

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

DIZERTAČNÍ PRÁCE

Olomouc 2023

Mgr. Jana Hlavatá

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE



Ab initio výpočty 2D materiálů a jejich 3D superstruktury

Ab initio calculations of 2D materials and their 3D superstructures

DIZERTAČNÍ PRÁCE

Mgr. Jana Hlavatá

Studijní program:

Studijní obor:

Forma studia:

Chemie

Fyzikální chemie

prezenční

Školitel: Mgr. Petr Lazar, Ph.D

Olomouc 2023

Prohlašuji, že jsem danou disertační práci vypracovala samostatně na základě originálních vědeckých výsledků, pod vedením Mgr. Petra Lazara, Ph.D., za použití literárních zdrojů uvedených v seznamu použité literatury.

V Olomouci, dne

.....

Mgr. Jana Hlavatá

Tímto bych ráda poděkovala Mgr. Petru Lazarovi, Ph.D. za cenné rady, připomínky a veškerý čas, který mi věnoval v průběhu zpracování jednotlivých studií a této dizertační práce. Dále bych ráda poděkovala za veškerou finanční podporu z grantových projektů, která mi pomohla financovat moje doktorské studium a v neposlední řadě bych ráda poděkovala všem svým kolegům, se kterými jsem měla možnost spolupracovat a nabýt tak hodnotné zkušenosti.

Seznam publikací, na nichž se autor této dizertační práce podílel jako hlavní autor nebo spoluautor v průběhu doktorského studia (2017 – 2023) (seřazené chronologicky):

- i. **Martincová J.**, Otyepka M., Lazar P., *Is Single Layer MoS₂ Stable in the Air?*, Chem. Eur. J. 2017, 23, 13233.
- ii. **Martincová J.**, Otyepka M. Lazar P., *Oxidation of metallic two-dimensional transition metal dichalcogenides: 1T-MoS₂ and 1T-TaS₂*, 2D Mater. 2020, 7, 045005.
- iii. **Martincová J.**, Otyepka M. Lazar P., *Atomic-Scale Edge Morphology, Stability, and Oxidation of Single Layer 2H-TaS₂*, ChemPlusChem, 2020, 85, 2557.
- iv. Panáček D., Hochvaldová L., Bakandritsos A., Malina T., Langer M., Belza J., **Martincová J.**, Večeřová R., Lazar P., Poláková K., Kolařík J., Válková L., Kolář M., Otyepka M., Aleš Panáček A., Zbořil R., *Silver Covalently Bound to Cyanographene Overcomes Bacterial Resistance to Silver Nanoparticles and Antibiotics*, Advanced Science, 2021, 2003090.
- v. Siowwoon Ng, Sturala J., Vyskocil J., Lazar P., **Martincova J.**, Plutnar J., Pumera M., *Two-Dimensional Functionalized Germananes as Photoelectrocatalyst*, ACS Nano, 2021, 15, 7.

Prezentace na konferencích

1. Ústní prezentace:

- 71. Zjazd Chemikov, Horný Smokovec, Slovenská republika, 9. – 13. září 2019: „*Are transition metal dichalcogenides air stable?*”

2. Posterová prezentace:

- Nanocon 2018, Brno, Česká Republika, 17 - 19. říjen 2018: “*Are transition metal dichalcogenides air stable?*”
- 12th European Conference on Computational Theoretical Chemistry, Perugia, Itálie, 1. - 5. září 2019: „*Oxidation of metallic transition metal dichalcogenides 1T-MoS₂ and 1T-TaS₂*”
- Workshop on Theoretical Chemistry, Frontiers of DFT in Chemistry and Materials, Sankt Michael im Lungau, Rakousko, 3. - 6. března 2020: „*Oxidation of metallic transition metal dichalcogenides 1T-MoS₂ and 1T-TaS₂*”

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení:	Mgr. Jana Hlavatá (rodné příjmení Martincová)
Název práce:	Ab initio výpočty 2D materiálů a jejich 3D superstruktur
Typ práce:	dizertační
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Mgr. Petr Lazar, Ph. D.
Rok obhajoby práce:	2023
Klíčová slova:	Chalkogenidy přechodných kovů, TaS ₂ , MoS ₂ , grafen, germanany, funkcionalizované 2D materiály, teorie funkcionálu hustoty-DFT, oxidace
Počet stran:	88 + 112
Počet příloh:	5
Jazyk:	Čeština

Abstrakt:

Výpočetní chemie umožňuje popsat fyzikálně-chemické děje na atomární úrovni, a tak ruku v ruce s experimentem poskytuje souhrnnou informaci o nanomateriálech a jednotlivých dějích odehrávajících se u nich. Předmětem této práce byl popis funkcionalizace, stability a charakterizace 2D materiálů výpočetními metodami. 2D materiály jsou považovány za materiály budoucnosti pro své unikátní vlastnosti, nicméně u mnohých zůstává otázkou jejich stabilita na vzduchu. Ve svém výzkumu jsem se zabývala popisem strukturní stability, morfologie u chalkogenidů přechodných kovů (TMDs). V našich studiích byla prokázána výrazná citlivost těchto materiálů na přítomnost vzduchu – při jejich oxidaci dochází k vytvoření pevné kovalentní vazby mezi atomy kyslíku a jednotlivými TMD a tím pádem dojde k výraznému ovlivnění jejich fyzikálně-chemických vlastností. Funkcionalizace byla společným tématem v druhé části výzkumu, a to u germananu a derivátu grafenu-kyanografenu. V těchto studiích bylo ve spolupráci s experimenty prokázáno, že výběrem vhodné funkční skupiny a jejím kontrolovaným navázáním může být u materiálů zvýšena jejich stabilita, ovlivněny antibakteriální anebo elektrochemické vlastnosti.

Bibliographical identification:

Author's first name and surname:	Mgr. Jana Hlavatá (Née Martincová)
Title:	Ab initio calculations of 2D materials and their 3D superstructures
Type of thesis:	Doctoral
Department:	Department of Physical Chemistry
Supervisor:	Mgr. Petr Lazar, Ph. D.
The year of presentation:	2023
Keywords:	Transition metal dichalcogenides, TaS ₂ , MoS ₂ , germananes, graphene, functionalized 2D materials, oxidation reaction, density functional theory
Number of pages:	88 + 112
Number of appendices:	5
Language:	Czech

Abstract:

Computational chemistry allows to describe physicochemical processes at the atomic level and thus provides comprehensive information about nanosystems and individual processes inside them. The subject of this work was the description of the functionalization, stability, and characterization of 2D materials by density functional theory based methods. 2D materials are the materials for the future due to their unique physicochemical properties, however, their stability in air still poses a question. In my research, I studied the structural stability and morphology of transition metal dichalcogenides (TMDs). We demonstrated that these materials were susceptible to exposure to air - during oxidation, oxygen atoms formed a strong covalent bond to the structures of TMDs and thus their physicochemical properties were significantly affected. Functionalization was the central theme in the second part of the research. I studied two materials, germanane and cyanographene, a graphene derivative. In these studies, performed in cooperation with experiments, we demonstrated that the stability of materials and their antibacterial and electrochemical properties can be improved by a controlled attachment of a suitable functional group.

Seznam zkratek:

SR	Schrödingerova rovnice
BO	Born-Oppenheimerova aproximace
MO	molekulový orbital
DFT	teorie funkcionálu hustoty (z <i>angl. density functional theory</i>)
TMDs	chalkogenidy přechodných kovů (z <i>angl. transition metal dichalcogenides</i>)
HF	Hartree Fock
SCF	self-konzistentí pole (z <i>angl. self-consistent field</i>)
KS orbitaly	Kohn-Shamovy orbitaly
LDA	aproximace lokální hustoty (z <i>angl. local density approximation</i>)
GGA	aproximace zobecněného gradientu (z <i>angl. generalized gradient approximation</i>)
vdW	Van der Waalsovy
SIE	chyba samointerakce (z <i>angl. self-interaction error</i>)
RPA	aproximace náhodné fáze (z <i>angl. random phase approximation</i>)
RPAX	aproximace náhodné fáze s výměnnou interakcí (z <i>angl. random phase approximation with exchange</i>)
AC	adiabatické spojení (z <i>angl. adiabatic connection</i>)
BZ	Brillouinova zóna
PW	rovinné vlny (z <i>angl. plane waves</i>)
PAW	projektované rovinné vlny (z <i>angl. projector augmented wave</i>)
2D	Dvoudimenzionální
PVD	depozice z plynné fáze (z <i>angl. physical vapour deposition</i>)
CVD	chemická depozice z plynné fáze (z <i>angl. chemical vapour deposition</i>)
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie (z <i>angl. X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
SEM	skenovací elektronová mikroskopie (z <i>angl. scanning electron microscopy</i>)

