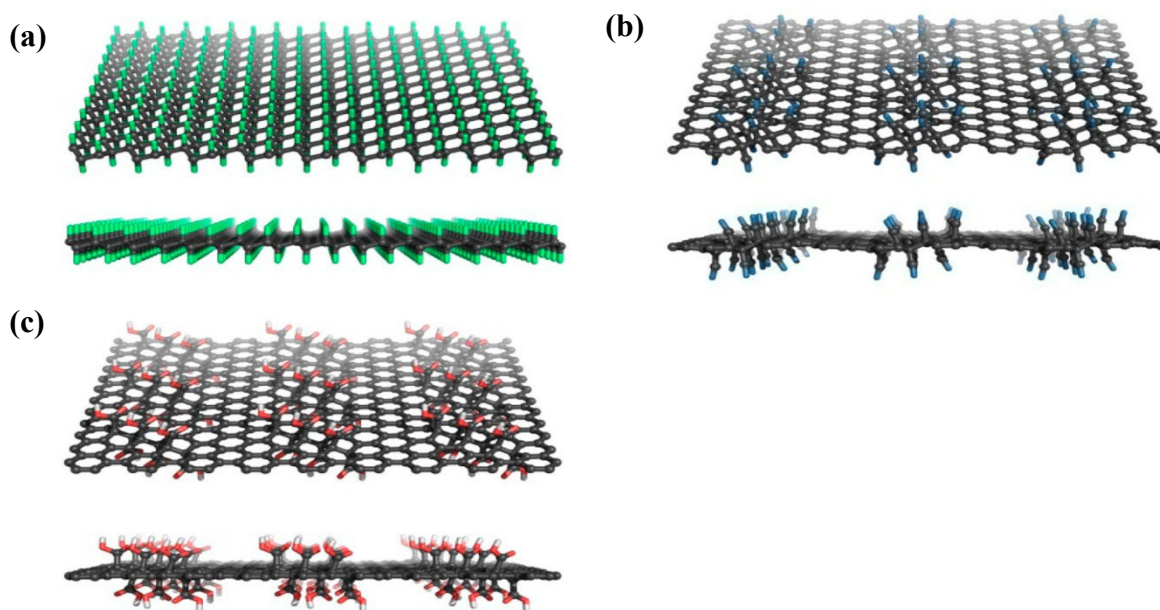
Zavedení reaktivních chemických skupin, které jsou homogenně rozmístěné na povrchu grafenu, by bylo velmi žádoucí, protože by umožnilo snadnou imobilizaci jiných molekul na grafenu. Karboxylové funkční skupiny jsou obzvláště atraktivní, protože snadno podléhají různým konjugačním reakcím a zvyšují hydrofilnost materiálu. Přímé navázání karboxylových skupin na grafen by bylo velmi obtížně proveditelné, proto je výhodné použít dvou krokový proces syntézy. Při prvním kroku se fluorografen transformuje na kyanografen a následně se hydrolyzuje na grafenovou kyselinu. Kyanografen a grafenová kyselina (Obrázek 7) vykazují vysoký stupeň funkcionalizace, funkcionalizace je vysoce selektivní, tedy nevytváří se žádná jiná skupina [41].

Samotnou syntézu kyanografenu lze uskutečnit reakcí fluorografenu s kyanidem sodným v prostředí dimethylformamidu. Tato reakce je nukleofilní substitucí, kdy dochází k záměně fluorových atomů za CN skupiny. Tento mechanismus lze pozorovat FT-IR spektroskopii, kdy se v průběhu reakce měří spektra a lze pozorovat postupný růst absorpčního pásu CN skupiny při  $2200\text{ cm}^{-1}$  a naopak klesání pásu při  $1200\text{ cm}^{-1}$ , který náleží vibraci vazby C-F.

Grafenová kyselina byla připravena pomocí kyselé hydrolyzy kyanografenu pomocí 20 % vodného roztoku  $\text{HNO}_3$  transformace CN skupin na COOH byla prokázána opět pomocí FT-IR spektroskopie, kdy byla v průběhu reakce měřena spektra a byl pozorován vznik nového pásu při  $1725\text{ cm}^{-1}$  patřícího karboxylové kyselině a postupný zánik pásu při  $2200\text{ cm}^{-1}$  který patří CN skupině. Oba syntetizované produkty byly charakterizovány metodou XPS. V případě kyanografenu bylo učeno procentuální složení jako 78,6 % C, 14,8 % N (z toho 3,4 % N jsou nečistoty), 6% O a méně než 1% F. V případě kyanografenu přítomnost kyslíku byla určena jako nečistota. U grafenové kyseliny bylo změřeno pomocí XPS procentové zastoupení prvků ve vzorku 70,6 % C, 25,8 % O, 3,4 % N a méně než 1% F. V XPS spektru byla přiřazena hodnota energie pro uhlík z COOH skupiny jako 288,7 eV [41].

Grafenová kyselina má pak 4,0-4,5 a můžeme jí považovat za dvourozměrnou kyselinu. Má mnoho zajímavých vlastností, výbornou koloidní stabilitu, je biokompatibilní a vykazuje vysokou elektrickou vodivost. Při sušení vytváří 3D supramolekulární mřížky.

Výhodou grafenové kyseliny, je možnost konjugace karboxylové skupiny s dalšími látkami, která může vést k přípravě dalších derivátů grafenu [42].



**Obrázek 7:** Zobrazení struktury (a) fluorografenu, (b) kyanografenu, (c) grafenové kyseliny. Převzato z [41].

## 2.6 Kvantově chemické výpočty

Kvantová chemie je obor, který při řešení chemických problémů přímo aplikuje kvantovou mechaniku. Díky této disciplíně můžeme počítat vlastnosti molekul nebo pevných látek. Základní úlohou kvantové chemie je nalezení elektronové vlnové funkce, popřípadě rozložení elektronové hustoty v látce, ze kterých je možné následně vypočítat velké množství fyzikálních vlastností. Tento přístup k výpočtu vlastností látek je označován jako „ab initio“ („od počátku“). Ab initio metody nepotřebují k provedení výpočtu žádná experimentální data, využívají pouze základní fyzikální konstanty jako Planckovu konstantu, hmotnost elektronu nebo elementární náboj elektronu. Vstupem je pouze rozložení atomů v prostoru tvořící danou molekulu či krystal. Metody jsou založené řešení časově nezávislou Schrödingerovu rovnicí

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2)$$

kde  $\hat{H}$  je Hamiltonův operátor (Hamiltonián), který je dán součtem kinetické a potenciální energie systému,  $\psi$  je vlnová funkce systému a  $E$  označuje vlastní hodnoty energie systému. Analytické řešení Schrödingerovy rovnice je známo pouze pro atom vodíku a několik málo dalších případů. V případě atomů s více elektrony nebo molekul musíme hledat řešení rovnice numericky s využitím různých aproximací.

Základní aproximací je Born-Oppenheimerova aproximace, umožňující separaci řešení na část odpovídající pohybu jader a část odpovídající pohybu elektronů. Jádra atomů jsou mnohonásobně těžší než elektrony, tudíž jejich pohyb je mnohem pomalejší než pohyb elektronů. Můžeme tedy hledat řešení elektronů ve statickém poli tvořeném atomovými jádry (tj. pohyb jader zanedbat). Schrödingerova rovnice má po zavedení Born-Oppenheimerovy aproximace následující tvar

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Je} + \hat{V}_{ee})\psi = E\psi \quad (3)$$

kde  $\hat{T}_e$  je kinetická energie elektronu,  $\hat{V}_{Je}$  coulombická interakce jader a elektronů a  $\hat{V}_{ee}$  je repulze mezi elektrony. Člen  $\hat{V}_{ee}$  znamená, že je nutno řešit mnohočástečkový problém, protože v principu elektrony interagují každý s každým. Je tedy nutné zavést další aproximaci, tzv. jednoelektronové přiblížení, ve kterém zjednodušíme vzájemné působení mezi jednotlivými elektrony na interakci každého elektronu se zprůměrovaným polem ostatních elektronů. Tato aproximace je principem známé a jedné ze základních výpočetních metod kvantové chemie Hartree-Fockovy (HF) metody. Díky této aproximaci lze zapsat celkovou vlnovou funkci systému jako součin jednoelektronových vlnových funkcí. Pokud chceme fyzikálně správné řešení je nutné, aby byla vlnová funkce antisymetrická, což znamená, že při záměně dvou elektronů vlnová funkce změní znaménko. To prostý součin jednoelektronových vlnových funkcí nespĺňuje, proto je potřeba celkovou vlnovou funkci hledat ve tvaru Slaterova determinantu



$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (4)$$

kde  $N$  vyjadřuje počet elektronů v systému,  $\varphi$  jsou jednoelektronové vlnové funkce. Spojením hamiltoniánu a vlnové funkce ve tvaru Slaterova determinantu lze za pomoci variačního počtu dojít k soustavě jednoelektronových Schrödingerových rovnic aproximující původně mnohočásticový problém (Hartree-Fockovy rovnice)

$$\hat{F}\phi = \varepsilon\phi \quad (5)$$

Kde  $\hat{F}$  znamená Fockův operátor a má tvar

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF} \quad (6)$$

první člen vyjadřuje kinetickou energii  $i$ -tého elektronu, druhý člen vyjadřuje jeho přitažlivou interakci s atomovými jádry. Člen  $v^{HF}$  popisuje interakci elektronu se zprůměrovaným polem ostatních elektronů [43].

### 2.6.1 Teorie funkcionálu hustoty

Teorie funkcionálu hustoty (Density Functional Theory-DFT) je dalším často používaným přístupem ke kvantovým výpočtům vlastností molekul a pevných látek. Tato metoda je často používána pro svoji relativní výpočetní nenáročnost, navíc poskytuje přesnější výsledky než samotná HF metoda, protože zahrnuje i korelační energii.

DFT nevyužívá k popisu kvantového systému vlnovou funkci, která je funkcí  $3N$  souřadnic elektronů, ale elektronovou hustotu, která je funkcí tří prostorových souřadnic. Elektronová hustota má na rozdíl od vlnové funkce přímý fyzikální význam a je možné jí experimentálně pozorovat pomocí rentgenové difrakce. Elektronová hustota je definována

jako pravděpodobnost, že v určité části prostoru najdeme nějaký elektron. Elektronová hustota má několik důležitých vlastností: je nezáporná veličina

$$\rho(\vec{r}) > 0 \quad (7)$$

Integrál elektronové hustoty přes celý prostor je roven celkovému počtu elektronů  $N$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (8)$$

Obecně lze dále říci, že v polohách jader má elektronová hustota maxima, protože elektrony mají tendenci se pohybovat poblíž kladně nabitým jádrům. Z těchto výše uvedených vlastností je patrné, že pokud známe elektronovou hustotu systému, můžeme také určit počet elektronů, polohu jader a jaderný náboj.

#### **2.6.1.1 První Hohenberg-Kohnův teorém**

Platnost teorie DFT je postavena na dvou teorémech, které formulovali Hohenberg a Kohn. První Hohenberg-Kohnův teorém pojednává o významu elektronové hustoty a postuluje, že pro libovolný systém elektronů je externí potenciál  $v_{\text{ext}}$ , a tedy i celková energie, jednoznačně určen elektronovou hustotou. Celková energie systému je tedy funkcí hustoty. Je tedy patrné, že elektronová hustota může při sestavování hamiltoniánu nahradit vlnovou funkci a je z ní možné vypočítat energii a všechny potřebné veličiny.

#### **2.6.1.2 Druhý Hohenberg-Kohnův teorém**

V případě druhého Hohenberg-Kohnova teorému se v podstatě jedná o variantu variačního principu. Teorém říká, že hustota, která minimalizuje celkovou energii pro daný externí potenciál  $v_{\text{ext}}$  je hustota základního stavu  $\rho_0$ . Pak pro jakoukoliv jinou elektronovou hustotu  $\rho$  musí platit

$$E[\rho_0] < E[\rho'] \quad (9)$$

což nám dává principiální návod jak hledat požadovanou elektronovou hustotu. Při výpočtu budeme tedy hledat přes všechny možné hustoty a správná bude ta, která bude mít nejnižší hodnotu energie.

### 2.6.1.3 Kohn-Shamovy rovnice

Známým problémem v DFT teorii je neznalost přesného tvaru funkcionálu  $F_{\text{HK}}[\rho]$ , tj. explicitního tvaru hamiltoniánu ve kterém by byla jako funkce hustoty obsažena kinetická energie elektronů, coulombická interakce elektronů a výměnné a korelační efekty. Aproximativní tvar funkcionálu odvodili Kohn a Sham. Kohn-Shamova formulace v podstatě transformuje mnohočástečkový problém skrytý v  $F_{\text{HK}}[\rho]$  na jedno částečkový, velmi podobný Hartree-Fock metodě. Například funkcionál hustoty pro kinetickou energii vyjádřen pomocí Kohn-Shamových orbitalů, které odpovídají systému neinteragujících elektronů. Jestliže máme  $N$  elektronů, kde  $i$ -tý elektron je v orbitalu  $\varphi_i$ , pak je možné kinetickou energii vyčíslit podle vztahu

$$T_n[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi \Delta \varphi_i \, dr \quad (10)$$

Kinetickou energii tedy spočítáme pro každý elektron popsany jedoelektronovou vlnovou funkcí a jejich energie sečteme. Na základě znalostí Hohenberg-Kohnových teorémů je možné sestavit tvar funkcionálu energie

$$E[\rho] = T_n[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] + \int v_{ext}\rho(r)dr \quad (11)$$

Kde první člen  $T_n[\rho]$  odpovídá kinetické energie neinteragujícího systému podle rovnice 10, druhý člen odpovídá elektrostatické repulzi mezi elektrony, člen  $E_{xc}$  vyjadřuje výměnnou a korelační energii elektronů a poslední člen je externí potenciál (1. HK teorém) vyjadřující

interakci mezi elektrony a jádry. Pomocí variačního principu je možné odvodit Kohn-Shamovy rovnice

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{eff}\right)\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (12)$$

Kde  $V_{eff}$  je efektivní potenciál, který je možné rozepsat

$$V_{eff} = v_{ext} + \frac{1}{2} \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{dE_{xc}[\rho(r)]}{d\rho(r)} \quad (13)$$

Kohn-Shamovy rovnice se řeší iterativně metodou SCF (self-consistent field method) podobně jako Hartree-Fockovy rovnice a díky podobnému způsobu řešení je snadné DFT teorii implementovat v běžných kvantově-chemických programech [44].

### 2.6.2 Výměnný korelační funkcionál

Teorie funkcionálu hustoty je často využívaná výpočetní metoda. Výhodou je teoretická možnost systematického zlepšování: kdybychom znali přesný tvar výměnně-korelačního funkcionálu, bylo by možné spočítat energii základního stavu elektronického systému naprosto přesně. Bohužel přesný tvar funkcionálu není znám a není známa ani cesta k jeho nalezení. V praxi je potřeba se spolehnout na různé aproximace, které popisují tento funkcionál. Existuje několik tříd funkcionálů lišících se svojí přesností a výpočetní náročností.