TEM	transmisní elektronová mikroskopie (<i>z angl. transmission electron microscopy</i>)
XRD	rentgenová difrakční analýza (<i>z angl. X-ray diffraction</i>)
AE	adsorpční energie
AgNP	nanočástice stříbra
GCN	Kyanografen
GO	grafen oxid
CDW	vlny nábojové hustoty (<i>z angl. charge density waves</i>)
HER	reakce za vývoje vodíku (<i>z angl. hydrogen evolution reaction</i>)
OER	reakce za vývoje kyslíku (<i>z angl. oxygen evolution reaction</i>)
CBM	minimum vodivostního pásu (<i>z angl. conduction band minimum</i>)
VBM	maximum valenčního pásu (<i>z angl. valence band maximum</i>)
HCP	hexagonální těsně uspořádaná mřížka (<i>z angl. hexagonal close packed</i>)
BCC	plošně centrovaná mřížka (<i>z angl. body center cubic</i>)
ZPVE	energie základního vibračního stavu (<i>z angl. zero point vibration energy</i>)
NEB	metoda výpočtu tranzitního stavu (<i>z angl. nudged elastic band</i>)

Obsah:

1. Úvod	1
2. Kvantová chemie	3
2.1. Born Oppenheimerova aproximace	4
2.2. Hartree a Hartree Fockova metoda	5
2.3. Teorie funkcionálu hustoty	7
2.4. Hohenberg-Kohnovy teorémy	7
2.5. Funkcionály	10
2.5.1. LDA	12
2.5.2. GGA	12
2.5.3. Meta-GGA funkcionály	13
2.5.4. Hybridní funkcionály	14
2.5.5. Slabé interakce – výběr funkcionálu	15
2.6. Krystalické pevné látky	20
2.7. Pseudopotenciály a PAW	20
3. 2D materiály	23
3.1. Funkcionalizace	25
4. 2D materiály studované v této práci	27
4.1. Chalkogenidy přechodných kovů	27
4.1.1. Sulfid molybdeničitý	30
4.1.2. Sulfid tantaličitý	48
4.2. Grafen	60
4.3. Germanen	63
5. Závěr	68
6. Conclusion	70

7. Referenční seznam.....	72
8. Příloha A	86
9. Příloha B	104
10. Příloha C.....	127
11. Příloha D.....	156
12. Příloha E.....	190

1. Úvod

V posledních letech jsou experimentálně zaměřené studie nanomateriálů čím dál častěji doplněny i teoretickými údaji získanými na základě výpočtů založených na kvantové mechanice. Pomocí výpočtů jsme schopni popsat chování systémů na atomární úrovni, čímž lze doplnit experiment o významné údaje, které často nejsou měřitelné. Zároveň jsme schopni využít výpočtů a předurčit vlastnosti systémů ještě před provedením samotného experimentu; lze tak cílit experimenty a zkrátit jejich časovou náročnost. Benefity výpočetní chemie bylo využito i v této práci, kdy jsme se zaměřili na popis vlastností 2D materiálů za využití výpočtů teorie funkcionálu hustoty (*density functional theory, DFT*).

2D materiály získávají nové fyzikálně-chemické vlastnosti právě omezením dimenzionality v jednom směru, nicméně pro jejich aplikovatelnost v našem světě (3D) je nutné zachovat některé vlastnosti jako např. fyzikálně-chemickou stabilitu za normálních podmínek. Chalkogenidy přechodných kovů (*transition metal dichalcogenides, TDMs*) byly považovány za stabilní až do roku 2016, kdy byla experimentálně prokázána strukturální změna u vrstevnatého MoS₂ vlivem vnějších standartních podmínek. DFT výpočty nám umožnily popsat termodynamickou i kinetickou stránku oxidace probíhající u 1T a 2H polytypů MoS₂. Doplnění experimentálních údajů o jednotlivé kroky oxidace včetně limitujících bariér pro dané polytypy podávají tak ucelený přehled, co se u materiálu odehrává. Navíc lze využít těchto znalostí a předpovědět fyzikálně-chemické chování již zoxidovaného materiálu, jako například jeho katalytickou aktivitu, čímž jsme se zabývali v případě zoxidovaného 1T-MoS₂ polytypu (více v **kapitole 4.1., příloha A-C**). Zamezení oxidace lze vyřešit funkcionalizací vhodnými skupinami.

Řada vlastností 2D materiálů může být upravena/vyladěna pomocí funkcionalizace, kdy danému materiálu dodáme požadované vlastnosti pomocí funkční skupiny. Funkcionalizace může být trvalá anebo dočasná. V případě trvalé dochází k pevnému navázání skupiny, nejčastěji pomocí kovalentní vazby a ovlivnění tak strukturního uspořádání systému. Vliv funkční skupiny na vlastnosti materiálu lze předurčit opět DFT výpočty.

2D materiál-germanen se strukturně podobá grafenu. Jedná se o pravidelné uspořádání germaniových atomů ve tvaru šestiúhelníku, kdy na rozdíl od grafenu není planární, ale jeho atomy tvoří dvě vzájemně vertikálně posunutá podmřížky. Ačkoliv se jedná o prvek ze stejné skupiny periodické tabulky prvků, a dalo by se předpokládat, že bude mít velmi podobné vlastnosti jako grafen, tak opak je pravdou. U germanenu nedochází k π interakci p_z orbitalů, typické pro grafen. Jedná o polovodič, tudíž, lze očekávat jeho využití v elektrotechnice a elektrochemii. Dále má oproti grafenu (0,5 meV) větší spin-orbitální mezeru (24 meV), což z germanenu dělá vhodného kandidáta na realizaci kvantového spinového Hallova jevu. Germanen je díky strukturnímu zakřivení jednotlivých atomů v šestiúhelníku je velmi stabilním materiálem. Navíc jeho mřížka umožňuje otevřít zakázaný pás pomocí vnějšího elektrického proudu, funkcionalizace či propojením se substrátem. V **příloze E** lze nalézt experimentální práci zabývající se funkcionalizací germananu za účelem využití takto připraveného materiálu pro katalýzu reakce za vývoje vodíkem. Naše DFT výpočty doplnily tuto studii o informace strukturního uspořádání a pásových struktur pro jednotlivé nanomateriály.

V případě nanočástic stříbra (*nanoparticle Ag, AgNP*), které jsou známé pro svoji vysokou antibakteriální aktivitu, byl experimentálně využit kyanografen jako vhodný podklad. Je všeobecně známo, že AgNP snadno agregují a ztrácí tak svou antibakteriální aktivitu. Experimentálně byl připraven kyanografen funkcionalizovaný navázáním AgNPs, kdy spojením těchto dvou materiálů byla zachována antibakteriální aktivita AgNPs a zároveň podpořena jejich cytokompatibilita v porovnání se samostatnými Ag^+ částicemi či Ag koloidem. Nicméně pro jejich aplikovatelnost v praxi je nutné vyloučit, že nebude docházet k uvolňování nanočástic. DFT výpočty byl potvrzen kovalentní charakter vazby mezi Ag/AgNpS a kyanografenem, který zabraňuje uvolňování stříbra (více **kapitola 4.3 a příloha D**).

V této práci se v první části věnujeme kvantové chemii, protože výběr vhodné metody a funkcionálu je základem pro správný popis dané vlastnosti. V druhé části jsou představeny 2D materiály s pozorností věnovanou těm, kterými jsem se zabývala ve svých studiích: TMDs, kyanografen a germanen. V dalších kapitolách jsou rozebrány výsledky z těchto studií a v příloze lze nalézt kopie všech publikací.

2. Kvantová chemie

Kvantová chemie je vědní obor využívající k řešení chemických problémů samotnou kvantovou mechaniku. Kvantová mechanika má své základy postaveny na postulátech, které na základě zkušeností z experimentů z počátků 20. století zavedly pojmy jako vlnová funkce, měřitelné veličiny a maticová reprezentace fyzikálního systému. Jedná se o soubor pravidel využívaných při řešení kvantově – mechanických výpočtů vedoucí k popsání chování elektronové funkce a tím pádem i popsání fyzikálně-chemického chování pozorovaných entit. Samotné výpočty využívají řadu aproximací, proto je nutné při interpretaci výsledků daných výpočtů vždy brát v potaz volbu metody čili i volbu aproximace, která byla při výpočtu použita.