Základní a nejstarší je aproximace lokální hustoty (LDA-Local Density Approximation). Tato aproximace byla odvozena na základě výměnné-korelační energie homogenního elektronového plynu. Díky tomuto modelu se dalo dobře popsat chování elektronů v kovech nebo v krystalech s rovnoměrným rozložením elektronové hustoty.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon(\rho(r))dr \quad (14)$$

Výraz  $\varepsilon(\rho(r))$  vyjadřuje výměnně-korelační energii homogenního elektronového plynu o hustotě  $\rho$  vztaženou na jednu částici. Tuto energii je možné rozepsat jako součet výměnné a korelační části.

$$\varepsilon(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (15)$$

Výměnnou část energie  $\varepsilon_x(\rho)$  můžeme vyjádřit z následujícího vztahu

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

Pro korelační energii nelze nalézt analytický výraz, použilo se proto numerických výpočtů pro homogenní elektronový plyn a na jejich výsledky byla korelační část nafitována. V dnešní době se od používání LDA metody ustupuje kvůli nástupu nových a přesnějších metod.

Logickým krokem ke zpřesnění LDA je aproximace zobecněného gradientu (GGA- Generalized Gradient Approximation), která obsahuje další parametr, gradient elektronové hustoty. Výměnně-korelační funkcionál můžeme pak má tvar

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f(\rho, \nabla\rho) dr \quad (17)$$

GGA funkcionály jsou mnohem přesnější než LDA funkcionály a dnes jsou nejvíce využívány při DFT výpočtech. Jako příklady nejznámějších GGA funkcionálů lze uvést BLYP[45] a PBE (Perdew, Burke, Erzenhof) [46]. Další aproximací je využití druhé derivace (Laplacián) elektronové hustoty, v tomto případě se jedná o meta-GGA funkcionály. V neposlední řadě existují tzv. Hybridní funkcionály, které kombinují metody HF a DFT, kdy část výměnné energie vypočítají z HF metody a zbylou část pomocí některého funkcionálu. Hybridní funkcionály mohou řešit některé zásadní nedostatky LDA a GGA funkcionálů, jako například malé hodnoty zakázaných pásů [47].

## 2.7 Metody výpočtu fotoemise

Při fotoemisi se foton rentgenového záření dopadajícího na vzorek absorbuje a tím přenesou svou energii na jeden jadrový elektron, čímž dojde k jeho uvolnění ze vzorku. Výpočetně tento proces modelujeme z rozdílu energií mezi původním stavem elektronu a stavem, který energeticky odpovídá elektronu přeneseného do vakua. Teoretický popis fotoemise není jednoznačný a existuje několik aproximací, které se pro výpočet vazebné energie používají. Rozlišujeme tři výpočetní postupy označované jako metody initial a final state a metodu Slater transition state.

Metoda initial state bere v úvahu pouze vlastní hodnotu energie hladiny s jadrovým elektronem před excitací (tj. úvodní stav, initial state) a její rozdíl oproti hladině vakua. Výhodou metody initial state je, že vlastní energie pro všechny jaderné elektrony v materiálu mohou být vypočítány během jednoho výpočtu. Naopak nevýhodou tohoto postupu je skutečnost, že energie core hladin jsou oproti experimentálním hodnotám podceněné. Po emisi mohou ostatní elektrony v materiálu reagovat na chybějící elektronu (tzv. core-hole) a stínit zdánlivě kladný potenciál jádra vzniklý emisí elektronu. Metoda initial state tyto děje ze své podstaty nepostihuje.

Proto se častěji používá metoda final state approximation, u níž se vazebná energie jadrového elektronu počítá jako rozdíl energií mezi excitovaným stavem s core-hole a energií v základním stavu. Protože ve výpočtu pouze uvažujeme rozdíly mezi celkovými energiemi, výhodou této metody je vysoká přesnost tohoto přístupu a vyhnutí se problémům s popisem energetických hladin pomocí vlastních Kohn-Shamových (KS) hodnot. Potencionální nevýhodou je nutnost výpočet provádět ve dvou krocích a pokaždé pouze pro jeden elektron. Touto metodou jsme počítali všechny výsledky v této práci.

Jako poslední je třeba zmínit metodu Slater transition state, kdy je formálně půl elektronu z vybrané hladiny v atomu odstraněno. Hodnotu vazebné energie určíme jako rozdíl energie hladiny ze které bylo odstraněno půl elektronu a od energie této hladiny odečteme hodnotu energie Fermiho hladiny a energii odpovídající vakuu. Tato metoda není tak přesná jako metoda final state approximation, protože dobře nepopisuje core-hole stavy [48].

## 3 Praktická část

### 3.1 Motivace a cíl práce

Ve spektrech rentgenové fotoelektronové spektroskopie se nacházejí píky, které patří hodnotám vazebných energií elektronů pocházející z atomů v různých oxidačních stavech nebo z funkčních skupin. Samotná metoda XPS nám poskytne informace o prvkovém složení vzorku, při použití metody s vysokým rozlišením HRXPS (High Resolution X-ray photoelectron spectroscopy) můžeme identifikovat také oxidační číslo nebo přítomnost různých funkčních skupin. Pro identifikaci jakým strukturním motivům nebo funkčním skupinám patří jednotlivé píky lze hledat v databázích. Problémem může být skutečnost, že pro určité případy a zejména nové materiály jako deriváty grafenu nejsou hodnoty energií dostupné, případně nemusí být dostatečně přesné. V těchto případech je možné uvažovat o metodách výpočetní chemie jako prostředku k nalezení hodnot těchto energií a jejich jednoznačnému přiřazení k daným strukturním motivům. Cílem této práce bylo provést výpočty XPS energií pro různé deriváty grafenu, které by mohly mít zajímavé fyzikální a chemické vlastnosti s výhledovým technickým uplatněním a jednoznačně přiřadit XPS energie různým strukturním motivům a funkčním skupinám. Zkoumali jsme případy jako kyanografen, grafen s navázanými různými kyslíkatými skupinami, dále jsme také zkoumali grafen dopovaný dusíkem a částečně fluorovaný grafen.

### 3.2 Nastavení a testování výpočetních parametrů

Všechny výpočty hodnot vazebných energií elektronů pro grafenové deriváty provedené v této práci jsme počítali v programu FHI aims (Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations), který pracuje na principu DFT a využívá báze lokalizovaných orbitalů [49].

Program FHI aims potřebuje ke svému výpočtu dva soubory, konkrétně `geometry.in` a `control.in`. V souboru `geometry.in` jsou obsaženy informace o geometrii zkoumaného systému, tedy souřadnice jednotlivých atomů, mřížkové vektory a je možné sem zadat i magnetický moment pro jednotlivé atomy. V souboru `control.in` jsou definovány parametry výpočtu jako typ funkcionálu, počet k-bodů, nastavení parametrů relaxace struktury. Dále jsou zde informace o jednotlivých prvcích, ze kterých je struktura složena a samotné bazové funkce

pro tyto prvky [49]. Nejčastěji využívanými bázemi v programu FHI aims jsou báze light, tight a really tight. Báze light je vhodná k užití při relaxaci struktury molekul a postačuje k výpočtům elektronických vlastností běžných látek. Báze tight narozdíl od báze light obsahuje větší množství orbitalů uvažovaných při výpočtu a liší se v parametrech jako Hartreeho potenciál a grid samplující elektronovou hustotu. Báze really tight obsahuje stejné orbitály jako báze tight ale konvergenční parametry jsou přísnější. Báze NAO-VCC-2Z (numeric atom-centered orbitals) jsou konstruovány podle Dunningových korelačně konsistentních bází, autoři doporučují NAO báze spíše pro užití při výpočtech pomocí metod RPA nebo GW [50]

U všech zkoumaných struktur byla před provedením samotného výpočtu nejprve optimalizována geometrie pomocí parametru *relax\_geometry*  $10^{-2}$  eV/Å, který udává hodnotu síly, při které se výpočet zastaví. Hodnoty těchto sil jsou uvedeny v jednotlivých počítaných kapitolách. Dalším důležitým parametrem při výpočtu je počet k-bodů, který byl testován pro grafen.

Samotný výpočet hodnot vazebných energií elektronů z jednotlivých orbitalů se provádí pomocí parametru *force\_occupation\_basis*, ve kterém se specifikuje atom a jeho orbital pomocí kvantových čísel (n, l, m) a určí se jeho obsazení (tj. nula znamená neobsazený orbital-daný elektron je excitován do neobsazených stavů). Výpočet jsme provedli tak, že jsme nejprve provedli výpočet energie pro relaxovanou strukturu v základním stavu a poté výpočet energie pro strukturu, z níž byl odstraněn elektron z 1s orbitalu určitého prvku. Rozdíl takto získaných energií odpovídá vazebné energii elektronu z 1s orbitalu, tedy hodnoty kterou experimentálně získáme pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Tento postup se nazývá jako *final state approximation*. Další možným přístupem k výpočtu vazebné energie elektronu je přístup označovaný jako *Slater transition state*, v tomto přístupu se vypočítá energie 1s orbitalu ze kterého je odstraněn pouze půl elektronu (obsazení je nastaveno na hodnotu 0,5). Dále se vypočítá hodnota energie Fermiho hladiny daného materiálu a hodnota energie vakua. Samotná hodnota energie elektronu se vypočítá jako rozdíl energií 1s hladiny od které odečteme hodnotu energie Fermiho hladiny a energii hladiny vakua. Podle toho principu lze uvolnění elektronu z materiálu chápat nejprve jako uvolnění elektronu z 1s hladiny na Fermiho hladinu a poté uvolnění elektronu z Fermiho hladiny na hranici hladiny



vakua. Při výpočtu je důležité vytvořit dostatečně velkou supercelu, abychom zajistili izolaci párů elektron-díra vzniklých po odejmutí elektronu, protože výpočet je periodický.

### 3.2.1 Grafen

Grafen jako jasně definovaný materiál jsme použili na testování výpočetních parametrů na hodnoty vazebné energie C 1s elektronu. Nejprve byl testován vliv počtu k-bodů, výpočet byl proveden s funkcí PBE a bází *light*, přičemž byla uvažována grafenová supercela 3×3. Energie byla počítána s 5×5×1, 7×7×1 a 12×12×3 k-body. Z vypočtených hodnot C 1s (Tabulka 2) je patrné, že zvětšování počtu k-bodů nemá vliv na hodnoty vazebné energie, jak lze u lokální vlastnosti očekávat.

**Tabulka 2:** Vazebné energie 1s elektronu uhlíku v grafenu v závislosti na počtu k-bodů uvažovaných při výpočtu s PBE funkcí a bází *light*.

Počet k-bodů	Energie 1s elektronu
5×5×1	285,33
7×7×1	285,35
12×12×3	285,34

Také jsme provedli testování vlivu velikosti grafenové supercely uvažované během výpočtu na hodnotu vazebné energie (Tabulka 3), byla testována velikost supercel 3×3, 5×5 a 6×6 s použitím báze *light*, při použití 8×8×1 k-bodů. Z hodnot je tedy zřejmé, že velikost supercely nemá zásadní vliv na hodnotu energie, protože při změně velikosti supercely z 3×3 na 6×6 se zmenšila energie o 0,1 eV.

Pomocí báze NAO jsme také testovali vliv velikosti grafenové supercely na hodnotu energie, byly opět testovány supercely o velikosti 3×3, 5×5 a 6×6 při použití 8×8×1 k-bodů. Hodnoty energií byly 284,05, 283,99 a 283,97 eV (Tabulka 3). Podle výsledků je patrné, že s rostoucí velikostí grafenové cely se hodnota energie nijak výrazně nemění, stejně jako u báze *light*, ale změnila se absolutní hodnota 1s energie, proto jsme dále otestovali různé báze (Tabulka 4).

**Tabulka 3:** Vazebné energie (v eV) 1s elektronu uhlíku v grafenu v závislosti na velikosti cely uvažované při výpočtu s PBE funkcíonálem a bázemi light a NAO.

Velikost cely	Báze light	Báze NAO
3×3	285,4	284,05
5×5	285,3	283,99
6×6	285,3	283,97

Při testování výpočtu C 1s energií pomocí různých bázových funkcí, kdy byly použity báze s označením *light*, *tight*, *really-tight* a *NAO-VCC-2Z* jsme při výpočtu uvažovali grafenovou celou 6×6 a počet k-bodů 4×4×1. Pro bázi light vyšla hodnota vazebné energie 1s elektronu 285,24 eV, při použití bází *tight* a *really tight* byla hodnota energie shodně 284,33 eV. Báze NAO poskytuje hodnotu vazebné energie 283,97 eV. Z hodnot energií je patrné, že nejlepší shodu s experimentem mají báze *tight*, *tight* a *really tight*, báze *light* energii nadhodnocuje a NAO podhodnocuje.

**Tabulka 4:** Hodnoty vazebných energií 1s elektronu uhlíku v grafenu v závislosti na použité bázi, pro porovnání uváděná experimentální hodnota byla měřena na několikavrstvém suspendovaném grafenu [24].

Báze	Energie 1s elektronu (eV)
light	285,24
tight	284,33
Really tight	284,33
NAO	283,97
Experiment [24]	284,47

Vliv báze na hodnotu vazebné energie 1s elektronu jsme otestovali i pro metodu Slater transition state. Použili jsme opět funkcíonál PBE a grafenovou celou o velikosti 6×6. Báze NAO poskytuje hodnotu vazebné energie elektronu 284,9 eV. Pomocí báze *light* dostaneme

hodnotu energie 286 eV. S *tight* bází vyšla hodnota energie elektronu 285 eV (Tabulka 5). Z výsledků vazebných energií elektronů počítaných metodou *Slater transition state* při použití tří různých bázových funkcí je patrné, že vazebné energie počítané pomocí bází *tight* a NAO se výrazně neliší avšak výpočet pomocí báze *light* poskytuje energii vyšší přibližně o jeden elektronvolt. Ve srovnání s metodou *final state* při použití báze *tight*, nadhodnocuje Slaterova metoda hodnotu vazebné energie přibližně o 0,5 eV. Pro porovnání je možné uvést hodnotu experimentálně změřené vazebné energie 1s elektronu uhlíkového atomu z grafenu, která je 284,47 eV [24] (Tabulka 1).

**Tabulka 5:** Hodnoty vazebných energií 1s elektronu uhlíku v grafenu počítaných metodou *Slater transition state* za použití PBE funkcionálu a bází *light*, *tight* a *really tight*.

báze	light	tight	NAO
E 1s (eV)	291,2	289,9	290,1
Fermiho hladina (eV)	4,9	4,6	4,9
Energie vakua (eV)	0,3	0,4	0,4
Vazebná energie (eV)	286	285	284,9

### 3.2.2 Grafen dopovaný dusíkem

V případě grafenu dopovaného dusíkem byl také testován vliv použité báze na hodnotu vazebné energie 1s elektronů atomů dusíku. Hodnoty vazebných energií pro struktury grafitického, pyridinického a pyrrolického dusíku jsme počítali pomocí bází *light*, *tight* a *really tight*. (Podrobněji se zabýváme grafenem dopovaným dusíkem v kapitole 3.4) V případě báze *tight* byla hodnota vazebné energie grafitický dusík určena jako 400,5 eV, pro pyridinický dusík 397 eV a pro pyrrolický dusík 398,6 eV. Při výpočtu pomocí báze *really tight* byla hodnota vazebné energie pro grafitický dusík spočtena jako 400,5 eV, v případě

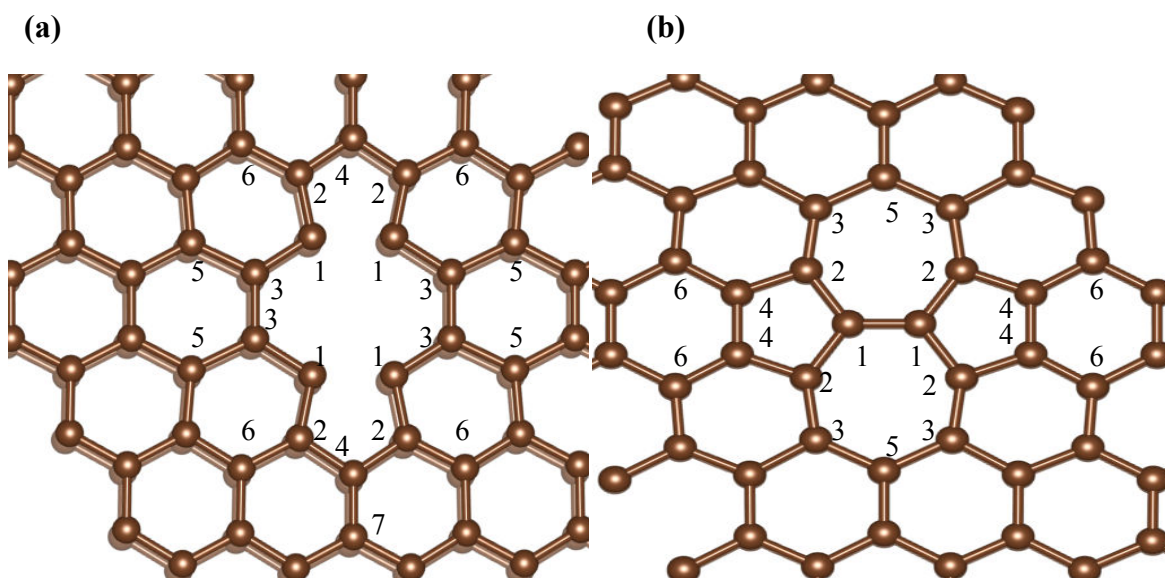
pyridinického dusíku 397 eV a pro pyrrolický dusík 398,6 eV. Pro přehlednost jsou výsledky získané pomocí bází *tight* a *really tight* zobrazeny v tabulce (Tabulka 6).

**Tabulka 6:** Hodnoty vypočtených vazebných energií 1s elektronů dusíku s použitím bází *light*, *tight* a *really tight* pro jednotlivé typy dusíkových atomů.

Struktura	Grafitický N	Pyridinický N	Pyrrolický N	Amino-grafen
Báze <i>light</i> (eV)	401,5	397,9	399,7	399,1
Báze <i>tight</i> (eV)	400,5	397	398,6	397,9
Báze <i>really tight</i> (eV)	400,5	397	398,6	397,9

### 3.3 Defekty ve struktuře grafenu

V syntetizovaném grafenu je běžná přítomnost defektů. Tyto defekty mají vliv na vlastnosti grafenu, ovlivňují jeho reaktivitu nebo elektrické, magnetické a mechanické vlastnosti [51]. Cílem našeho výpočtu bylo zjistit, zda je možné stanovit přítomnost defektů z XPS spekter. Nejjednodušší možný defekt je uhlíková vakance, tedy chybějící jeden uhlíkový atom v hexagonální struktuře grafenu. Tento defekt má ovšem velkou formační energii, proto se objevuje spíše Stone–Thrower–Walesův (STW) defekt a dvojitá vakance. V případě Stone–Thrower–Walesova defektu se ve struktuře grafenu vyskytují dva sedmiuhlíkové cykly a dva pětiuhlíkové cykly [52]. V případě dvojité vakance ve struktuře grafenu chybí dva uhlíkové atomy a vzniká jeden osmiuhlíkový cyklus a dva pětiuhlíkové cykly [53]. Byla použita grafenová supercela 6×6 ve které byl vytvořen strukturální defekt (Obrázek 8). U těchto struktur byla nejprve optimalizována geometrie (strukturální relaxace) a poté počítána hodnota vazebné energie.



**Obrázek 8:** (a) Zobrazení struktury defektu dvojité vakance a (b) Stone–Thrower–Walesova defektu. V obrázku jsou zobrazeny očíslované pozice propočítané uhlíkové atomy.

**Tabulka 7:** Hodnoty vazebných energií 1s elektronů atomů uhlíku v defektech v grafenu pomocí báze light (Pro porovnání uvádíme, že vypočtená hodnota pro perfektní grafen byla v této bázi 285,2 eV).

dvojitá vakance								
Pozice číslo	Grafen	1	2	3	4	5	6	7
Energie (eV)	285,2	285,1	284,6	285,3	284,2	285,3	284,9	284,8
Stone–Thrower–Walesův (STW) defekt								
Pozice číslo		1	2	3	4	5	6	
Energie (eV)		284,8	284,8	285,6	284,5	285,4	284,9	

U jednotlivých struktur byly pozice jednotlivých uhlíkových atomů očíslovány kvůli snazší interpretaci hodnot vazebných energií. V případě struktury s dvojitou vakancí se v osmiuhlíkovém řetězci vyskytuje čtyřikrát pozice označena č.1, pro niž byla spočtena hodnota vazebné energie jako 285,1 eV a čtyřikrát se zde vyskytuje i pozice označena č.3 jejíž energie byla 285,3 eV. V pětiuhlíkových cyklech se se vyskytují pozice označeny č.2 a č.4

jejichž vazebné energie byly učeny jako 284,6 eV pro pozici číslo 2 a 284,2 eV pro pozici číslo 4. Pozice označeny čísly 5,6,7 se nacházejí v těsné blízkosti defektu a hodnoty jejich energií byly výpočetně určeny jako 285,3 eV pro pozici 5 a 284,9 eV, respektive 284,8 pro pozice 6 a 7.

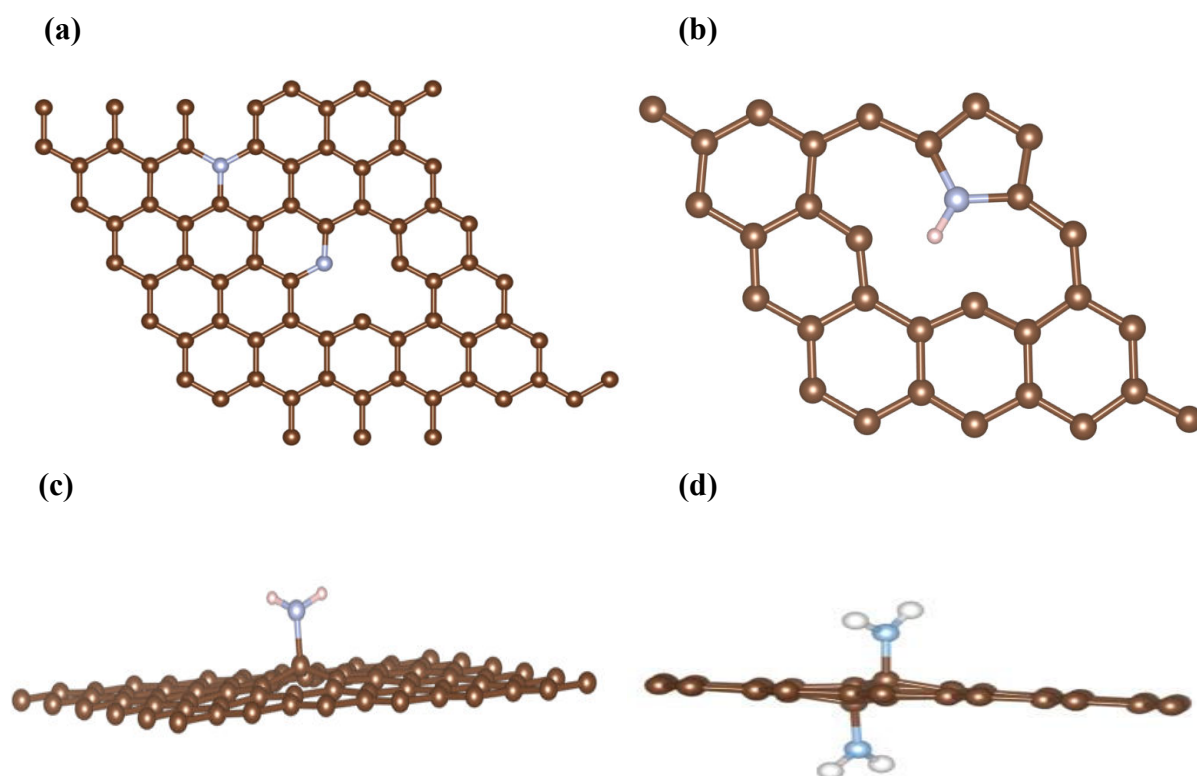
U Stone–Thrower–Walesova defektu byla hodnota vazebné energie určena jako 284,8 eV pro pozice s označené číslem 1. Pro čtyři pozice označené číslem 2 vyšla hodnota energie 284,8 eV, pozice číslo 3 má hodnotu energie 285,6 eV. V případě pozic 4 a 5 byla hodnota energií určena jako 284,5 eV a 285,4 eV. Pro pozici číslo 6 byla energie 284,9 eV. hodnoty energií pro jednotlivé pozice jsou pro přehlednost uvedeny v tabulce (Tabulka 7).

Z vypočtených výsledných hodnot vazebných energií je možné usuzovat, že defekty ve struktuře grafenu není možné jednoznačně identifikovat v změřeném XPS spektru, protože hodnota vypočtených energií se pohybovala v rozmezí od 284,2 eV až 285,3 eV v případě dvojité vakance a v rozmezí 284,5 eV až 285,6 eV pro Stone–Thrower–Walesův defekt. Reálné přisouzení energií pro jednotlivé uhlíkové atomy je obtížné z důvodů širokého píku v rozmezí energií 284-286 eV, který pochází od ostatních uhlíkových atomů obsažených ve struktuře grafenu. Rozdíl vazebných energií 1s elektronů pro jednotlivé uhlíkové atomy je velmi malý a lze jej vysvětlit porušením pravidelné struktury šestiuhlíkatých kruhů, kdy v případě defektu dojde nejen k porušení symetrie této struktury, ale i ke změně délky vazeb mezi uhlíkovými atomy v okolí defektů.

### **3.4 Výpočet vazebné energie u grafenu dopovaného dusíkem**

Dále jsme se zabývali grafenem dopovaným dusíkem z důvodu velkého aplikačního potenciálu a odlišnosti N 1s energií, která se liší v XPS spektrech od různých autorů. Provedli jsme výpočet vazebné energie elektronů v 1s orbitalu atomů dusíku pro dopovaný grafen v různých pozicích a aminoskupinu vázanou na grafen. Dále případy, kdy byl dusík vázaný chemisorbcí na grafen, kvarterní dusík a fyzisorbovaná molekula dusíku a oxid dusnatý. V případě dusíkem dopovaného grafenu byly uvažovány pozice dusíku ve třech polohách označovaných jako grafitický, pyridinický a pyrrolický dusík (viz kapitola 2.4 v teoretické části)

Při výpočtu byla uvažována supercelula  $6 \times 6$  pro případ struktury s grafitickým a pyridinickým dusíkem dále pro grafen s aminoskupinami a celá  $4 \times 4$  při výpočtu s pyrrolickým dusíkem. Struktura s grafitickým dusíkem byla vytvořena záměnou uhlíku za dusík ve struktuře grafenu, struktura obsahující pyridinický dusík byla vytvořena odebráním jednoho atomu uhlíku z grafenu a nahrazením uhlíku z šestiuhlíkového cyklu vyskytujícího se v místě tohoto defektu za atom dusíku. Struktura obsahující pyrrolický dusík byla připravena z grafenu odstraněním dvou atomů uhlíku a do tohoto defektu byl přidán atom dusíku a vodíku aby vytvořili pětičlenný cyklus. Všechny pozice atomů v těchto strukturách byly relaxovány s nastavením parametru *relax\_geometry*  $10^{-2}$  eV/Å. V případě fyzisorbovaných molekul  $N_2$  a NO na grafen byla strukturní relaxace provedena za použití funkcionálu MBD (many body dispersion), která přidává nekovalentní interakce [54].



**Obrázek 9:** Zobrazení struktury grafitického, pyridinického (a) pyrrolického(b) dusíku. Dole je zobrazena struktura s jednou (c) a dvěma (d) aminoskupinami.

Výpočet byl proveden v bázi *light* pro všechny zkoumané struktury, kdy hodnota vazebné energie pro grafitický dusík byla 401,5 eV, pro pyridinický dusík byla energie 397,9 eV a pro pyrrolický dusík 399,1 eV (Tabulka 10). V těchto strukturách byla také výpočetně určena hodnota vazebné energie pro elektrony z C 1s, které sousedí a jsou vázané k dusíkovým atomům. V případě uhlíku sousedícího s grafitickým dusíkem byla určena hodnota vazebné energie 286,3 eV, pro uhlík sousedící s pyridinickým dusíkem byla hodnota energie 285,8 a pro uhlík sousedící s pyrrolickým dusíkem byla hodnota vazebné energie 285,4 eV (Tabulka 8). C 1s energie jednotlivých vazeb C-N je problematické v XPS spektrech správně identifikovat zvláště pokud syntetizovaný produkt obsahuje ještě jiné dusíkaté funkční skupiny nebo nečistoty obsahující kyslík.

**Tabulka 8:** Hodnoty vypočtených vazebných energií 1s elektronů uhlíků kovalentně vázaných ke grafitickému, pyridinickému a pyrrolickému dusíku.

Struktura	Grafitický vazba C-N	Pyridinický vazba C-N	Pyrrolický vazba C-N	Amino- grafen vazba C-N
Vypočtená energie	286,3	285,6	285,4	286,1

Hodnoty energií 1s elektronů pro grafitický, pyridinický a pyrrolický dusík byly také počítány metodou *Slater transition state* s bázi *tight*, kdy hodnota energie pro grafitický dusík byla spočtena jako 402 eV, pro pyridinický dusík 397,9 eV a pyrrolický dusík 400,2 eV

(Tabulka 9). Je zřejmé, že hodnoty energií vypočítané metodou *Slater transition state* vychází o něco vyšší než v případě metody *final state*. Pro grafitický a pyrrolický dusík se liší energie přibližně o 0,5 eV, pro pyridinický se neliší. Důvod proč Slaterova metoda nadhodnocuje energie podobně jako v případě testovacích výpočtů na grafenu provedených na úvod (kapitola 3.2.1, Tabulka 5) bude patrně nepřesný popis core-hole stavů během výpočtu.



**Tabulka 9:** Hodnoty vazebných energií 1s elektronů dusíku počítaných metodou Slater transition state s použitím báze tight .Uvedeny také hodnoty energií Fermiho hladin a hladin vakua.