Počátky kvantově mechanické metody byly založeny na řešení časově nezávislé Schrödingerově rovnici, která nabývá tvaru:

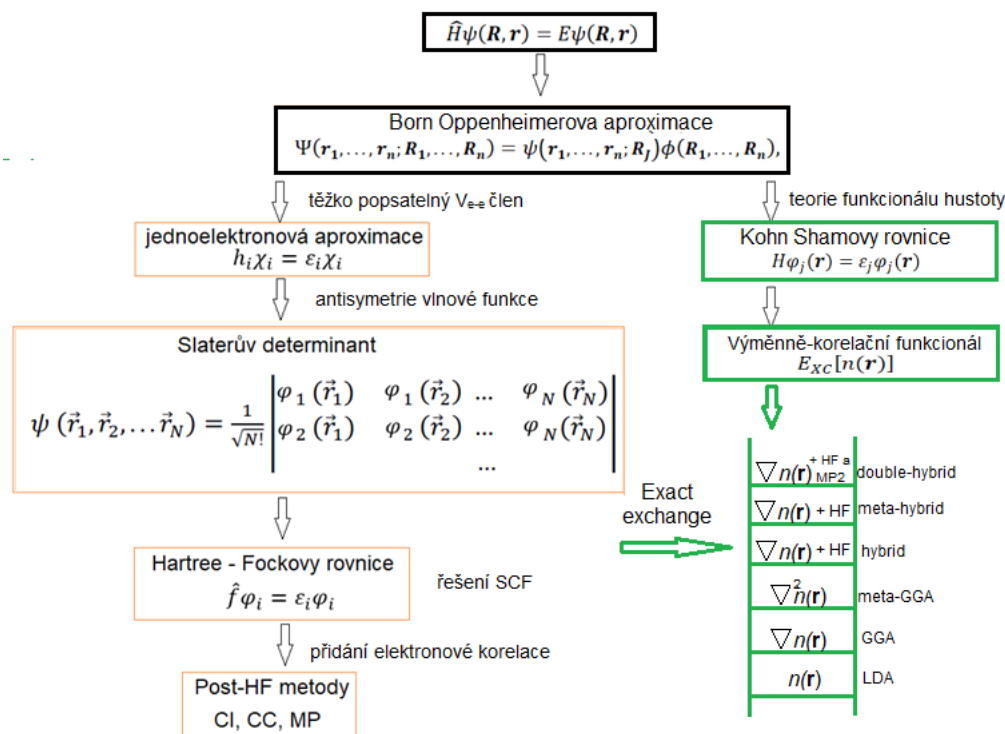
$$\hat{H}\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1),$$

kde \hat{H} je Hamiltonův operátor, $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ je vlnová funkce veškerých elektronů závisující na poloze elektronů (\mathbf{r}) a jader (\mathbf{R}) v prostoru. Vlnová funkce není měřitelnou veličinou a pouze z jejího kvadrátu se dá určit pravděpodobnost nalezení elektronu v prostoru. E je celková energie systému. Hamiltonův operátor – hamiltonián pro pevnou látku či molekulu, tj. systém elektronů a jader provázaných navzájem coulombickou interakcí, obsahuje několik členů:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{\nabla^2 R_A}{M_A} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{\nabla^2 r_a}{m_e} + \sum_{A,j} \frac{e^2 Z_A}{|R_A - r_j|} + \sum_{a \neq j} \frac{e^2}{|r_a - r_j|} + \sum_{A \neq J} \frac{Z_A Z_J}{|R_A - R_J|}. \quad (2)$$

Prvním členem je operátor kinetické energie všech jader vyjádřený přes sumu hmotností jader M_A v jejich polohách R_A . Druhým členem je popsána kinetická energie elektronů, vyjádřená jako suma všech elektronů o hmotnosti m_e v poloze r_a . Zbývající tři členy zastupují elektrostatické působení mezi elektrony a jádry a také vzájemnou interakci elektronů. Poslední člen popisuje interakci mezi

jádry. Výpočet takto sestavené Schrödingerovy rovnice (SR) je analyticky proveditelný jenom pro pár výjimek (konkrétně H^+ iont, H atom a jim podobné struktury), bylo nutné tedy zavést několik aproximací, které umožňují výpočty mnohačasticového systému. **Obrázek 1** shrnuje aproximace, které dovolují provést výpočty i pro vícečasticové systémy pomocí dvou různých přístupů. Jednotlivé aproximace jsou detailněji rozepsány v **kapitole 2.1, 2.2, 2.3 a 2.4**. Post-HF metody nejsou předmětem této práce, a tudíž se jim v následujících kapitolách detailně nevěnujeme.



Obrázek 1: Schéma jednotlivých aproximací vedoucí k řešení SR pomocí HF a DFT metod rozebíraných v kapitolách 2.1, 2.2, 2.3 a 2.4. Post-HF metody: CI označuje metodu konfigurační interakce, CC metodu vázaných klastrů a MP Møller-Plessetovu poruchovou metodu. LDA a GGA jsou základní výměnně-korelační funkcionály používané u DFT.

2.1. Born Oppenheimerova aproximace

Born-Oppenheimerova aproximace (*adiabatická aproximace; BO*) byla zavedena v roce 1927 a zjednodušeně hovoří o separaci výpočtu na dvě části – na systém pomalu se pohybujících jader a oproti nim systém rychle se pohybujících elektronů v určité statické konfiguraci těchto jader. Separaci lze provést na základě výrazného rozdílu hmotností jader a elektronů (přibližně 10^5). To

znamená, že elektrony mají při podobné kinetické energii výrazně vyšší (přibližně 1000-10000 krát) rychlost než jádra. Vlnová funkce v BO aproximaci má tvar:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_J) \phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n), \quad (3),$$

kde ψ popisuje vlnovou funkci elektronů ve statické konfiguraci jader \mathbf{R}_J a ϕ je vlnová funkce jader, pozice jader jsou značeny písmeny $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$. Označení $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$ je pro polohy elektronů. Ty v druhém členu parametricky závisí na pozici jader \mathbf{R}_J .

Separovaná vlnová funkce pro elektronový systém po dosažení do vztahu pro hamiltonián (2) má výrazně jednodušší tvar. Dochází k zanedbání nejen kinetické energie jader, ale také i k zanedbání členu popisujícího repulzní energii mezi jádry, jelikož ho lze považovat za konstantní. Zápis bezčasové SR je

$$(\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{e-e})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Prvním členem je operátor kinetické energie elektronů \hat{T} , dále potencionální energie \hat{V} je daná interakcí jednotlivých elektronů se statickým polem jader a posledním členem je potencionální energie daná interakcí elektron-elektron \hat{V}_{e-e} . Lze vidět, že aplikací BO aproximace dochází ke zkrácení SR o členy popisující interakci jader mezi sebou a jejich kinetickou energii. Nicméně tato aproximace přináší i několik chyb – ztrátu informace o vlivu pohybu jader na systém elektronů, tedy elektron-fononovou interakci. Ta je klíčovým mechanismem stojícím za elektrickou vodivostí a supravodivostí.

I přesto však stále není vyřešen problém mnohačasticového elektronového systému. Další úskalí tkví v nalezení tvaru pro člen \hat{V}_{e-e} , který popisuje vzájemné působení elektronů. Pokud jsou brány v potaz coulombické interakce mezi elektrony a také i kvantové efekty, jako je nerozlišitelnost elektronů, tak SR nelze dále analyticky řešit (**obrázek 1**).

2.2. Hartree a Hartree Fockova metoda

V klasické Hartree-Fockově metodě (*HF metodě*) je operátor popisující vzájemnou interakci elektronů \hat{V}_{e-e} nahrazen tzv. jednoelektronovou aproximací. Jejíž podstatou je nahrazení časově-

závislých, bezprostředních repulzí všech elektronových dvojic, stacionární repulzí jejich časově zprůměrované distribuce. Elektron se pohybuje v efektivním potenciálu ostatních elektronů. Hartreeho operátor potenciální energie je

$$\hat{V}_{ef}^H = \sum_i e^2 \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d^3r'. \quad (5)$$

Vlnová funkce, získaná dosazením Hartreeho operátoru potenciální energie do **rovnice 4**, není antisymetrická. Nesplňuje tedy podmínku nerozlišitelnosti elektronů, jinými slovy nesplňuje Pauliho princip výlučnosti. Z tohoto důvodu se vlnová funkce používá ve tvaru Slaterova determinantu, kde je N-elektronová vlnová funkce reprezentována determinantem tvořeným N-jednoelektronovými funkcemi. Tyto jednoelektronové funkce se nazývají spin-orbitaly a jsou složeny z prostorového orbitalu a jedné ze dvou spinových funkcí (tzn. spin-up, spin-down). Následně je variačním principem hledán Slaterův determinant s nejnižší energií. Současně se však musí zachovávat u spin-orbitalů jejich ortonormalita. Minimalizace E^{HF} , získané pomocí variačního principu aplikovaného na střední hodnotu hamiltoniánu pro vlnovou funkci ve tvaru Slaterova determinantu, vede k HF rovnicím. Ty nabývají tvaru

$$\hat{f}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (6)$$

kde \hat{f} je Fockův operátor, který v sobě obsahuje efektivní potenciál popisující coulombickou, (první člen) a výměnnou interakci (druhý člen) i-tého elektronu se zprůměrovaným elektrostatickým polem ostatních elektronů:

$$\hat{V}_{ef}^H = \sum_i e^2 \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' - \sum_{\substack{i=j \\ s=s'}} e^2 \frac{\psi_i(\mathbf{r})}{\psi_j(\mathbf{r})} \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r'. \quad (7)$$

HF rovnice se obvykle řeší metodou self-konzistentního pole (z *angl. self-consistent field, SCF*), protože Fockův operátor závisí na spin-orbitalech, které jsou hledány. SCF metoda využívá iterativní řešení, kdy je nejdříve zvolena přibližná vlnová funkce, pomocí které je získán úvodní tvar Fockova operátoru. Poté je s tímto Fockovým operátorem vyřešena HF rovnice a získána „nová“ vlnová funkce. Tento cyklus je opakován do té doby než se výsledná vlnová funkce a jí odpovídající spin-orbitaly nemění oproti vložené vlnové funkce [1]. Celková energie odpovídající řešení HF rovnice však neobsahuje energii elektronové korelace, která vyjadřuje míru ovlivnění

pohybu elektronu přítomností ostatních elektronů. Pro získání přesné energie systému je nezbytným krokem využití post-HF metod, anebo použití metod postavených na teorii funkcionálu hustoty (z *angl. Density Functional Theory, DFT*) viz **obrázek 1**.

2.3. Teorie funkcionálu hustoty

V posledních dekádách je DFT jednou z nejpoužívanějších výpočetních metod vůbec, protože umožnila nasazení kvantově mechanických výpočtů na celou řadu systémů a vlastností. Hlavní výhodou je výrazně rychlejší výpočetní čas větších systémů oproti HF a post-HF metodám s relativně dobrou přesností. Při výpočtu HF a post-HF metodami je řešena mnohačástečková vlnová funkce, která pro N elektronů obsahuje $3N$ souřadnic. U DFT je výrazně snížena komplexita problému, protože klíčovou veličinou je pouze elektronová hustota. V tomto případě dochází ke snížení počtu neznámých pouze na tři proměnné – a to prostorové souřadnice x , y , z , elektronové hustoty. Teorie funkcionálu hustoty byla postavena na dvou matematických teorémech detailněji popsáných v **kapitole 2.4**

2.4. Hohenberg-Kohnovy teorémy

Využití elektronové hustoty pro kvantově-mechanické výpočty představili v letech 1964-1965 pánové Kohn a Hohenberg a navazující prací rozvinuli Sham a Kohn. Kohn a Hohenberg matematicky dokázali dva teorémy – existenční a variační, umožňující popsat chování systému elektronů pomocí elektronové hustoty [2,3].

Existenční teorém: Energie základního stavu mnohačástečkového systému je jedinečným funkcionálem externího potenciálu $v_{ext}(\mathbf{r})$ a jemu odpovídající jedinečné elektronové hustotě $n(\mathbf{r})$. Funkcionál energie $E_{[n(\mathbf{r})]}$ můžeme napsat ve formě:

$$E_{[n(\mathbf{r})]} = \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[n(\mathbf{r})] \quad (8)$$

a $v_{ext}(\mathbf{r})$ pro elektrony v elektrostatickém poli jader lze vyjádřit následovně (9):

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = -\sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|} \quad (9)$$

$F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ v sobě zahrnuje veškeré potenciální energie a kinetickou energii interagujících částic.

Variační teorém: Elektronovou hustotu základního stavu a jemu odpovídající energii lze získat pomocí variačního principu.

$$E_0 = \min (E[n(\mathbf{r})]), \quad (10)$$

Jinak řečeno, E_0 vyjadřuje energii elektronového systému v základním stavu, druhý člen říká, že minimalizací funkcionálu (jedná se o funkci funkce) elektronové hustoty je získána hodnota energie základního stavu daného systému a tomu odpovídající vlastnosti.

Z výše uvedených teorémů vyplývá, že veškeré vlastnosti systému v základním stavu jsou zcela určeny elektronovou hustotou základního stavu a její minimum lze nalézt použitím variačního principu. Nicméně získání elektronové hustoty komplikuje člen $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$, pro který není znám přesný analytický tvar. Za předpokladu, že by byl znám přesný tvar tohoto členu bylo by možné iterovat elektronovou hustotu než funkcionál energie $E[n(\mathbf{r})]$ nenabude svého minima.

Obvykle $E[n(\mathbf{r})]$ se dělí na tři členy: funkcionál kinetické energie elektronů $T[n(\mathbf{r})]$, funkcionál vzájemné elektrostatické interakce elektronů $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$ a funkcionál popisující interakci elektronů s jádru $V_{ne}[n(\mathbf{r})]$. Funkcionál hustoty odpovídá pak tvaru (11):

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] + V_{ne}[n(\mathbf{r})]. \quad (11)$$

Člen $T[n(\mathbf{r})]$ lze rozepsat jako kinetickou energii pro neinteragující systém $T_{ni}[n(\mathbf{r})]$ a skutečnou kinetickou energii $T_c[n(\mathbf{r})]$, jejíž tvar není znám. Zároveň člen $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$ se dá rozepsat na coulumbický příspěvek $J_{ee}[n(\mathbf{r})]$, který lze spočítat pomocí Coulombova zákona vyjádřeného pomocí elektronové (tj. nábojové) hustoty a na neklasický příspěvek $V_{ncl}[n(\mathbf{r})]$ zahrnují kvantově mechanické efekty jako elektronová výměna a korelace. Jeho přesný analytický tvar ovšem také není znám a je nutné jej aproximovat.

Výsledný funkcionál hustoty energie nabývá tvaru:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_{ni}[n(\mathbf{r})] + T_c[n(\mathbf{r})] + J_{ee}[n(\mathbf{r})] + V_{ncl}[n(\mathbf{r})] + V_{ne}[n(\mathbf{r})] \quad (12)$$

V rovnici (12) není analytický tvar členů $V_{ncl}[n(\mathbf{r})]$ a $T_c[n(\mathbf{r})]$ znám, a proto se používá jejich aproximace. V tomto případě jsou oba členy společně zahrnuty do jednoho, tzv. výměnně-korelačního funkcionálu $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$, který lze vyjádřit jako:

$$E_{XC} = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r}, \quad (13)$$

kde ε_{xc} je hustota výměnně-korelační energie.

Aproximace vedoucí k rovnicím 12 a 13 umožňují praktické výpočty SR pomocí DFT; rovnice (12) bývá označována jako Kohn-Shamova rovnice.

Kohn Shamova rovnice

V předešlé kapitole byly představeny teorémy DFT, které zjednodušeně říkají, že elektronová hustota základního stavu plně popisuje energii systému. Problematickým členem však zůstává výměnně-korelační funkcionál, jehož analytický tvar není znám, což znemožňuje exaktní řešení. Praktické, i když přibližné, řešení DFT bylo umožněno Kohn-Shamovou rovnicí, která je založena na předpokladu, že elektronová hustota interagujících elektronů může být získána pomocí „pomocné“ hustoty neinteragujících částic, tedy elektronů v efektivním potenciálu ostatních elektronů V_{eff} . Je namístě připomenout podobnost s efektivním potenciálem v HF metodě řešení Schrödingerovy rovnice.

Stejně jako v případě řešení HF, i nyní je separován mnohačasticový problém na jednoelektronový, který je dán Kohn-Shamovou rovnicí [4].

$$H\varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\mathbf{r}) \quad (14)$$

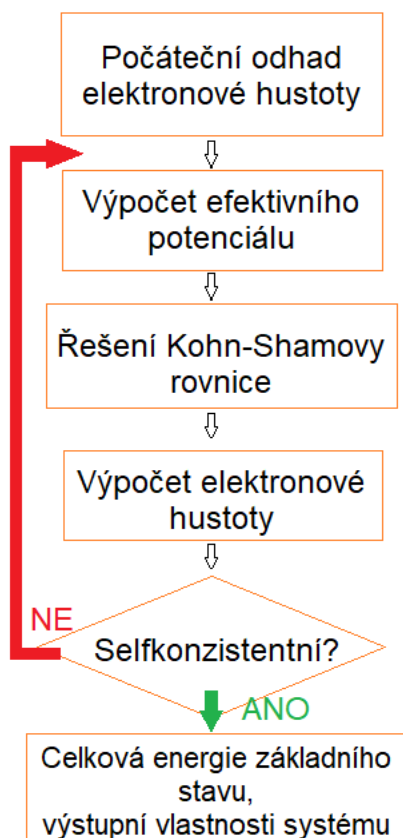
Hamiltonián „pomocné“ hustoty elektronového náboje nabývá tvaru:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (15)$$

Efektivní potenciál $V_{eff}(\mathbf{r})$ je vyjádřen jako:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (16)$$

kde $V_{ext}(\mathbf{r})$ je vnější (externí) potenciál popisující interakci elektronů s coulombickým potenciálem atomových jader. Další člen popisuje coulombickou interakci mezi elektronem a ostatními elektrony a poslední člen je výměnně-korelační funkcionál. KS rovnice lze řešit stejně jako Fockovy rovnice iterativně. Schéma výpočtu je vyobrazeno na **obrázku 2**. V tomto hamiltoniánu neznáme pouze konkrétní tvar posledního členu, který musíme aproximovat a bude rozebrán v **kapitole 2.5**.

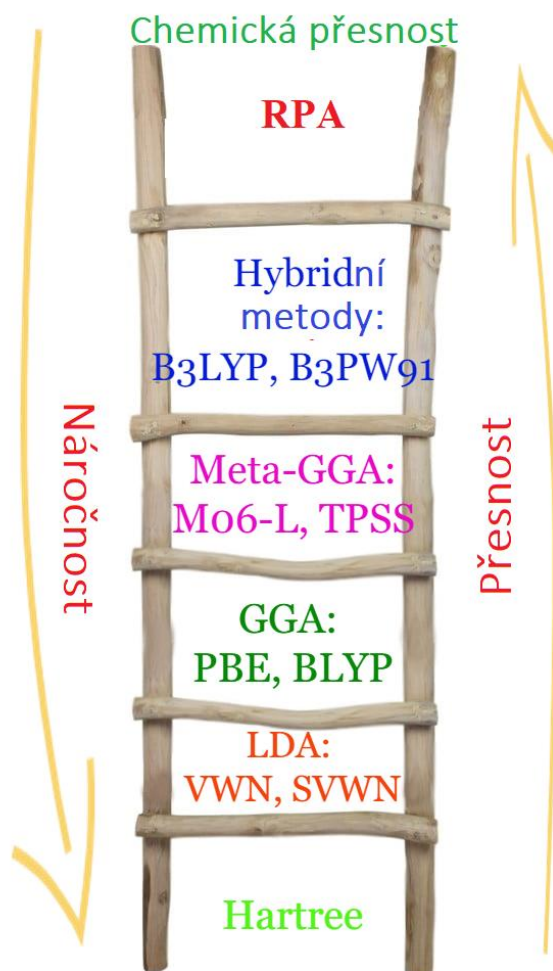


Obrázek 2: Schéma DFT výpočtů od počátečního odhadu elektronové hustoty až po řešení ve formě celkové energie základního stavu a z ní vyplývající vlastností systému.