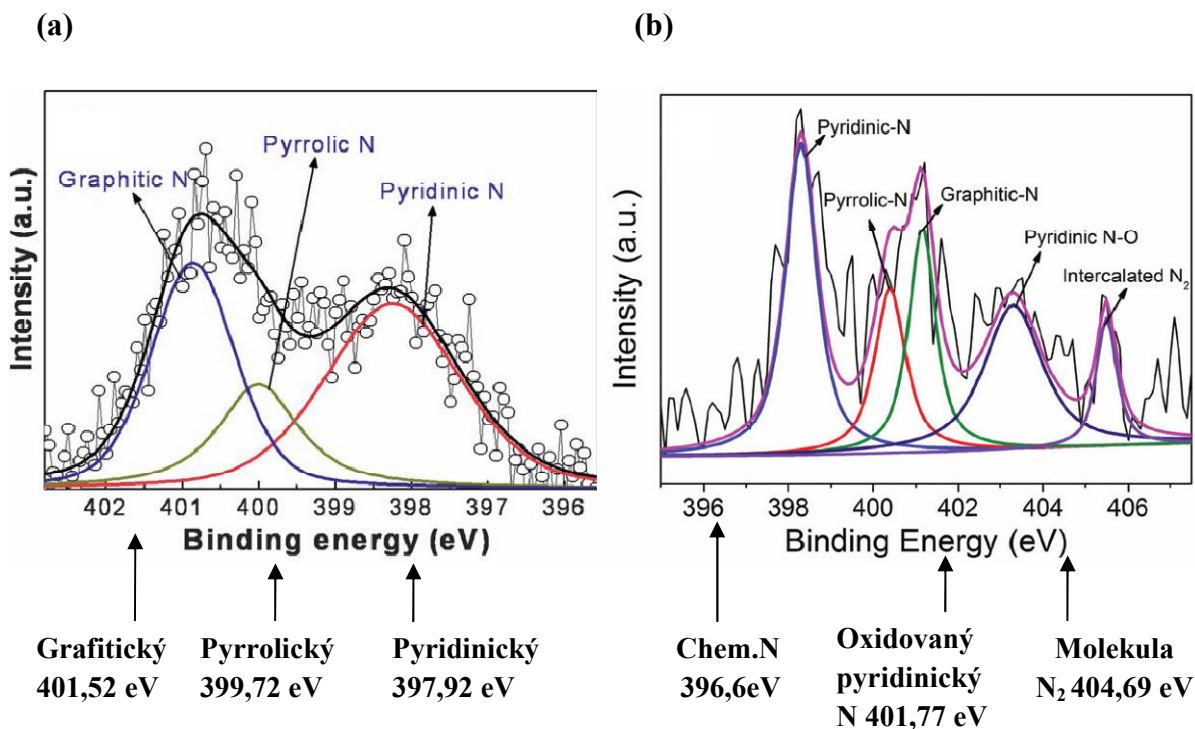
	<b>grafitický</b>	<b>pyridinický</b>	<b>pyrrolický</b>
<b>E 1s (eV)</b>	406,2	403,2	405,4
<b>Fermiho hladina (eV)</b>	4,0	4,9	4,9
<b>Energie vakua (eV)</b>	0,4	0,4	0,4
<b>Vazebná energie (eV)</b>	402	397,9	400,2

V případě grafitického, pyridinického a pyrrolického dusíku lze uvést příklady vazebných energií N 1s získaných experimentálně pomocí techniky XPS, kdy pro dopovaný grafen připravený pomocí magnetronového naprašování Hellgren a kol. přisoudili N 1s energii grafitického dusíku 400,7 eV, pyridinického 398,1 eV, pyrrolického 399,2 eV [55]. U N-dopovaného grafenu připraveného metodou CVD pro grafitický dusík Wei a kol. přisuzují vazebnou energii 401,7 eV, pyridinický 398,2 eV a pyrrolický 400,1 eV [29]. Mahmood a kol. pro produkt připravený pomocí CVD přisuzují energie pro grafitický 401,3 eV, pro pyridinický dusík 398,3 eV a pro pyrrolický 400,4 eV [14].

Problémem v případě dusíkem dopovaných grafenů je skutečnost, že přiřazení hodnot vazebné N 1s energie jednotlivým píkům v experimentálně změřených spektrech není snadné a liší se v různých vědeckých pracích, přičemž různí autoři připisují stejnému typu dusíkových atomů různé energie. Pro porovnání uvádíme několik příkladů změřených N 1s hodnot energií, pro dopovaný grafen (Tabulka 10). Příklady experimentálních prací byly vybrány podle metody přípravy dopovaného grafenu, protože jsme chtěli zjistit, zda má metoda přípravy materiálu vliv na hodnotu vazebné energie. Z experimentálních hodnot je zřejmé, že hodnota N 1s energie se liší v různých pracích, ale nelze jednoznačně sledovat vliv hodnoty vazebné energie na metodě, kterou byl vzorek dopovaného grafenu připraven.

Pro výpočet N 1s energie pro amino deriváty grafenu, byly zkoumány případy kdy na grafen byla navázána jedna a dvě aminoskupiny. V případě jedné aminoskupiny byla hodnota vazebné energie elektronu spočtena jako 399,14 eV, pro dvě aminoskupiny 399,17 eV. Pro

porovnání je možné uvést experimentální hodnotu N 1s energie pro aminoskupinu navázanou na grafen získanou z XPS spektra, kde autoři usuzují energii 399,2 eV [14]. Aminoskupina by tedy měla být snadno identifikovatelná ve XPS spektrech, avšak její stanovení může rušit přítomnost zejména pyrrolického dusíku, který má podobnou hodnotu vazebné energie. Pro přehlednost jsou vazebné energie elektronů pro jednotlivé typy dusíků sepsány (Tabulka 10) a experimentální spektra jsou na následujícím obrázku 10



**Obrázek 10:** Experimentálně změřená XPS spektra grafenů obsahujících různé oxidační stavy dusíku s vyznačenými hodnotami vazebných energií elektronů. Spektrum (a) je převzato z [56], spektrum (b) je převzato [14].

**Tabulka 10:** Hodnoty vypočtených vazebných energií 1s elektronů dusíku s použitím báze light pro jednotlivé typy dusíkových atomů a porovnání s experimentálními hodnotami pro dopovaný grafen připravený různými metodami.

Struktura	Grafitický	Pyridinický	Pyrrolický	Amino-grafen
<b>Vypočtená energie (eV)</b>	401,5	397,9	399,7	399,1
<b>Metoda přípravy</b>				
<b>Magn. naprašování[55]</b>	400,7	398,1	399,2	-
<b>CVD [29]</b>	401,7	398,2	400,1	-
<b>CVD [14]</b>	401,3	398,3	400,4	399,2
<b>CVD [57]</b>	400,6	398,4	-	-
<b>Hydrotermálně [58]</b>	401,6	398,6	400,3	-
<b>Hydrotermálně [59]</b>	-	398,6	399,8	-
<b>Pyrolýza [56]</b>	400,9	398,2	399,95	-

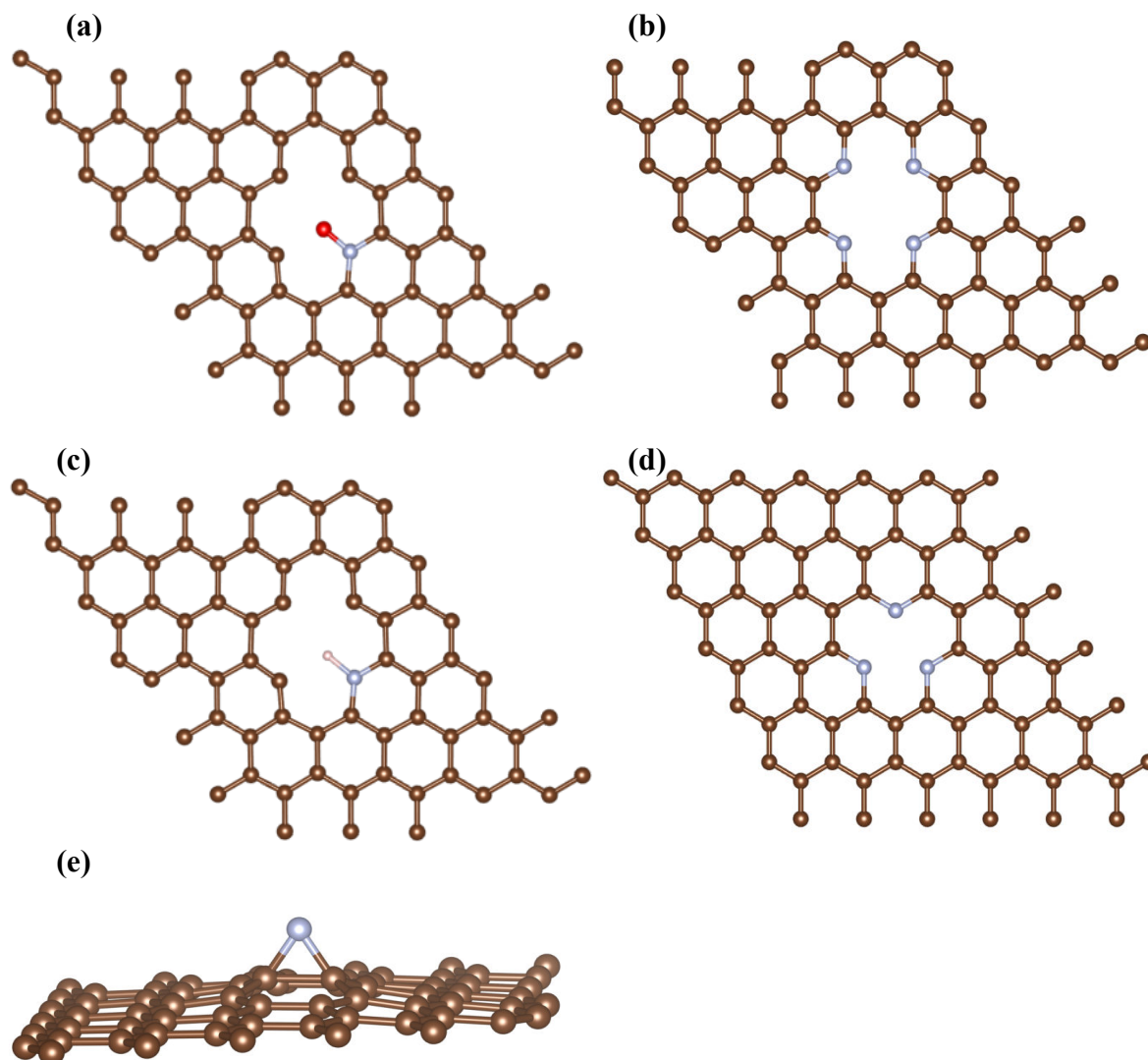
Je tedy patrné, že nejlepší shody výsledků s experimentálními daty máme v případě grafitického, pyridinického a pyrrolického dusíku a amino skupiny vázané ke grafenu. U dusíku z aminoskupiny je velmi malý rozdíl vazebné energie mezi našim výpočtem a experimentem, aminoskupina by měla být snadno identifikovatelná ve XPS spektrech, avšak její stanovení může rušit přítomnost zejména pyrrolického dusíku, který má podobnou hodnotu vazebné energie.

V této práci byly také zkoumány méně časté a speciální případy vazby dusíku na grafen. Pro atom dusíku adsorbovaný (chemisorbovaný) na grafen byla hodnota vazebné energie určena jako 396,6 eV, experimentální hodnota se nepodařila nalézt a autoři jí ve spektrech neuvádějí. V některých spektrech jsou ovšem patrné signály mezi energiemi 396-397 eV (Obrázek 10), které mohou patřit právě chemisorbovanému dusíku, avšak nízká intenzita tohoto signálu naznačuje nízký obsah chemisorbovaného dusíku a tedy jeho výskyt v dopovaném grafenu není moc pravděpodobný. V případě oxidovaného pyridinického dusíku, což je struktura, kde je vázaný kyslíkový atom vedle pyridinického dusíku je energie 401,8 eV. Oxidovanému pyridinickému dusíku je v různých pracích přisuzována hodnota energie v rozmezí 402-403,5 eV [22, 60], což je o více než 1eV rozdíl od našeho výsledku. Příčin tohoto rozdílu může být mnoho, od odlišné struktury uvažované při výpočtu, nebo mylné přiřazení hodnoty vazebné energie jednotlivým píkům ve spektrech. Problém také

mohou představovat skupiny obsahující skupinu N-O jako nitro a nitrosyl, nebo například fyzisorbované oxidy dusíku. Pro kvarterní dusík v grafenové struktuře, což je pyridinický dusík s navázaným atomem vodíku byla vazebné energie 400,5 eV, rozpoznání této struktury ze spektra je problematické z důvodu přítomnosti pyrrolického dusíku s podobnou energií.

Hodnoty energií těchto derivátů se výrazněji liší od hodnoty pro samotný pyridinický dusík, což naznačuje, že dusík je citlivý ke změnám lokálního okolí, ovšem není snadné rozlišit tyto případy v experimentálních spektrech z důvodů překrytí jednotlivých píků. Byl také testován vliv přítomnosti různého počtu dusíkových atomů ve struktuře, kdy byla počítána hodnota vazebné energie pro strukturu obsahující čtyři pyridinické atomy dusíku poblíž sobě (Obrázek 11). Hodnota vazebné energie elektronu pro každý dusík v této struktuře vlivem její symetrie identická a byla spočítána jako 398,2 eV, což se liší o 0,24 eV od případu, kdy byl ve struktuře přítomen jeden pyridinický dusík, kdy byla hodnota vazebné energie určena jako 397,9 eV. Tato odlišnost energií je patrně způsobena změnou chemického okolí jednotlivých pyridinických dusíků, vlivem přítomnosti dalších dusíků. Jestliže jsou ve struktuře obsaženy tři pyridinické dusíky potom je hodnota vazebné energie 1s elektronu pro každý dusík 398,3 eV.