2.5. Funkcionály

Metoda DFT tedy umožňuje nalezení základního energetického stavu elektronů pro daný systém, obvykle definovaný polohami jader. Pro popis vlastností systémů, jako jsou délky a úhly vazeb v molekulách/strukturách, adsorpce a desorpce molekul na povrchu, výpočet velikosti disociační bariéry či nalezení velikosti translační bariéry při chemickém procesu, je nutné provést

několik výpočtů pro různé polohy jader. Jinými slovy, tyto vlastnosti lze popsat na základě rozdílů energií pro konfigurace jader odpovídající danému jevu nebo vlastnosti. Přesnost samotného výpočtu pak závisí na výběru aproximace pro výměnně-korelační funkcionál. Pro výměnně-korelační funkcionál bylo navrženo velké množství různých aproximací a formulací. Pro přehlednost lze jednotlivé funkcionály rozdělit do několika kvalitativních úrovní – prozatím pěti příček tzv. *Jacob's ladder* [5] – popisujících hierarchii funkcionálů se zvyšující se přesností a tomu odpovídající výpočetní náročnosti. Příklady těchto stupňů a odpovídajících funkcionálů jsou vyobrazeny na **obrázku 3**.



Obrázek 3: *Jacob's ladder* popisující rozdělení základních typů funkcionálů na základě jejich přesnosti a výpočetní náročnosti.

2.5.1. LDA

Základním a také prvním navrženým funkcionálem je aproximace lokální hustoty tzv. LDA (z *angl. local density approximation, LDA*), která vychází z modelu homogenního elektronového plynu. Jedná se o základní model elektronové struktury valenčních elektronů v kovech, ve kterém je elektronová hustota všude konstantní. V tomto případě pak výměnně-korelační člen nabývá tvaru:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (17)$$

kde $\varepsilon(n)$ výměnně-korelační energie pro danou hustotu vztažená na jednu částici-elektron. Příkladem tohoto funkcionálu je VWN; – parametrizace výměnně-korelačního funkcionálu od Voska, Wilka a Nusaira [6]. V případě molekul neexistuje homogenní rozložení elektronové hustoty, jak je možné tedy aplikovat tento přístup? Objem molekuly je možné rozložit na malé objemové části. V každé z nich se stanoví elektronová hustota, ta se dosadí do vztahu pro výměnně-korelační člen (17) a tím je zformulována KS rovnice. Výsledná elektronová hustota je získána součtem přes všechny objemové části, v kterých byla jednotlivě vypočítána elektronová hustota.

LDA popisuje dobře materiály, u kterých je elektronová hustota homogenně rozložená např. kovy. Dále je vhodná pro popis vibračních stavů anebo dipólových momentů. Pro molekuly a pevné látky s nerovnoměrně rozloženou elektronovou hustotou je tento funkcionál nevhodný, protože nadhodnocuje hodnoty vazebných a kohezivních energií. U polovodičů a izolátorů podhodnocuje velikosti zakázaných pásů [7].

2.5.2. GGA

Aproximace zobecněného gradientu, GGA (z *angl. Generalized gradient approximation*), své základy postavila na LDA metodě se zásadní změnou – využívá pro výměnně-korelační energii nejenom elektronovou hustotu v daném bodě, ale také i její gradient – v *Jacob's ladder* se nachází na druhé příčce (viz **obrázek 3**)

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r})f(n, \nabla n)d\mathbf{r} \quad (18)$$

Využitím gradientu získává metoda větší přesnosti při popisu reálné situace v atomech a molekulách. Oproti LDA dosahuje výrazně přesnějších hodnot celkových energií, tak i atomizačních energií. GGA „opravuje“ velikosti vazebných energií, které LDA nadhodnocuje. S přesným popisem celkových energií se pojí i lepší popis energetických bariér a energetických rozdílů odlišných struktur. Tento rozdíl mezi LDA a GGA funkcionálem se nejvýrazněji projevil u výpočtu strukturního uspořádání železa. Dle výpočtu pomocí LDA funkcionálu by mělo železo v základním stavu mít hexagonální těsně uspořádanou mřížku - HCP (z *angl. hexagonal close packed structure*) a jevílo se jako nemagnetické, zatímco GGA dává železo správně jako feromagnetické s kubickou plošně centrovanou mřížkou – BCC (z *angl. body centered cubic structure*) [8].

Analytický tvar GGA funkcionálu je značně složitý a obsahuje i nastavitelné parametry narozdíl od LDA. GGA funkcionálů je tím pádem více typů např. B88 vytvořený Beckem [9], PW91 vytvořen Perdewem a Wangem [10] či jeden z nejznámějších PBE od Perdewa, Burkeho a Ernzerhofa [11]. GGA funkcionály odstranily mnohé nedostatky LDA funkcionálů, poskytují vyvážený popis jak krystalických, tak molekulárních systémů a díky tomu jsou rutinně používány ve většině DFT výpočtů. Nicméně stále špatně popisují vlastnosti, u kterých hrají roli nelokální interakce (*long-range interactions*), které obvykle stabilizují vrstevnaté systémy. Jedná se o vodíkové vazby, van der Waalsovy interakce atd. Zároveň GGA funkcionály stále podceňují velikosti zakázaných pásů u polovodičů a izolátorů i když v menší míře než LDA.

2.5.3. Meta-GGA funkcionály

Meta-GGA DFT funkcionál ve své původní formě zahrnuje druhou derivaci elektronové hustoty (Laplacián). Jde o přirozený stupeň rozvoje hustoty po GGA, která do výměnně-korelačního potenciálu zahrnuje pouze hustotu a její gradient [12]. V dnešní době jsou za meta-GGA označovány funkcionály, které obsahují hustotu kinetické energie τ , tedy laplacián KS orbitalů:

$$E_{XC}^{MGA}[n, \tau] = \int d^3\mathbf{r} f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})), \quad (19)$$

$$\text{kde } \tau \quad \tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (20)$$

Meta-GGA funkcionály v sobě tedy explicitně zahrnují KS orbitály φ_i . Použitím meta-GGA funkcionálů lze získat velmi přesné hodnoty atomizačních a povrchových energií, bohužel pro některé vlastnosti jako geometrie a vibrační frekvence došlo ke zhoršení oproti GGA funkcionálům [13,14]. Kvůli tomu, a zároveň kvůli vyšší výpočetní náročnosti, nejsou meta-GGA funkcionály ve výpočtech pevných látek tak rozšířené jako GGA funkcionály. Nutno podotknout, že v posledních letech se zájem o meta-GGA zvýšil díky novému meta-GGA funkcionálu SCAN (*Strongly Constrained and Appropriately Normed semilocal density functional, SCAN*) [15], který správně predikuje geometrie a energie systémů oproti LSDA, GGA i některým meta-GGA funkcionálům, tudíž je slibným náhradníkem GGA funkcionálu, jako základního univerzálního funkcionálu. Z úspěchů SCAN funkcionálu lze zmínit výpočet přesné fázové stability polymorfů MnO_2 [16], silně korelovaného materiálu, u kterého PBE včetně varianty s Hubbardovou U korekcí, nedokázali předpovědět základní strukturu. SCAN také poskytuje přesné geometrie pro fázové struktury v 2D materiálech [17]. Dalším působivým úspěchem SCAN je přesnost popisu strukturních, magnetických, elektronických vlastností a energetiky antiferomagnetického izolantu La_2CuO_4 a dopované kovové fáze $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [18,19]. Jako možný nedostatek SCAN se uvádí jeho selhání v popisu energie tvorby vakancí [20].

2.5.4. Hybridní funkcionály

S další alternativou pro zlepšení GGA přišel Becke, který navrhl nahradit část výměnné energie v E_{XC} hodnotou exaktní. Exaktní výměnná energie (EXX) odpovídá výměnné energii v HF metodě, a proto bývají tyto funkcionály označovány jako hybridní funkcionály [21]. Hybridní funkcionály dosahují výrazného zlepšení atomizačních energií, popisu geometrie krystalů-mřížkové parametry, ale hlavně popisu pásových struktur a velikosti zakázaných pásů u polovodičů a izolátorů. Jedním z nejznámějších hybridních funkcionálů je B3LYP, který je vhodný a často používaný pro výpočty molekulárních struktur [22–24].

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LDA} + a_0E_X^{exact} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP} \quad (21)$$

Ve funkcionálu se objevují nastavitelné parametry, jejichž hodnoty jsou: $a_0 = 0,2$, $a_x = 0,72$ a $a_c = 0,81$. B3LYP obsahuje 20 % výměnné energie z HF, procento je určeno parametrem a_0 .

Pro výpočty pevných látek je často používanou alternativou B3LYP funkcionál PBE0 [25], který velmi dobře popisuje strukturní, spektroskopické a termodynamické vlastnosti. Výměnná část PBE0 je složena z 25 % HF s kombinací PBE, korelační část je plně převzata z PBE.

$$E_{XC}^{PBE0} = 0,25 E_X^{HF} + 0,75 E_X^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (22)$$

Pomocí PBE0 funkcionálu dochází k výraznému zlepšení popisu pásových struktur a velikostí zakázaných pásů. Demonstrujícím příkladem je jeho použití pro výpočty pásových struktur pro Mottovy izolátory, např. NiO, MnO, FeO, jejichž pásové struktury vypočtené za použití LDA či GGA funkcionálů odpovídaly vodičům, tj. vůbec neobsahovaly zakázaný pás [26]. Pro periodické systémy je častěji používána obdoba PBE0 v podobě HSE06 funkcionálu (Heyd–Scuseria–Ernzerhof), který rozděluje potenciál na část krátkodosahovou (*short range, SR*) a dalekodosahovou (*long range, LR*) [27,28]. Hlavním důvodem jeho častějšího použití oproti PBE0 funkcionálu je rychlejší konvergence jeho exaktní výměnné části. HSE06 je stejně jako B3LYP parametrizován a je tvořen těmito příspěvky:

$$E_{XC}^{HSE06} = 0,25 E_X^{HF,SR}(\omega) + 0,75 E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_{XC}^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (23)$$

Ač hybridní funkcionály představují významné zlepšení oproti semilokálním funkcionálům, jejich rutinnímu nasazení ve výpočtech brání výpočetní náročnost, která je řádově vyšší. Hybridní funkcionály navíc nepopisují disperzní síly vznikající nelokálním rozložením náboje, pro jejichž popis je třeba zahrnout nelokální korelaci.

2.5.5. Slabé interakce – výběr funkcionálu

Slabé interakce, též Londonovy disperzní síly jsou založeny na elektromagnetické interakci mezi molekulami, ovšem jejich energie je nižší (2 kJ/mol – 20 kJ/mol) oproti pevným vazebným interakcím jako jsou kovalentní, koordinačně-kovalentní, iontová a kovová vazba. Londonovy disperzní síly mají malý podíl na výsledné energii systému, nicméně jejich příspěvek je klíčový u řady systémů, např. vodíkové interakce v DNA, intermolekulární síly ovlivňující bod varu

u nepolárních alkanů, či změnu strukturního chování Cl_2 a Br_2 molekuly při 25°C . U Cl_2 molekula zůstává nadále v plynné fázi, zatímco Br_2 dochází ke zkapalnění vlivem působení disperzních sil v závislosti na velikosti molekul.

Slabé interakce jsou obvykle děleny do skupin: *i*, interakce permanentních a indukovaných elektrických multipólů, *ii*, interakce mezi fluktuacemi elektronové hustoty - disperzní interakce, *iii*, londonovy disperzní interakce a *iv*, vodíkové vazby. Londonovy interakce také výrazně ovlivňují vlastnosti látek. Mezi Londonovy disperzní síly patří i vdW interakce, které hrají významnou roli při výpočtech povrchových energií, exfoliačních energií vrstevnatých materiálů, adsorpci molekul atd..

Existuje řada možností, jak tyto síly zahrnout do výpočtů: nejjednodušší je *i*, přidání (semi-)empirického členu založeného na párové interakci do DFT funkcionálu (Grimmeho funkcionál D2, TS, TS-SCS, MBD), *ii*, implementací samostatných nelokálních funkcionálů k již existujícím (vdW funkcionály), *iii*, explicitní výpočet nelokální interakce v RPA aproximaci. V naší práci se věnujeme strukturám, které mají vrstevnatý charakter, a proto se nyní zaměříme na volbu funkcionálu pro výpočty obsahující vdW interakce.

EMPIRICKÉ FUNKCIONÁLY

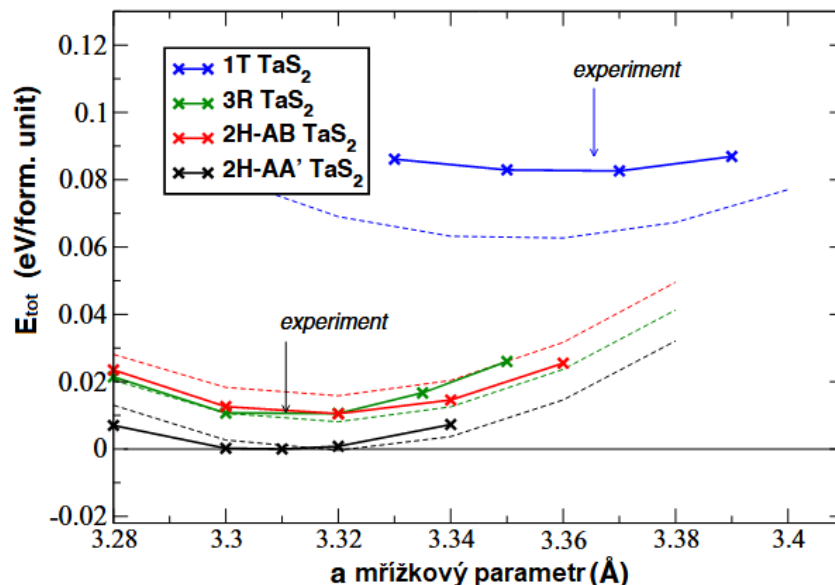
Jednou z možností je zahrnutí vdW sil přímo do funkcionálu, což znamená, že výměnná část výměnně-korelačního funkcionálu je ponechána z „původního“ LDA či GGA funkcionálu a ke korelační části je přidán člen popisující nelokální interakce. Jednou z nejpoužívanějších metod je empirický DFT-D2 funkcionál, který byl navržen Grimmem [29]. Disperzní síly byly přidány ve formě párové interakce pocházející ze vzorce pro Londonovy síly vedoucí k parametrizaci C_6/R^6 , kde parametr C_6 byl popsán pro všechny prvky periodické tabulky [30]. Hlavní výhodou tohoto funkcionálu je jeho výpočetní nenáročnost. Funkcionál popisuje dobře nelokální interakci u „lehkých“ prvků, zatímco pro těžké prvky, jako jsou kovy, interakci nadhodnocuje [29,31]. Výrazné zlepšení bylo provedeno u DFT-D3, kdy byl systematicky zlepšen parametr C_6 a u interakce atomů je prováděna interpolace C_8 - C_{10} v závislosti na okolí, ve kterém se interagující atomy vyskytují. Zlepšení bylo testováno na skládání tripeptidu, adsorpci malých molekul, popisu periodických systémů jako je grafen či adsorpci benzenu na povrchu Au (111) [32].

FUNKCIONÁLY ZALOŽENÉ NA ELEKTRONOVÉ HUSTOTĚ

Další z možností je zahrnutí vdW sil přímo do funkcionálu na základě elektronové hustoty. Tato třída výměnně korelačních funkcionálů bývá označována jako vdW-DF a funkcionál má obecný tvar:

$$E_{XC}^{vdW-DF} = E_X^{GGA} + E_C^{LDA} + E_c^{nl}, \quad (24)$$

kde pro výměnnou energii se používá její tvar v GGA funkcionálu, pro statickou část korelační energie se využívá LDA a nelokální příspěvek do korelační energie E_c^{nl} se vypočítá dvojitou prostorovou integrací elektronové hustoty [33].



Obrázek 4: Energie jako funkce mřížkového parametru a pro hlavní fáze TaS₂ vypočítaná pomocí EXX+RPA metody (plné čáry) a van der Waalsova funkcionálu optB86b-vdW (tenké přerušované čáry) Publikováno v [42].

VdW-DF funkcionály [34] jsou založené na plně nelokálním korelačním funkcionálu energie, neobsahují empirické členy a poskytují konzistentní a fyzikálně přesné výsledky pro asymptotické chování funkcionálu. Již úvodní formulace tohoto typu funkcionálu, vdW-DF1, poskytla velmi dobré výsledky pro adsorpci molekul a mezimolekulovou interakci ve vrstevnatých

materiálech [35]. Z těchto důvodů dochází k neustálému upravování a vylepšování vdW-DF funkcionalů. Dalším funkcionalem z této řady je vdW-DF2 [36], který využívá jiný semilokální funkcional pro výměnnou část a také modifikovaný kernel, tj. funkci která popisuje vzájemnou nelokální interakci mezi prostorově oddělenými nábojovými hustotami. Díky tomu jsou vdW-DF2 funkcionaly popsány přesněji například vazebné energie v molekulárních krystalech [37] a vlastnosti vrstevnatých materiálů [38]. Mezi vdW-DF funkcionaly patří i optimalizované funkcionaly, tzv. opt funkcionaly, u kterých lze pozorovat zachování dobrého popisu bulkových vlastností, jako jsou mřížkové parametry, délky vazeb a energií systémů současně se zachováním lepšího popisu disperzních sil než u ostatních neempirických metod [39,40]. Tyto funkcionaly jsou tím pádem vhodné i pro popis reakcí a jejich energetických stavů [41]. V práci Lazara a kolegů bylo porovnáno s experimentem několik funkcionalů popisujících vdW interakce pro případ adsorpce malých molekul na grafenu. Výpočty prokázaly precizní shodu optimalizovaného funkcionalu optB88-vdW s experimentálními daty [40]. Opt-vdW-DF metody [33,40,42] obstály i v porovnání s výpočetně mnohem náročnější RPA metodou [43,44], což bylo prokázáno při výpočtech mřížkových parametrů vrstevnatých polytypů TaS₂ [42]. Na **obrázku 4** lze vidět shodu EXX-RPA a opt-B86b-vdW funkcionalu v hodnotě i zakřivení vypočítaného mřížkového parametru a [49].