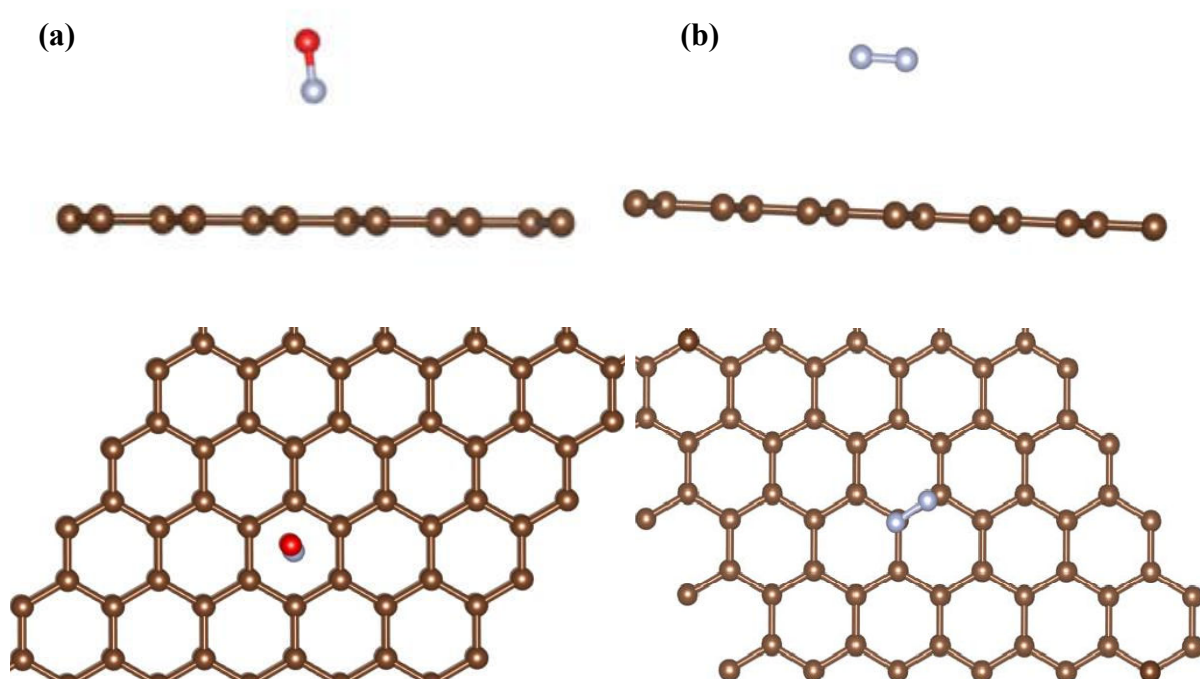
Vypočtené výsledky pro dusíkem dopovaný grafen a pro dusíkaté funkční skupiny navázané na grafen byly publikovány v práci Spectroscopic fingerprints of graphitic, pyrrolic, pyridinic, and chemisorbed nitrogen in N-doped graphene, publikované v časopise Journal of Physical Chemistry C



**Obrázek 11:** *Struktury obsahující jednotlivé typy dusíkových atomů. (a) Struktura obsahuje oxidovaný pyridinický dusík, (b) struktura obsahuje čtyři pyridinické dusíkové atomy v divakancigrafenu, (c) struktura obsahuje kvarterní dusík. (d) Ve struktuře jsou tři pyridinické dusíkové atomy ve vakanci v grafenové struktuře. (e) Chemisorbovaný atom dusíku.*

Molekulárnímu dusíku fyzisorbovanému na grafen (Obrázek 12) jsme spočítali N 1s energii 404,7 eV, autoři přisuzují molekule N<sub>2</sub> široký pík, který se objevuje na hodnotě vazebné energie 405,5 eV [61]. Pro fyzisorbovanou molekulu NO nám vyšla energie 402,1 eV, v experimentálních pracích není tato energie udávána. Přítomnost molekuly NO podle našeho výpočtu se může projevit v píku přisuzovanému oxidovanému pyridinickému dusíku. Problémem v případě NO je také její schopnost kovalentně se vázat v různých konfiguracích,

například přes dusík nebo kyslík a každá tato situace může poskytnou signál v XPS spektru. Tyto molekuly se vyskytují v dusíkem dopovaném grafenu jako nečistoty a mohou rušit výsledek měření.



**Obrázek 12:** Zobrazené struktury s fyzisorbovanými molekulami (a) oxidu dusnatého, (b) dusíku z bočního a horního pohledu.

**Tabulka 11:** Hodnoty vypočtených vazebných energií 1s elektronů dusíku s použitím báze light pro jednotlivé typy dusíkových atomů a porovnání s experimentálními hodnotami.

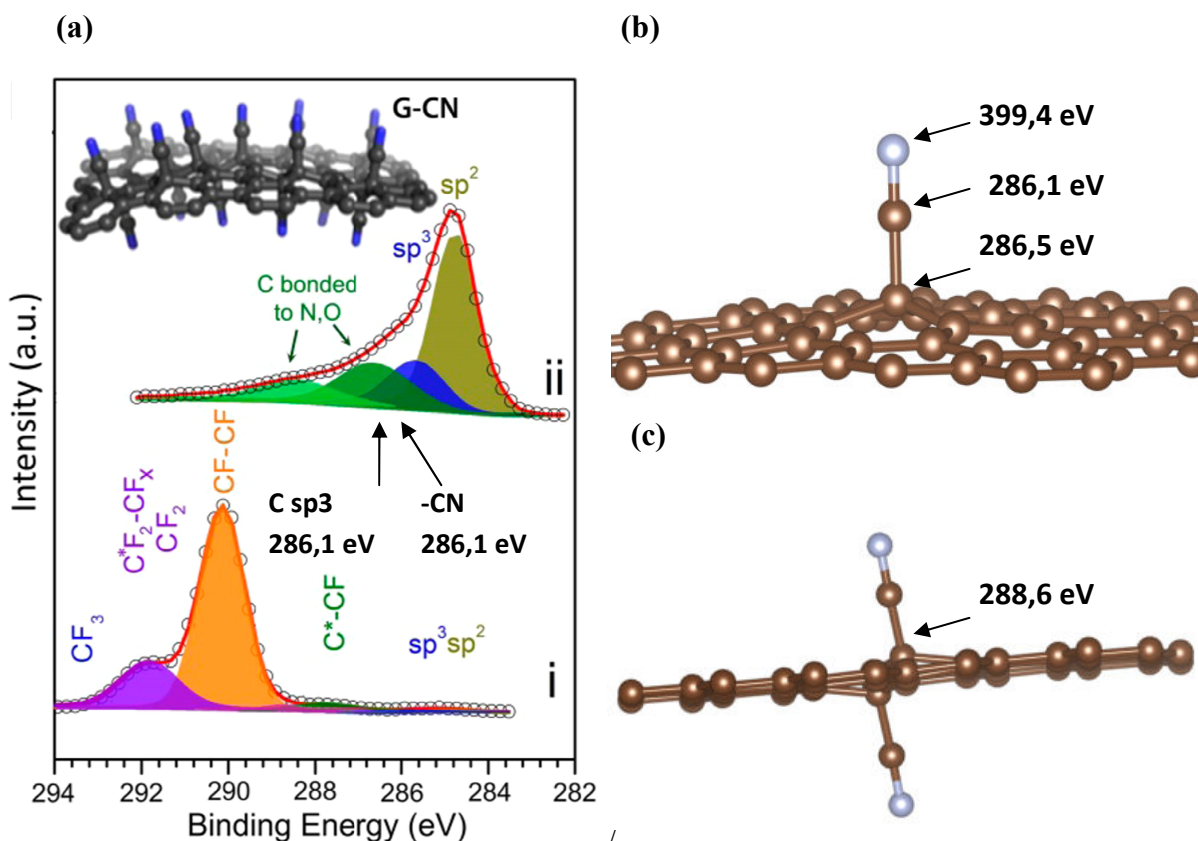
Struktura	Chem. N	Oxidovaný pyridinický N	Kvarterní N	Molekula N <sub>2</sub>	Molekula NO
Vypočtená energie (eV)	396,6	401,8	400,5	404,7	402,10
Exp. hodnota (eV)	-	402-403,5 [22, 60]	-	405,5 [61]	-

### 3.5 Funkcionalizovaný grafen

Dalším cílem této práce bylo provést výpočty hodnot vazebných energií elektronů v 1s orbitalech atomů uhlíku pro různé deriváty grafenu. Pro výpočet jsme vybrali ty deriváty, které nejčastěji slouží jako výchozí látky pro syntézu dalších materiálů na bázi grafenu s různým aplikačním potenciálem. Konkrétně jsme zkoumali grafenové deriváty kyanografen, grafenovou kyselinu, grafen epoxid, grafenol. Jelikož se XPS u těchto derivátů používá pro ověření úspěšnosti funkcionizace a stanovení pokrytí funkčními skupinami, chtěli jsme ověřit, do jaké míry lze tyto vlastnosti identifikovat. Dále jsme zkoušeli určit, zda je možné stanovit míru pokrytí povrchu pomocí XPS. Proto byl také testován vliv počtu navázaných funkčních skupin nebo atomů na hodnoty vazebných energií elektronu. Počítali jsme struktury, ve kterých byly na grafen navázány jedna a dvě funkční skupiny nebo atomy. V případě kyanografenu také plné (tedy 100 %) pokrytí grafenu funkčními skupinami.

Při výpočtech byla uvažována grafenová cela  $6 \times 6$  na kterou byla navázána jedna a dvě funkční skupiny, následně tyto struktury byly relaxovány, při nastavení parametru *relax\_geometry* $10^{-2}$  eV/Å, který zajistí optimalizaci poloh atomů ve struktuře. V případě plného pokrytí grafenu kyano skupinami byly struktury opět relaxovány s nastavením parametru *relax\_geometry* $10^{-2}$  eV/Å, ale tentokrát byly relaxovány i mřížkové parametry. Pro kyanografen byl vypočítán mřížkový parametr 2,79 Å. Hodnoty vazebných energií 1s elektronů byly počítány pro grafenové atomy uhlíku kovalentně vázané k substituentu.

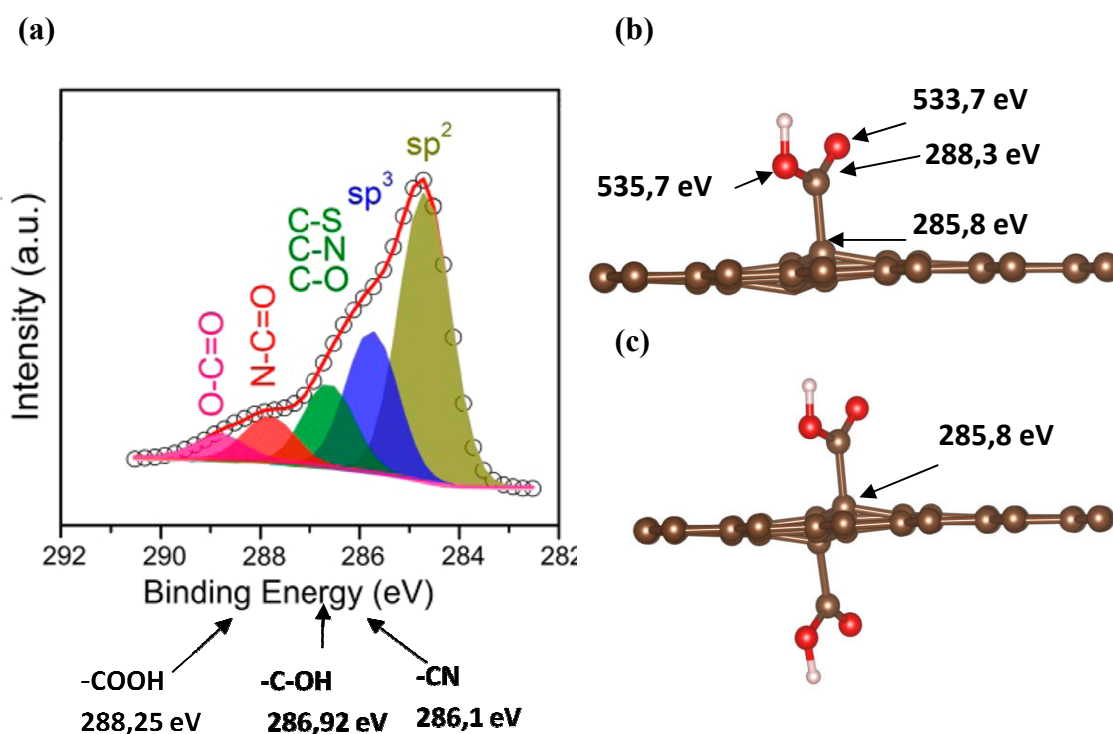
V případě kyanografenu byla hodnota vazebné energie pro elektron 1s  $sp^3$  uhlíku výpočetně určena jako 286,5 eV pro jednu navázanou -CN skupinu a pro dvě navázané -CN skupiny 287,1 eV. Pro plné pokrytí grafenu -CN skupinami byla hodnota vazebné energie pro každý grafenový uhlík 288,6 eV, je zřejmé, že hodnota energie se zvyšuje s rostoucím počtem kyanoskupin. Dále byl také proveden výpočet pro uhlíku obsažený v -CN skupině, hodnota vazebné energie pro tento uhlík byla vypočtena jako 286,1 eV. Pro porovnání je možné uvést experimentálně změřené hodnoty energií pro kyanografen, kdy autoři usuzují hodnotu, že pík o hodnotě 286 eV ve spektru XPS náleží atomům  $sp^3$  uhlíku vázaného k -CN skupině. Pro uhlík z--CN skupiny autoři přiřadili hodnotu vazebné energie 286,5 eV [41]. Pro dusík z kyanoskupiny byla spočtena hodnota energie N 1s 399,4 eV pro jednu kyano skupinu.



**Obrázek 13:** (a) Zobrazení experimentálního XPS pro kyanografen s vyznačením vypočtených hodnot C 1s energií pro kyanografen, spektrum převzato z [41]. (b) zobrazení kyanografenu s jednou –CN skupinou, (c) kyanografen se dvěma –CN skupinami.

Pro grafenovou kyselinu byla vypočtena hodnota vazebné energie 1s elektronu z grafenového  $sp^3$  uhlíku jako 285,8 eV pro jednu navázanou karboxylovou skupinu, pro dvě –COOH skupiny je hodnota energie  $sp^3$  uhlíku 286,51 eV, tato hodnota je velmi podobná energii pro uhlík vázaný ke kyanoskupině (Obrázek 13). Vazebné energie elektronu z karboxylové skupiny, tedy uhlíku z COOH skupiny byla 288,3 eV. Pro porovnání je možné opět uvést hodnoty vazebných energií odečtených z experimentálně změřených XPS spekter, pro uhlík z karboxylové skupiny autoři usuzují energii 288,7 eV a pro  $sp^3$  uhlík vázaný k –COOH skupině usuzují hodnotu okolo 286 eV, což je ve velmi dobré shodě s našim výpočtem [41].

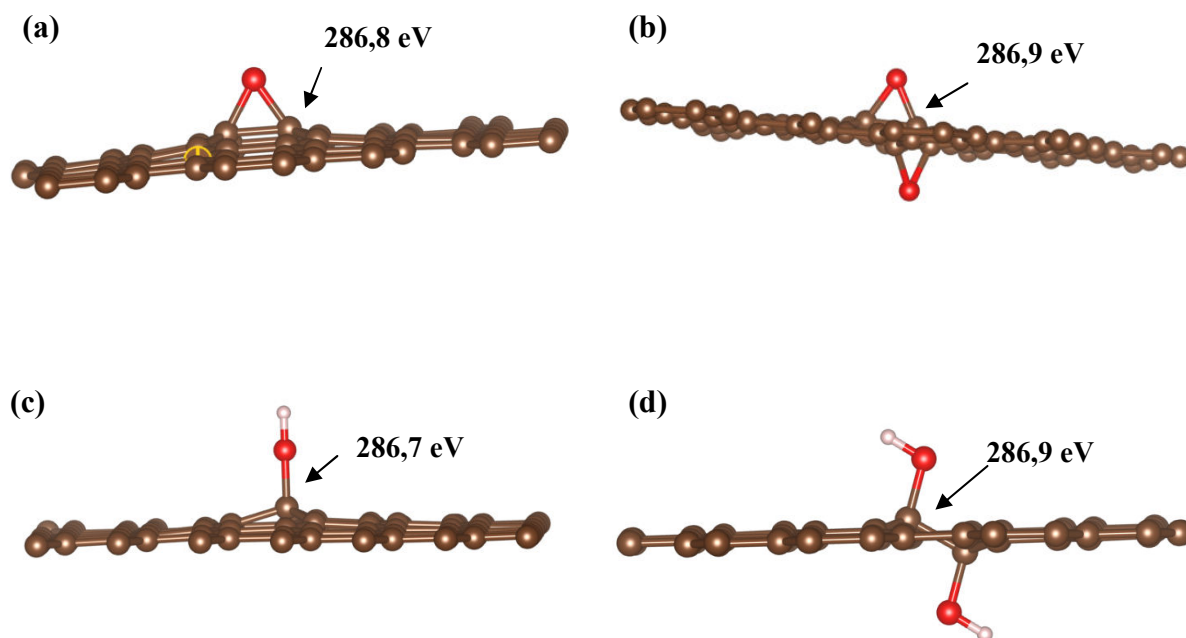




**Obrázek 14:** (a) Zobrazení experimentálního XPS pro grafenovou kyselinu s vyznačením vypočtených hodnot C 1s energií pro karboxylovou skupinu, hydroxylovou skupinu a kyano skupinu pro porovnání. Ve spektrech se obvykle vyskytují i píky, které patří skupinám znečišťujícím měřený vzorek, spektrum převzato z [41]. (b) grafenová kyselina s jednou karboxylovou kyselinou, (c) grafenová kyselina s dvěma karboxylovými skupinami.

U hydroxygrafenu (grafenol) a grafenu s epoxy skupinou jsme určili vazebné energie elektronů uhlíku v případě hydroxygrafenu jako 286,7 eV pro jednu  $-\text{OH}$  skupinu, pro dvě  $-\text{OH}$  skupiny byla energie 286,9 eV. Pro epoxy skupinu ( $-\text{O}-$ ) byla hodnota energie uhlíku vypočítána jako 286,8 eV. Pro dvě sousedící epoxy skupiny byla hodnota C 1s energie 286,9 eV, je vidět, že pro jednu a dvě navázané funkční skupiny se energie nijak neliší. V experimentálně změřených XPS spektrech většina autorů přisuzuje hodnotu vazebné energie 286,7 eV vazbě C-O [62] a dále nerozlišují v jakých funkčních skupinách se tato vazba nachází, což podle našich hodnot kvůli malým rozdílům energií není možné. Experimentálně získaná spektra jsou zobrazena na obrázku 14. V experimentálních spektrech se běžně vyskytují i píky, které patří různým dalším funkčním skupinám vzniklým během syntézy derivátu grafenu [60]. Z vypočtených C 1s energií pro jednotlivé grafenové deriváty a při jejich porovnání s experimentem lze usuzovat, že v případech kyanografenu a grafenové kyseliny jsou teoretické výsledky v dobré shodě s experimentálními výsledky, u grafenu

s vázanými skupinami obsahujícími kyslík, je situace obtížnější, ale i zde je shoda s experimentem.



**Obrázek 15:** Studované struktury derivátů grafenu, grafen s jednou (a) a dvěma (b) epoxy skupinami. Grafen s jednou (c) a dvěma (d) hydroxy skupinami s vyznačenými hodnotami C 1s energií.

**Tabulka 12:** Hodnoty vypočtených vazebných energií 1s elektronů grafenového  $sp^3$  uhlíku kovalentně vázaného k jedné a dvěma kyano, karboxy, hydroxy a epoxy skupinám a porovnání s experimentálními hodnotami.

Struktura	C-CN	C-COOH	C-OH	C-O-C
Vypočtená energie pro 1 skupinu (eV)	286,5	285,8	286,7	286,8
Vypočtená energie pro 2 skupiny (eV)	287,1	286,5	286,9	286,9
Exp. energie (eV)	286 [41]	286 [41]	286,7 [62]	286,7 [62]

**Tabulka 13:** Hodnoty vypočtených vazebných energií 1s elektronů uhlíku obsaženého v kyano a karboxylové skupině kovalentně vázané ke grafenu.

Struktura	-CN	-COOH
Vypočtená energie (eV)	286,1	288,3
Exp. energie (eV)	286,5 [41]	288,7 [41]

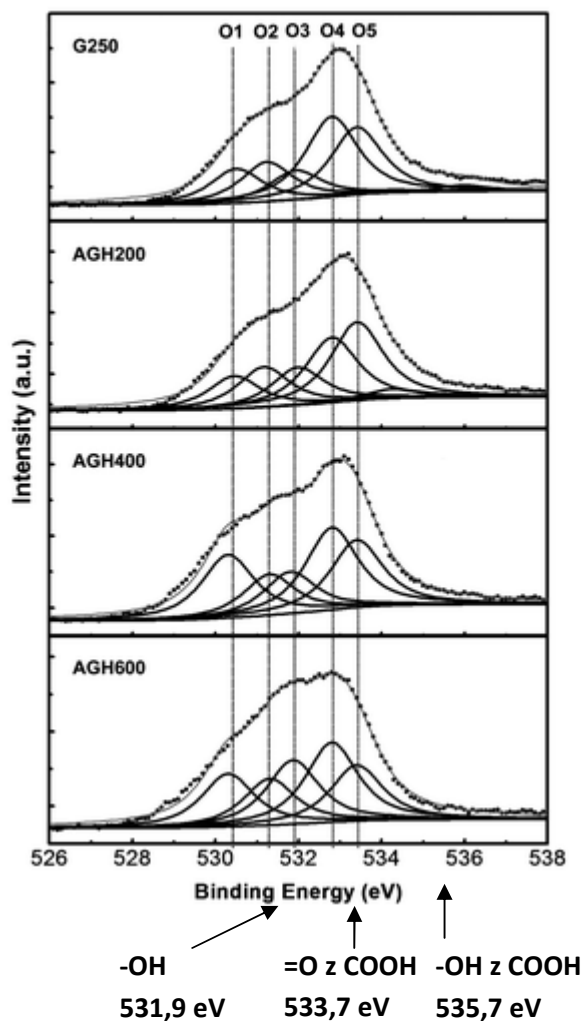
V práci jsme také počítali vazebnou energii O 1s obsaženého v hydroxylové skupině a v karboxylové skupině. U kyslíku z hydroxylové skupiny navázané na grafenu jsme vypočítali energii 531,9 eV. Problémem při interpretaci XPS spekter kyslíku pro kyslíkaté deriváty grafenu je přítomnost širokého píku přibližně v rozmezí energií 528-536 eV ve kterém není snadné vhodně přiřadit jednotlivé funkční skupiny obsahující kyslík (Obrázek 16) [63-65].

Kozłowski a kol. přiřazují –OH skupině energii 533,5 eV [66], přičemž XPS měření provedli pro elektrochemicky oxidovaná uhlíková vlákna. Ve spektru objevili dva intenzivní signály, které přiřadili –OH a C=O skupinám. Poměr intenzit těchto signálů závisel na potenciálu, při němž oxidace probíhala, při vyšším potenciálu se intenzita píku s vyšší hodnotou energie (533,5 eV) zvyšovala a to autoři přisuzovali rostoucí koncentraci -OH skupin, protože autoři uvažovali že příspěvek koncentrace -OH pochází z hydroxy a karboxy skupiny, zatímco C=O pochází od karboxylu.

V případě karboxylové skupiny, která obsahuje dva typy kyslíkových atomů, jsme spočítali vazebné energie pro kyslík z OH skupiny jako 535,7 eV a pro kyslík z keto skupiny 533,7 eV (Tabulka 14). Tyto vypočtené hodnoty by měly být snadno identifikovatelné v experimentálně změřeném XPS spektru, avšak problém je skutečnost, kdy někteří autoři uvádějí, že kyslíky jsou ekvivalentní vlivem konjugace a poskytují pouze jeden pík, tuto skutečnost jsme ve výpočtu neuvažovali [67, 68]. Na druhou stranu Kozłowski a kol. rozlišují ve své práci kyslíkové atomy z karboxylové skupiny [66]. Hodnotu energie 535,2 eV autoři přisuzují chemisorbovanému kyslíku nebo vodě [69]. Je vidět, že interpretace O 1s spektra je u materiálů jako grafen oxid nebo kyslíkaté deriváty grafenu velice komplikovaná a díky tomu experimentální práce často jen opakuji předchozí nejistá přiřazení.

**Tabulka 14:** Hodnoty vypočtených vazebných energií 1s elektronů kyslíku obsaženého v hydroxylové a karboxylové skupině.

Struktura	C-OH	HO*-C=O	HO-C=O*
Vypočtená energie (eV)	531,9	535,7	533,7
Exp. energie (eV) [68]	533,5	-	-

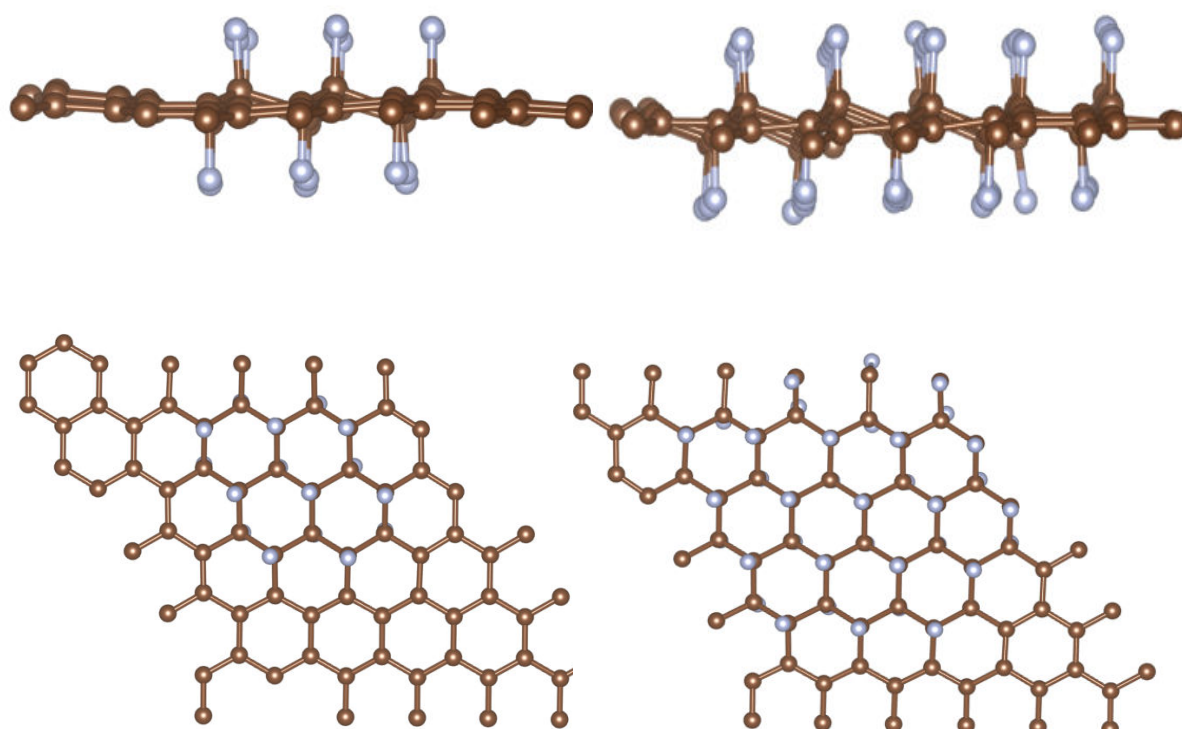


**Obrázek 16:** XPS spektra O 1s pro kyslík obsahující deriváty grafenu. O1 odpovídá chinonům, O2 (COOH), O3 (C=O), O4 (C-O), O5 (OH). Ve spektru jsou zobrazeny hodnoty vypočtené energie. Převzato z [67].

### 3.6 Částečně fluorované deriváty grafenu

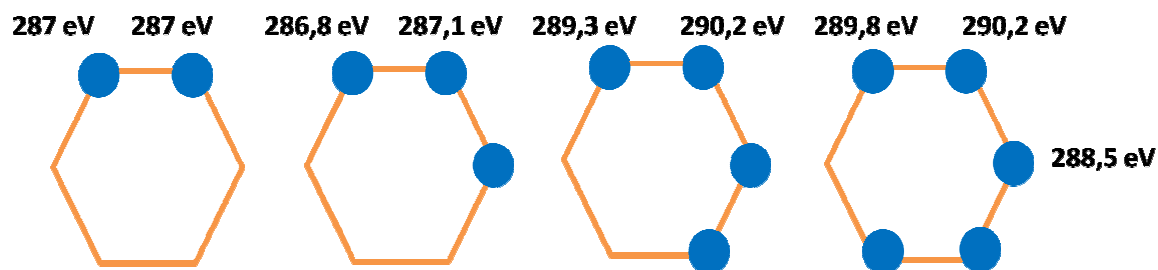
Na závěr jsme studovali fluorované grafeny, hlavní motivací byla skutečnost, že při syntéze grafenových derivátů z fluorografenu dochází k jeho defluorinaci a zda je možné tuto skutečnost sledovat v XPS spektrech. Testovali jsme vliv počtu atomů fluoru navázaných na grafen a vliv na hodnotu vazebné energie C 1s elektronů. Zkoumali jsme struktury, kde byly na grafen postupně navazovány atomy fluoru, konkrétně 1, 2, 3, 4, 5, 6, 16 a 39 atomů fluoru. 16 a 39 atomů fluoru jsme vybrali z důvodu většího pokrytí grafenu fluory, jako mezistupeň mezi strukturou s několika navázanými atomy fluoru a fluorografenem. Poté jsme se zabývali případy, kde byly postupně odebírány fluorové atomy ze struktury fluorografenu.

Při výpočtu jsme uvažovali struktury s postupně navázanými 1, 2, 3, 4, 5 a 6 atomy fluoru na šesti uhlíkatý cyklus v grafenu, V případě deflorace fluorografenu byly z jeho struktury postupně odebírány atomy fluoru vždy po dvou, byly tedy zkoumány případy kdy z fluorografenu byly odstraněny 2,4 a 6 atomů fluoru, podél šesti uhlíkového cyklu. Při výpočtech byla uvažována celá 6×6 v případě grafenu i fluorografenu. Všechny pozice atomů v těchto strukturách byly relaxovány s nastavením parametru *relax\_geometry*  $10^{-2}$  eV/Å. V případě fluorografenu a grafenu s navázanými 16 a 39 atomy fluoru byly relaxovány i velikosti mřížkových parametrů, pro fluorografen byl mřížkový parametr vypočten 2,61 Å, pro celu s 16 fluory byl mřížkový parametr 14,88 Å a 15,12 Å pro strukturu s 39 atomy fluoru.