V našich studiích (**Přílohy A-E**) jsme se zabývali strukturou a vlastnostmi vrstevnatých materiálů, dále pak adsorpcí malých molekul na povrchu a hranách. Na základě výše uvedených úvah jsme pro výpočty převážně používali optB86b-vdW funkcional, který velmi dobře popisuje disperzní energii u takovýchto systémů, současně si zachovává i dobrý popis kovalentní vazby uvnitř každé vrstvy či molekuly.

RANDOM PHASE APPROXIMATION

Aproximace náhodné fáze (*random phase approximation, RPA*) je jednou z nejstarších neporuchových metod pro výpočet korelační energie základního stavu u víceelektronových systémů. První příspěvky k vzniku RPA byly představeny Bohmem a Pinesem v letech 1951-1953 [45–47]. Bohm a Pines se pokusili vyřešit více-elektronový problém pro uniformní elektronový plyn transformací na mnohem jednodušší problém – systém vázaných harmonických oscilátorů mající dalekodosahové plazmové oscilace spolu s krátkodosahovou korekcí. Bohm a Pines ukázali, že je možné najít řešení v případě zanedbání členů vznikajících z oscilací hustoty díky

různým fázím (*random phase approximation*). V rámci RPA metody Bohma a Pineese je korelační energie základního stavu daná vibrační energií nulových vibrací (*zero point vibration energy*, ZPVE) oscilátorů plus korekcí krátkého dosahu, kterou lze zpracovat perturbativně.

RPA se poprvé objevila v chemii v roce 1964, kdy McLachlan a Ball poukázali na to, že časově závislá HF teorie je ekvivalentní k RPA s výměnou, tzv. RPAX (*random phase approximation exchange*; RPAX) [48]. V následujících desetiletích byla RPAX široce používána k výpočtu excitačních energií molekul a transičních stavů. K výpočtům korelačních energií pro molekuly se využívala velmi zřídka, částečně kvůli poměrně vysokým výpočetním nárokům a částečně i proto, že její aplikace pro malé systémy nedávala příliš slibné výsledky.

V polovině 70. let vytvořili Langreth, Perdew, Gunnarsson a Lundqvist formalismus adiabatického spojení (*adiabatic connection*; AC) [49–51]. AC je základem nejmodernějších post-KS korelačních postupů, které se pokoušejí vypočítat korelační energii základního stavu interagujících elektronů pomocí KS determinantu jako reference. Langreth a Perdew ukázali, že RPA vzniká jako přirozená aproximace nultého řádu, pokud je AC kombinováno s flukтуаčně-disipačním teorémem [49]. RPA byla výchozím bodem pro vývoj prvních vdW-DF funkcionalů v 90. letech [34]. Dobson byl průkopníkem v používání RPA pro bezparametrické zpracování disperzních interakcí na velké vzdálenosti [52]. Teprve v roce 2001 byla na molekuly poprvé použita RPA s použitím KS vlnových funkcí.

Kdy RPA využít? Vzhledem k tomu, že RPA umožňuje s velkou přesností popsat nelokální korelační energii, metoda je vhodná pro výpočty polarizabilit, popis nekovalentních vazeb v molekulových systémech [53], popis interakcí malých molekul s povrchem [54]. Své uplatnění také našla při výpočtech konjugovaných systémů [55]. Významný rozdíl mezi RPA a metodami zahrnujícími disperzní interakce popsanými výše je absence empirických parametrů a fyzikálně konzistentní propojení s EXX výměnnou energií. Nevýhodou je pak výpočetní náročnost RPA, která je řádově vyšší než u hybridních funkcionalů a velké paměťové nároky, často přesahující 100 GB.

2.6. Krystalické pevné látky

V krystalických systémech, vykazujících periodickou translační symetrii, je výhodné KS vlnové funkce reprezentovat jako lineární kombinaci rovinných vln (*plane waves*). Neboli lze využít Blochův teorém

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}) \quad (25)$$

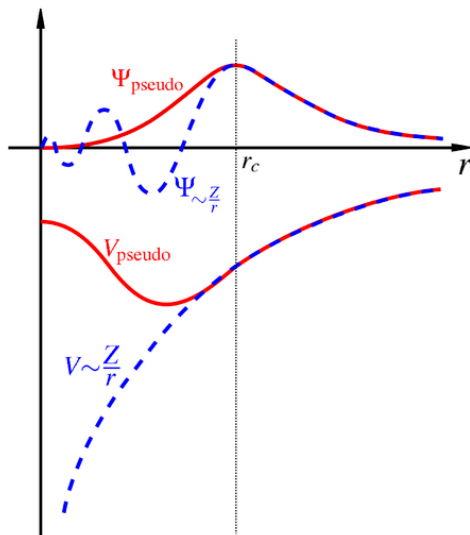
kde u má stejnou periodicitu jako je periodičita krystalu, \mathbf{k} je vektor v první Brillouinově zóně. První Brillouinova zóna je primitivní mřížka v reciprokém prostoru a její objem lze určit stejně jako objem primitivní mřížky v Bravaisově mřížce pomocí Wigner-Seitzových pravidel.

Aplikací báze reprezentace rovinných vln při výpočtech lze využít i Fourierovy transformace, čímž se provádí části výpočtů v reciprokém prostoru. Báze reprezentace rovinných vln je navíc kompletní a její velkou výhodou je, že je size-konzistentní. Pro size-konzistentní metody platí, že energie dvou nekonečně vzdálených molekul je přesně rovna dvojnásobku energie jedné molekuly. Tyto vlastnosti umožňují snadno zvyšovat přesnost výpočtu zvětšením počtu rovinných vln. Narozdíl od použití Popleových či Dunningových bází, kdy k zvětšení báze setu je potřeba přidat vyšší atomové orbitály, lze v případě použití rovinných vln zvětšovat bázi systematicky. Rovinné vlny jsou vhodnou bází pro volné či slabě vázané elektrony z valenčních orbitalů. Nutno dodat, že právě valenční elektrony hrají významnou roli při popisu většiny fyzikálně-chemických vlastností. Pokud bychom chtěli zahrnout do výpočtů i elektrony nacházejících se v blízkosti jader, bylo by nutné zvýšit počet rovinných vln mnohonásobně, což by vedlo k výraznému zpomalení výpočtů. Tento problém byl vyřešen zavedením pseudopotenciálů.

2.7. Pseudopotenciály a PAW

Výpočty prováděné pomocí pseudopotenciálů (*pseudopotentials*) jsou rychlým a účinným způsobem výpočtu fyzikálně-chemických vlastností pomocí DFT. Ve valné většině fyzikálně-chemických vlastností hrají hlavní roli valenční elektrony. Pro popis valenčních elektronů stačí relativně nízký počet PW, jelikož nedochází k rapidním oscilacím vlnové funkce. Proto bývá systém elektronů rozdělen na valenční, které se počítají explicitně, a vnitřní, které jsou zahrnuty nepřímo v podobě pseudopotenciálu. V tomto přístupu dochází k eliminaci a nahrazení části vlnové funkce popisující oblasti v okolí atomového jádra pseudofunkcí, která je dána

pseudopotenciálem (**obrázek 5**). Toto rozdělení zajišťuje mezní poloměr r_c , tzv. cutoff radius. Pseudopotenciály se volí tak, aby výsledné pseudoatomy měly stejné rozptylové vlastnosti jako původní atomy [56,57].



Obrázek 5: Modrá křivka popisuje skutečné oscilace vlnové funkce v oblasti jader, zatímco červená odpovídá chování pseudo vlnové funkce odpovídající pseudopotenciálu. Cutoff radius r_c označuje kritický poloměr mezi jádrem a valenčními elektrony, od kterého dochází k shodě mezi skutečnou a pseudo vlnovou funkcí.

V nynějších DFT kódech využívajících PW se nejběžněji užívají pseudopotenciály ze dvou skupin:

- **Norm-conserving** [58]
- **Ultrasoft** [59]

U obou skupin dochází ke konvergenci vlnové funkce v rozumném výpočetním čase při zachování přesnosti pro většinu vlastností. Hlavní rozdíl mezi těmito potenciály je v samotném popisu obou částí pseudopotenciálu. U norm-conserving potenciálů závisí změna distribuce náboje valenčních elektronů pouze na distribuci vnitřního náboje. Při překryvu náboje elektronů u jádra a valenčních elektronů je elektronová hustota větší a tím pádem dojde k podhodnocení výměnné korelační energie pro valenční elektrony.