**Obrázek 17:** Zobrazení struktury grafenu s 16 a 39 fluory z bočního a vrchního pohledu.

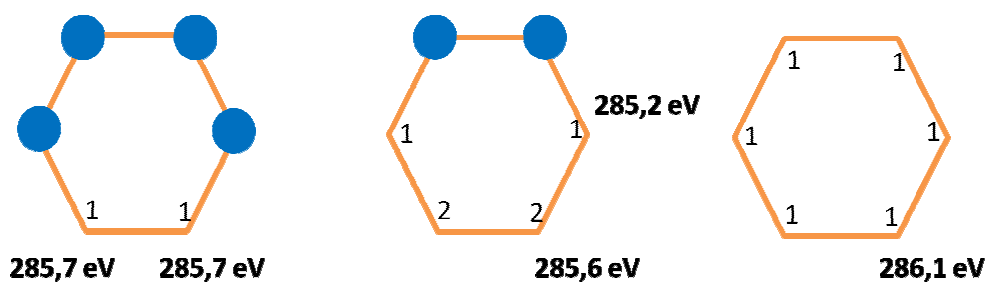
V případě jednoho kovalentně vázaného atomu fluoru na grafen byla hodnota vazebné energie C 1s vypočtena 286,2 eV, pro dva atomy fluoru navázané vedle sebe byla hodnota energie 287 eV. Pro tři atomy fluoru byla hodnota energie pro střední atom 287,1 eV a pro krajní atomy 286,8 eV. U čtyř fluorů se vazebná energie zvýšila na 289,3 eV pro krajní atomy a 290,2 eV pro vnitřní. Pro pět fluorů byla hodnota pro krajní atom uhlíku s fluorem spočtena jako 289,8 eV, pro vedlejší atom 290,2 eV a pro prostřední uhlíkový atom s fluorem 288,5 eV. V případě šesti atomů fluoru navázaných na benzenové jádro byla hodnota vazebné energie mírně nižší, 287,8 eV (Obrázek 18).



**Obrázek 18:** Zobrazení jednotlivých pozic atomů fluorů vázaných na grafen s hodnotami C 1s energií pro jednotlivé pozice. Uvažovány struktury s 1, 2, 3, 4, 5 a 6 atomy fluoru. Modrá kolečka představují atomy fluoru.

U struktury s navázanými 16 atomy fluoru, které byly vázány vedle sebe a tvořili malý aglomerát (Obrázek 16) vypočtena hodnota vazebné energie elektronu pro krajní atom uhlíku s fluorem jako 288,1 eV a pro atom uprostřed struktury 288,4 eV. Pro strukturu s 39 atomy fluoru byla hodnota vazebné energie pro krajní uhlíkový atom s navázaných fluorem spočtena jako 287,1 eV a pro atom uhlíku uvnitř struktury jako 288 eV. Tato struktura vycházela s aglomerátu s 16 atomy fluoru, ale fluory byly ještě navázány na sousední uhlíky podél obvodu toho aglomerátu (Obrázek 17) V případě plného pokrytí grafenu fluorovými atomy, tedy fluorografenu, byla hodnota vazebné energie elektronu pro každý uhlíkový atom výpočetně určena jako 289,5 eV, pro porovnání je možné uvést hodnotu získanou experimentálním měřením 290,3 eV [70].

V případě defluorinace grafenu byly hodnoty vazebných energií elektronů pro uhlíkové atomy, z nichž byly eliminovány atomy fluoru výpočetně určeny jako 285,7 eV po odstranění dvou atomů fluoru. Po odstranění čtyř fluorových atomů byla hodnota energie spočtena pro první pozici jako 285,2 eV a pro druhou pozici jako 285,6 eV. Při odstranění šesti atomů fluoru byla hodnota vazebné energie vypočtena jako 286,1 eV pro všech šest ekvivalentních pozic. Z hodnot energií je vidět, že v případě defluorinace jsou menší energetické rozdíly, než když se fluorizuje grafen.



**Obrázek 19:** Na obrázku jsou zobrazeny struktury počítané v případě defluorace fluorografenu. Po odstranění 2 atomů fluoru, po odstranění 4 atomů fluoru a po odstranění 6 atomů fluoru. V zobrazených strukturách jsou číslicemi označeny jednotlivé pozice a vyznačeny hodnoty C 1s energií.

Z vypočtených výsledků by se dalo v případě fluorovaných grafenů usuzovat, že vazebná energie elektronů uhlíku vázaného s fluorem se liší v závislosti na množství atomů

fluoru vázaných na sousední uhlíkové atomy a na jejich uspořádání. Tudiž by teoreticky mělo jít rozpoznat z experimentálně změřených XPS spekter fluorovaných grafenů charakter rozmístění fluorových atomů. Aglomerace atomů fluoru lze charakterizovat vazebnými energiemi v rozsahu 288,1 až 289,5 eV. Jednotlivé izolované fluory by se měli objevit jako píky kolem 286,5 eV a menší shluky několika atomů fluoru vytvoří široký pík na intervalu 287-288 eV. Naše výpočty ukazují, že by bylo možné získat strukturní informace z podrobné analýzy experimentálních spekter parciálně fluorovaných grafenů.



## 4 Závěr

Cílem této práce bylo vypočítat hodnoty vazebných energií 1s elektronů atomů obsažených v grafenu a jeho derivátech. Tyto hodnoty vazebných energií elektronů jsou důležité při interpretaci experimentálně změřených fotoelektronových spekter. Vypočet byl prováděn v programu FHI aims (Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations) pomocí DFT teorie a PBE funkcionálu. FHI aims je tzv. allelectron kód, takže umožňuje excitovat core elektrony a zároveň umožňuje ostatním elektronům přizpůsobit se novému potenciálu daného chybějícím elektronem (mohou stínit vzniklou core-hole). Díky tomu je možné počítat vazebné energie přímo, což většina DFT programů neumí. Nejprve bylo provedeno testování výpočetních parametrů jako počet k-bodů, velikost grafenové supercely uvažované při výpočtu a také vliv použité báze funkce na přesnost vypočtených vazebných energií 1s elektronů uhlíkových atomů pro grafen. Po provedení konvergenčních testů vyšla hodnota hodnota C 1s pro grafen s bází tight 284,3 eV.

Metodou final state approximation při použití báze light jsme počítali hodnoty vazebných energií 1s elektronů pro různé prvky obsažené v kyanografenu, grafenové kyselině, hydroxygrafenu a grafen s epoxy skupinou. Zkoumali jsme případy kdy na grafen byla navázána jedna nebo dvě funkční skupiny a byly počítány vazebné energie elektronů pro uhlík, dusík a kyslík. Zejména v případě O 1s energií je porovnání s experimentálními daty značně problematické kvůli nejasnostem v přiřazení změřených vazebných energií funkčním skupinám, přiřazení skupin v experimentálních pracích se často liší. Pro kyslík z hydroxy skupiny na grafenu byla vypočtena energie 531,9 eV a pro hydroxy a keto kyslík z karboxylové skupiny byla energie 535,7 a 533,6 eV, tyto energie je obtížné přiřadit jednotlivým píkům v XPS spektrech, protože ve spektrech se obvykle objevuje široký pík 528-536 eV.

Velkou pozornost jsme věnovali grafenu dopovaného dusíkem. Byly určeny hodnoty vazebných energií N 1s elektronů pro grafitický, pyridinický a pyrrolický dusík. Změřené energie se v experimentálních pracích mírně liší, ale obecně se práce shodují že pík o nejnižší energii je vyvolán pyridinickým dusíkem (energie se nacházejí na intervalu od 398,1 do 399,3 eV), prostřední pík pyrrolickým N (399,8-401,2 eV), a výrazný pík na vyšších energiích je dán přítomností grafitického dusíku (401,1-402,7 eV). Z experimentálních hodnot (Tabulka 10) je zřejmé, že hodnota N 1s energie se liší v různých pracích, ale také se ukazuje, že nelze

jednoznačně vypátrat vliv hodnoty vazebné energie na metodě, kterou byl dopovaný grafen připraven.

V některých experimentálních pracích objevuje také méně intenzivní široký pík o energii kolem 405 eV, který lze na základě našich výpočtů přiřadit fyzisorbovanému molekulárnímu dusíku (vypočtené hodnota vazebné energie je 404,7 eV). Zajímavé je, pík který by odpovídal chemisorbovanému atomu dusíku (vypočtená energie 396,6 eV) se experimentálních spektrech vůbec nenachází. V některých spektrech se naopak objevuje slabý pík v rozmezí 402-403,5 eV, který bývá přiřazený kvarternímu nebo oxidovanému pyridinickému dusíku. Vypočtené vazebné energie pro tyto dvě konfigurace jsou ovšem nižší, 400,5 a 401,8 eV a tento pík se nám nepodařilo jednoznačně identifikovat. Uvažovali jsme také funkční skupiny tvořené dusíkem - pro dusík z aminoskupiny vázané ke grafenu jsme vypočítali N 1s energii 399,14 eV a dusíku z kyanoskupiny energii 399,4 eV.

Dále byl studován fluorografen a parciálně fluorované grafeny, kdy byla počítána hodnota vazebných energií 1s elektronů atomů uhlíků navázaných na fluor. Zkoumali jsme případy, kdy byl na grafen navázán zvyšující se počet atomů fluoru až do plného pokrytí, tedy flurografenu. Jednotlivé izolované atomy fluoru by se měly objevit jako píky kolem 286,5 eV a menší shluky několika atomů fluoru vytvořit širší pík na intervalu 287-288 eV. Větší aglomerace atomů fluoru lze charakterizovat vazebnými energiemi v rozsahu 288,1 až 289,5 eV, které odpovídají samotnému flurografenu. Problémem v těchto případech je přítomnost funkčních skupin obsahujících kyslík a dusík, které se projevují také v intervalu energií 286-288 eV.

Výpočty v této práci jsou v dobré shodě s experimentálně změřenými hodnotami tam, kde byla dostupná dostatečně robustní experimentální data. Ukazuje se tedy, že je možné hodnoty vazebných energií počítat metodami kvantové chemie a vypočtená data mohou usnadnit přiřazení jednotlivých píků v experimentálně změřených spektrech. V budoucnu se nabízí pokračovat ve výpočtech XPS energií, kdy bychom mohli studovat vliv substrátu, na kterém byl grafenový derivát připraven na hodnotu vazebné energie. Dále je možné studovat vazebné energie F 1s ve fluorovaných grafenech a pokusit se určit z této hodnoty polaritu či rozšířit výpočty o hrany materiálů. Hrany jsou důležité pro magnetické a katalytické vlastnosti 2D materiálů a výpočetní XPS by mohla pomoci stanovit jejich strukturu, přítomnost navázaných

skupin či oxidů. Výpočty týkající se dusíku byly publikovány v práci Spectroscopic fingerprints of graphitic, pyrrolic, pyridinic, and chemisorbed nitrogen in N-doped graphene

## 5 Summary

This diploma thesis is focused on theoretical calculation of binding energies of core electrons in graphene and its derivatives. These energies are important in XPS spectroscopy. The calculations were performed using the program package FHI aims which used DFT and PBE functional. FHI aims is all electron code, so it allows to excite core electrons while allowing other electrons to adapt to the new potential given by the missing electron. This makes it possible to calculate binding energies directly, which most DFT programs cannot. Firstly we tested computation details as k-points, size graphene supercell or basis sets. We calculated C 1s energy for graphene 284,3 eV with basis set light.

We calculate binding energy electrons of core electrons with final state approximation and basis set light for various elements in cyanographene, grapheme acid, hydroxygraphene and grapheme with epoxy group: We investigated cases, when one and two functional group was adsorbed on graphene and we calculated 1s binding energies for carbon, nitrogen and oxygen. For O 1s energy is comparison with experimental data difficult due to uncertainties in many publications. We calculate energy O 1s for hydroxy group chemisorbed on graphene as 531,9 eV, hydroxy and keto group from carboxylic group provides binding energies 535,7 and 533,6 eV. The assignment these energies to the peaks in XPS spectra are not easy, because we observe broad peak in interval 528-536 eV.

We also investigated nitrogen doped graphene and determined energy N 1s for graphitic, pyridinic and pyrrolic nitrogen. The measured energy differs slightly in the experimental work, but generally the works agree that the peak of the lowest energy is induced by pyridine nitrogen (the energies are between 398.1 and 399.3 eV), the middle peak is pyrrolic N (399.8-401,2 eV), The most intensive peak at higher energies is due to the presence of graphitic nitrogen (401.1-402.7 eV). Assigned N 1s energy is different in many publications but this energy does not depend on method of synthesis.

For physisorbed molecular N<sub>2</sub> is calculated energy 404,7 eV, which some authors assigned wide peak around 405 eV. Chemisorbed N is not observed in XPS spectra but we calculated energy as 396,6 eV. Nevertheless we can observe peak around 402-403,5 eV, which is assigned quaternary or pyridinic oxidized nitrogen. Our calculated energy for these configurations are smaller, 400,5 and 401,8 eV. We also considered nitrogen-containing

functional groups such as amino and cyano. For amino group is calculated N 1s energy 399,14 eV and 399,4 eV for cyano group.

We also investigated fluorographene and partially fluorinated graphene, we calculate binding energy 1s electrons for carbon covalently bonding to fluorine atoms. We investigated how binding energy depended on graphene coverage. For isolated fluorine atoms we assigned peak around 286,5 eV, small agglomeration several fluorine atoms created wide peak in interval 287-288 eV. For great agglomeration is calculated binding energy in interval 288,1-289,5 eV, for fluorographene. The problem in these cases is the presence of oxygen- and nitrogen-containing functional groups, which also occur in the energy interval 286-288 eV.

Our calculation has very good agreement with available experimental data. We show, that is possible to calculate binding energies with quantum chemistry method. Result from our calculation could facilitate assignment binding energies to peaks in XPS. We could continue with theoretical calculation binding energies C 1s graphene growth on different substrates. We can also investigated F 1s energy for fluorinated graphene and determined polarity of bonds. We can investigate edges of materials, because edges are important for magnetic and catalytic properties of 2D materials and XPS allow to determine their structure.

Finally, I would like to note that results about nitrogen doped graphene have already been published in Journal of Physical Chemistry C- Spectroscopic fingerprints of graphitic, pyrrolic, pyridinic, and chemisorbed nitrogen in N-doped graphene

## 6 Reference

1. Giannini, C., M. Ladisa, D. Altamura, D. Siliqi, T. Sibillano, and L. De Caro, *X-ray Diffraction: A Powerful Technique for the Multiple-Length-Scale Structural Analysis of Nanomaterials*. Crystals, 2016. **6**(8).
2. Nguyen, D.-T., Y.-P. Hsieh, and M. Hofmann, *Optical Characterization of Graphene and Its Derivatives: An Experimentalist's Perspective*, in *Carbon-related Materials in Recognition of Nobel Lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE*, S. Kaneko, et al., Editors. 2017, Springer International Publishing: Cham. p. 27-59.
3. Klassen, S., M. Niaz, D. Metz, B. McMillan, and S. Dietrich, *Portrayal of the History of the Photoelectric Effect in Laboratory Instructions*. Science & Education, 2012. **21**(5): p. 729-743.
4. Jo, M. and A. Tanaka, *Auger electron peaks of Cu in XPS*. Applied Surface Science, 1996. **100**: p. 11-14.
5. Langeron, J.P., *X-Ray Photoelectron-Spectroscopy (Xps) and Auger-Electron Spectroscopy (Aes)*. Vide-Science Technique Et Applications, 1988. **43**(244): p. 613-627.
6. Bastl, Z., *Fotoelektronová spektroskopie ve třetím tisíciletí* Chemické listy, 2009(103): p. 373-380.
7. Yang, S.D., J. Dong, Z.H. Yao, C.M. Shen, X.Z. Shi, Y. Tian, S.X. Lin, and X.G. Zhang, *One-Pot Synthesis of Graphene-Supported Monodisperse Pd Nanoparticles as Catalyst for Formic Acid Electro-oxidation*. Scientific Reports, 2014. **4**.
8. Korin, E., N. Froumin, and S. Cohen, *Surface Analysis of Nanocomplexes by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*. Acs Biomaterials Science & Engineering, 2017. **3**(6): p. 882-889.
9. Fadley, C.S., *X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2010. **178**: p. 2-32.
10. Hadjarab, F. and J.L. Erskine, *Image Properties of the Hemispherical Analyzer Applied to Multichannel Energy Detection*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1985. **36**(3): p. 227-243.
11. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature Materials, 2007. **6**(3): p. 183-191.
12. Akinwande, D., C.J. Brennan, J.S. Bunch, P. Egberts, J.R. Felts, H.J. Gao, R. Huang, J.S. Kim, T. Li, Y. Li, K.M. Liechti, N.S. Lu, H.S. Park, E.J. Reed, P. Wang, B.I. Yakobson, T. Zhang, Y.W. Zhang, Y. Zhou, and Y. Zhu, *A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials-Graphene and beyond*. Extreme Mechanics Letters, 2017. **13**: p. 42-77.
13. Shkrebtii, A.I., E. Heritage, P. McNelles, J.L. Cabellos, and B.S. Mendoza, *Graphene and graphane functionalization with hydrogen: electronic and optical signatures*. Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics, Vol 9, No 6, 2012. **9**(6): p. 1378-1383.
14. Mahmood, N., C.Z. Zhang, H. Yin, and Y.L. Hou, *Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(1): p. 15-32.
15. Gruneis, A., K. Kummer, and D.V. Vyalikh, *Dynamics of graphene growth on a metal surface: a time-dependent photoemission study*. New Journal of Physics, 2009. **11**.
16. Avila, J., I. Razado, S. Lorcy, R. Fleurier, E. Pichonat, D. Vignaud, X. Wallart, and M.C. Asensio, *Exploring electronic structure of one-atom thick polycrystalline graphene films: A nano angle resolved photoemission study*. Scientific Reports, 2013. **3**.
17. Emtsev, K.V., F. Speck, T. Seyller, L. Ley, and J.D. Riley, *Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study*. Physical Review B, 2008. **77**(15).
18. Hibino, H., H. Kageshima, M. Kotsugi, F. Maeda, F.Z. Guo, and Y. Watanabe, *Dependence of electronic properties of epitaxial few-layer graphene on the number of layers investigated by photoelectron emission microscopy*. Physical Review B, 2009. **79**(12).

19. Merino, P., M. Svec, J.I. Martinez, P. Jelinek, P. Lacovig, M. Dalmiglio, S. Lizzit, P. Soukiassian, J. Cernicharo, and J.A. Martin-Gago, *Graphene etching on SiC grains as a path to interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons formation*. Nature Communications, 2014. **5**.
20. Riedl, C., C. Coletti, T. Iwasaki, A.A. Zakharov, and U. Starke, *Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation*. Physical Review Letters, 2009. **103**(24).
21. Preobrajenski, A.B., M.L. Ng, A.S. Vinogradov, and N. Martensson, *Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates*. Physical Review B, 2008. **78**(7).
22. Susi, T., T. Pichler, and P. Ayala, *X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2015. **6**: p. 177-192.
23. Rajasekaran, S., F. Abild-Pedersen, H. Ogasawara, A. Nilsson, and S. Kaya, *Interlayer Carbon Bond Formation Induced by Hydrogen Adsorption in Few-Layer Supported Graphene*. Physical Review Letters, 2013. **111**(8).
24. Scardamaglia, M., B. Aleman, M. Amati, C. Ewels, P. Pochet, N. Reckinger, J.F. Colomer, T. Skaltsas, N. Tagmatarchis, R. Snyders, L. Gregoratti, and C. Bittencourt, *Nitrogen implantation of suspended graphene flakes: Annealing effects and selectivity of sp(2) nitrogen species*. Carbon, 2014. **73**: p. 371-381.
25. Agnoli, S. and M. Favaro, *Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(14): p. 5002-5025.
26. Lu, Z.S., S. Li, C. Liu, C.Z. He, X.W. Yang, D.W. Ma, G.L. Xu, and Z.X. Yang, *Sulfur doped graphene as a promising metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: a DFT-D study*. Rsc Advances, 2017. **7**(33): p. 20398-20405.
27. Li, X.F., D.S. Geng, Y. Zhang, X.B. Meng, R.Y. Li, and X.L. Sun, *Superior cycle stability of nitrogen-doped graphene nanosheets as anodes for lithium ion batteries*. Electrochemistry Communications, 2011. **13**(8): p. 822-825.
28. Qu, L.T., Y. Liu, J.B. Baek, and L.M. Dai, *Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells*. Acs Nano, 2010. **4**(3): p. 1321-1326.
29. Wei, D.C., Y.Q. Liu, Y. Wang, H.L. Zhang, L.P. Huang, and G. Yu, *Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties*. Nano Letters, 2009. **9**(5): p. 1752-1758.
30. Long, D.H., W. Li, L.C. Ling, J. Miyawaki, I. Mochida, and S.H. Yoon, *Preparation of Nitrogen-Doped Graphene Sheets by a Combined Chemical and Hydrothermal Reduction of Graphene Oxide*. Langmuir, 2010. **26**(20): p. 16096-16102.
31. Panchokarla, L.S., K.S. Subrahmanyam, S.K. Saha, A. Govindaraj, H.R. Krishnamurthy, U.V. Waghmare, and C.N.R. Rao, *Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene*. Advanced Materials, 2009. **21**(46): p. 4726-+.
32. Yadav, R. and C.K. Dixit, *Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: A short review*. Journal of Science-Advanced Materials and Devices, 2017. **2**(2): p. 141-149.
33. Usachov, D., O. Vilkov, A. Gruneis, D. Haberer, A. Fedorov, V.K. Adamchuk, A.B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat, and D.V. Vyalikh, *Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties*. Nano Letters, 2011. **11**(12): p. 5401-5407.
34. Blonski, P., J. Tucek, Z. Sofer, V. Mazanek, M. Petr, M. Pumera, M. Otyepka, and R. Zboril, *Doping with Graphitic Nitrogen Triggers Ferromagnetism in Graphene*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(8): p. 3171-3180.
35. Wang, H.B., T. Maiyalagan, and X. Wang, *Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications*. Acs Catalysis, 2012. **2**(5): p. 781-794.
36. Inagaki, M., M. Toyoda, Y. Soneda, and T. Morishita, *Nitrogen-doped carbon materials*. Carbon, 2018. **132**: p. 104-140.

37. Chronopoulos, D.D., A. Bakandritsos, M. Pykal, R. Zboril, and M. Otyepka, *Chemistry, properties, and applications of fluorographene*. Applied Materials Today, 2017. **9**: p. 60-70.
38. Wang, Z.F., J.Q. Wang, Z.P. Li, P.W. Gong, X.H. Liu, L.B. Zhang, J.F. Ren, H.G. Wang, and S.R. Yang, *Synthesis of fluorinated graphene with tunable degree of fluorination*. Carbon, 2012. **50**(15): p. 5403-5410.
39. Nair, R.R., W.C. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V.G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A.S. Mayorov, S.J. 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, *Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon*. Small, 2010. **6**(24): p. 2877-2884.
40. Chronopoulos, D.D., A. Bakandritsos, P. Lazar, M. Pykal, K. Cepe, R. Zboril, and M. Otyepka, *High-Yield Alkylation and Arylation of Graphene via Grignard Reaction with Fluorographene*. Chemistry of Materials, 2017. **29**(3): p. 926-930.
41. Bakandritsos, A., M. Pykal, P. Blonski, P. Jakubec, D.D. Chronopoulos, K. Polakova, V. Georgakilas, K. Cepe, O. Tomanec, V. Ranc, A.B. Bourlinos, R. Zboril, and M. Otyepka, *Cyanographene and Graphene Acid: Emerging Derivatives Enabling High-Yield and Selective Functionalization of Graphene*. ACS Nano, 2017. **11**(3): p. 2982-2991.
42. Jankovsky, O., M. Novacek, J. Luxa, D. Sedmidubsky, V. Fila, M. Pumera, and Z. Sofer, *A New Member of the Graphene Family: Graphene Acid*. Chemistry-a European Journal, 2016. **22**(48): p. 17416-17424.
43. Z.Havlas, *Metody a aplikace teoretické chemie*. 1997: Praha: Ústav organické chemie a biochemie AV ČR.
44. Sholl, D. and J.A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley 2011.
45. Becke, A.D., *Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior*. Physical Review A, 1988. **38**(6): p. 3098-3100.
46. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
47. Giese, T.J. and D.M. York, *Density-functional expansion methods: Evaluation of LDA, GGA, and meta-GGA functionals and different integral approximations*. Journal of Chemical Physics, 2010. **133**(24).
48. Susi, T., D.J. Mowbray, M.P. Ljungberg, and P. Ayala, *Calculation of the graphene C 1s core level binding energy*. Physical Review B, 2015. **91**(8).
49. Blum, V., R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X.G. Ren, K. Reuter, and M. Scheffler, *Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals*. Computer Physics Communications, 2009. **180**(11): p. 2175-2196.
50. Zhang, I.Y., X.G. Ren, P. Rinke, V. Blum, and M. Scheffler, *Numeric atom-centered-orbital basis sets with valence-correlation consistency from H to Ar*. New Journal of Physics, 2013. **15**.
51. Liu, L.L., M.Q. Qing, Y.B. Wang, and S.M. Chen, *Defects in Graphene: Generation, Healing, and Their Effects on the Properties of Graphene: A Review*. Journal of Materials Science & Technology, 2015. **31**(6): p. 599-606.
52. Ishikawa, R., S.D. Findlay, T. Seki, G. Sanchez-Santolino, Y. Kohno, Y. Ikuhara, and N. Shibata, *Direct electric field imaging of graphene defects*. Nature Communications, 2018. **9**.
53. Nair, R.R., I.L. Tsai, M. Sepioni, O. Lehtinen, J. Keinonen, A.V. Krasheninnikov, A.H.C. Neto, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, and I.V. Grigorieva, *Dual origin of defect magnetism in graphene and its reversible switching by molecular doping*. Nature Communications, 2013. **4**.
54. Tkatchenko, A., R.A. DiStasio, R. Car, and M. Scheffler, *Accurate and Efficient Method for Many-Body van der Waals Interactions*. Physical Review Letters, 2012. **108**(23).
55. Hellgren, N., R.T. Haasch, S. Schmidt, L. Hultman, and I. Petrov, *Interpretation of X-ray photoelectron spectra of carbon-nitride thin films: New insights from in situ XPS*. Carbon, 2016. **108**: p. 242-252.



56. Vinayan, B.P. and S. Ramaprabhu, *Facile synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles dispersed nitrogen doped graphene anode material for ultrahigh capacity lithium ion battery applications*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(12): p. 3865-3871.
57. Scardamaglia, M., C. Struzzi, S. Osella, N. Reckinger, J.F. Colomer, L. Petaccia, R. Snyders, D. Beljonne, and C. Bittencourt, *Tuning nitrogen species to control the charge carrier concentration in highly doped graphene*. 2d Materials, 2016. **3**(1).
58. Wang, T., L.X. Wang, D.L. Wu, W. Xia, H.Y. Zhao, and D.Z. Jia, *Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped graphene hydrogels using amino acids with different acidities as doping agents*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(22): p. 8352-8361.
59. Fu, C.J., C.L. Song, L.L. Liu, X.D. Xie, and W.L. Zhao, *Synthesis and Properties of Nitrogen-Doped Graphene as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*. International Journal of Electrochemical Science, 2016. **11**(5): p. 3876-3886.
60. Zhang, Y.K., Z. Sun, H. Wang, Y.D. Wang, M. Liang, and S. Xue, *Nitrogen-doped graphene as a cathode material for dye-sensitized solar cells: effects of hydrothermal reaction and annealing on electrocatalytic performance*. Rsc Advances, 2015. **5**(14): p. 10430-10439.
61. Feng, X.M., Y. Zhang, J.H. Zhou, Y. Li, S.F. Chen, L. Zhang, Y.W. Ma, L.H. Wang, and X.H. Yan, *Three-dimensional nitrogen-doped graphene as an ultrasensitive electrochemical sensor for the detection of dopamine*. Nanoscale, 2015. **7**(6): p. 2427-2432.
62. Huang, H.J., Q. Chen, M.Y. He, X.Q. Sun, and X. Wang, *A ternary Pt/MnO<sub>2</sub>/graphene nanohybrid with an ultrahigh electrocatalytic activity toward methanol oxidation*. Journal of Power Sources, 2013. **239**: p. 189-195.
63. Kwan, Y.C.G., G.M. Ng, and C.H.A. Huan, *Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS O 1s spectrum*. Thin Solid Films, 2015. **590**: p. 40-48.
64. Drewniak, S., R. Muzyka, A. Stolarczyk, T. Pustelny, M. Kotyczka-Moranska, and M. Setkiewicz, *Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors*. Sensors, 2016. **16**(1).
65. Oh, Y.J., J.J. Yoo, Y.I. Kim, J.K. Yoon, H.N. Yoon, J.H. Kim, and S.B. Park, *Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor*. Electrochimica Acta, 2014. **116**: p. 118-128.
66. Kozłowski, C. and P.M.A. Sherwood, *X-Ray Photoelectron-Spectroscopic Studies of Carbon-Fibre Surfaces .5. The Effect of Ph on Surface Oxidation*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1985. **81**: p. 2745-2756.
67. Chen, C.M., Q. Zhang, X.C. Zhao, B.S. Zhang, Q.Q. Kong, M.G. Yang, Q.H. Yang, M.Z. Wang, Y.G. Yang, R. Schlogl, and D.S. Su, *Hierarchically aminated graphene honeycombs for electrochemical capacitive energy storage*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(28): p. 14076-14084.
68. Arrigo, R., M. Havecker, S. Wrabetz, R. Blume, M. Lerch, J. McGregor, E.P.J. Parrott, J.A. Zeitler, L.F. Gladden, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, and D.S. Su, *Tuning the Acid/Base Properties of Nanocarbons by Functionalization via Amination*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(28): p. 9616-9630.
69. Marchon, B., J. Carrazza, H. Heinemann, and G.A. Somorjai, *Tpd and Xps Studies of O-2, Co2, and H2o Adsorption on Clean Polycrystalline Graphite*. Carbon, 1988. **26**(4): p. 507-514.
70. Robinson, J.T., J.S. Burgess, C.E. Junkermeier, S.C. Badescu, T.L. Reinecke, F.K. Perkins, M.K. Zalalutdniov, J.W. Baldwin, J.C. Culbertson, P.E. Sheehan, and E.S. Snow, *Properties of Fluorinated Graphene Films*. Nano Letters, 2010. **10**(8): p. 3001-3005.