Této chybě je zamezeno v ultrasoft potenciálech, u kterých dochází k rozdělení pseudovlnových funkcí do dvou částí – norm conserving potenciálem a přidáním i části náboje jádra.

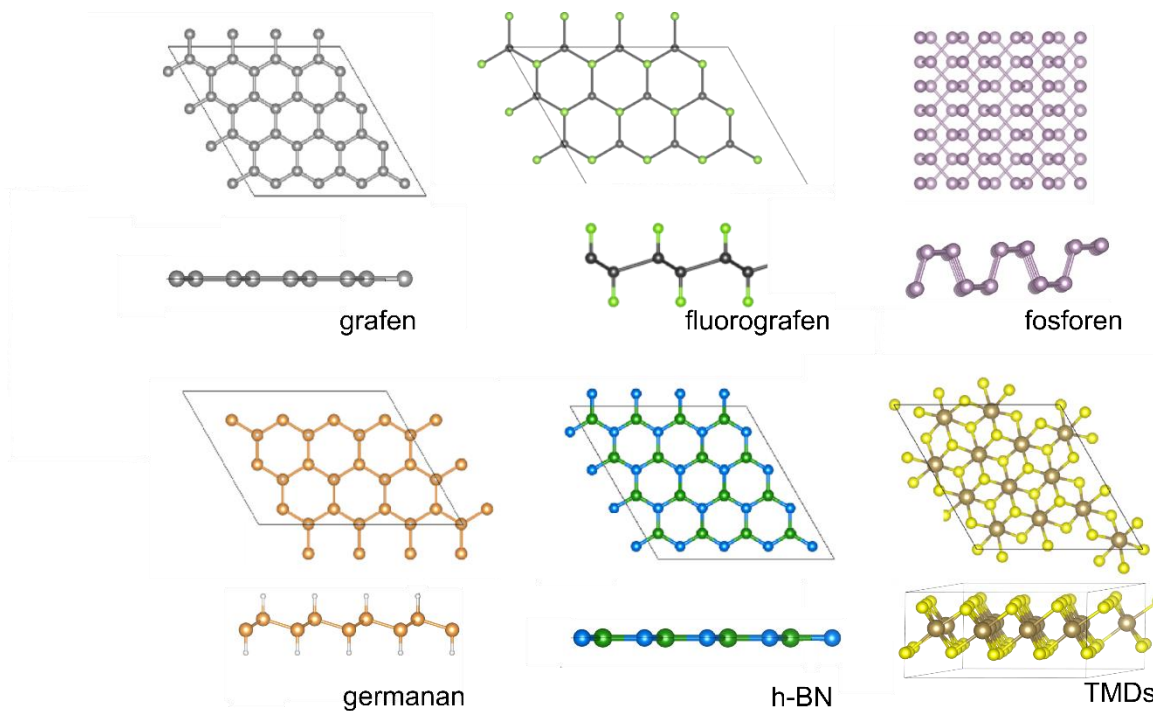
Dalším souvisejícím přístupem, který odstraňuje mnohé z problémů pseudopotenciálů, je metoda projektované rozšířené rovinné vlny (PAW) [60], která je implementována do softwaru VASP (*Vienna ab initio Simulation Package*) [61] využívané v této práci. Jak již bylo zmíněno, valenční vlnové funkce mají tendenci rychle oscilovat v blízkosti iontových jader. PAW metoda transformuje tyto rychle oscilující vlnové funkce do „hladkých“ vlnových funkcí, které jsou výpočetně méně náročné a umožňují vypočítat vlastnosti valenčních elektronů právě z těchto „hladkých“ vlnových funkcí. Na druhou stranu, vlnové funkce pro elektrony v blízkosti jádra nelze takto transformovat. Pro tyto elektrony se používá frozen-core-approximace (FCA), v které se bere v potaz, že elektrony v blízkosti jádra nejsou součástí interakcí atomů, proto je lze nahradit vlnovými funkcemi atomů ve vakuu. Hustota náboje v blízkosti jádra je popsána kombinací vlnových funkcí z FCA a pseudovlnových funkcí popisující valenční elektrony [62]. Oproti pseudopotenciálům je u PAW zachováno ovlivnění valenčních elektronů elektrony v blízkosti jader, čímž je zachována ortogonalita mezi vlnovými funkcemi pro valenční elektrony a jadernými. U pseudopotenciálů nejsou jaderné elektrony brány v potaz vůbec, respektive nepřímo v podobě stíněného potenciálu.

3. 2D materiály

Dvoudimenzionální (2D) materiály, jinak také označované jako „jednovrstevnaté“ materiály, patří mezi nejintenzivněji zkoumané nanomateriály posledních let kvůli svým specifickým vlastnostem. Jejich struktura je odvozena z vrstevnatých krystalů, ve kterých jsou atomy v každé vrstvě spojeny velice pevnými kovalentními vazbami, zatímco jednotlivé vrstvy mezi sebou pojí slabé van der Waalsovy síly. Díky těmto slabým silám lze exfoliovat pouze jednu vrstvu z daného vrstevnatého krystalu, kterou označujeme za 2D materiál. To dokázali Geim a Novoselov v roce 2004, kdy poprvé exfoliovali grafen z grafitu [63,64] a potvrdili unikátní vlastnosti tohoto materiálu. Tento objev rozpoutal enormní zájem o 2D materiály po celém světě.

Mezi nejznámější a v současnosti nejzkoumanější 2D materiály patří:

- Monovrstvy tvořené atomy jednoho prvku, nejčastěji ze 14. skupiny periodické tabulky prvků. Příkladem je grafen a jeho deriváty; fosforen, odvozený od černého fosforu; silicen a jeho deriváty; germanen a jeho deriváty.
- Chalkogenidy přechodných kovů (*transition metal dichalcogenides, TMDs*) – jedná se o nejpočetnější skupinu z tohoto výčtu. Doposud je známo asi 40 materiálů, příkladem jsou MoS_2 , TaS_2 , WS_2 , NbS_2 , NbSe_2 , TiS_2 a další.
- Nitridy a karbidy – z této skupiny se největšímu zájmu dostává hexagonálnímu nitridu boritému (h-BN)
- Oxidy a hydroxidy – patří sem slídy, oxidy mědi a také oxidy dalších přechodných prvků (TiO_2 , MoO_3 , WO_3), perovskity ($\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$) a hydroxidy ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Eu}(\text{OH})_2$,...)



Obrázek 6: Strukturní uspořádání typických 2D materiálů v čelním a bočním pohledu na strukturu. Shora – grafen, fluorografen, fosforen, germanan, hexagonální nitrid boritý a sendvičová struktura chalkogenidu přechodného kovu.

Jak již bylo zmíněno, většina výše uvedených materiálů se nachází v přírodě v podobě vrstevnatých 3D struktur, z nichž lze několika způsoby připravit dvoudimenzionální materiál. V posledních letech se podařilo připravit několik 2D materiálů syntetickou cestou, a to např. germanen [65], silicen[66], borofen[67], tzn. tyto materiály nemají v přírodě své zastoupení v podobě bulků [68]. Lze rozlišit dva hlavní přístupy z hlediska způsobu přípravy – tzv. „*bottom up*“ a „*top down*“. První směr se zaměřuje na přípravu materiálu od „základního kamene“ (*bottom up*), čili nanomateriály jsou připravovány od jednotlivých atomů/nanoklastrů, zatímco „shora dolů“ (*top down*) metody využívají fyzikální a chemické techniky k dosažení výsledné nanostruktury postupnou separací vrstev z 3D materiálu - bulku. První metoda bývá také často označována jako chemická, syntetická a výsledná nanostruktura se pohybuje v rozmezí 2-10 nm, kdežto druhá nese označení fyzikální či rozkladná, kde velikost materiálu je v rozsahu 10-100 nm. V obou metodách je syntéza výsledného 2D materiálu ovlivněna různými parametry jako je teplota a rychlost její změny, doba růstu, tlak, průtok nosného plynu v případě CVD a PVD technik,

samozejmě i použitými prekurzory, atd. Všechny tyto parametry hrají významnou roli také v kvalitě připraveného 2D materiálu [69–72].

Mezi *bottom up* metody patří:

- Depozice z plynné fáze (*physical vapour deposition PVD*)
- Chemická depozice z plynné fáze (*chemical vapour deposition CVD*)[73]
- Metoda chemické redukce v kapalně fázi
- Pyrolýza

Reprodukovatelnost přípravy přesně definovaných nanočástic s přesně požadovanými vlastnostmi je vysokou výhodou těchto metod. Reprodukovatelnost je docílena právě termodynamickými a chemickými podmínkami při přípravě. Další výhodou *bottom up* metod je, že často dochází k samouspořádání jednotlivých celků.

Do *top down* technik jsou zařazovány:

- Laserová ablace
- Mechanické mletí materiálů
- Chemické leptání
- Mikromechanické odstranění (*Scotch tape metoda*) [74]

Výraznou nevýhodou těchto metod je velká variabilita velikosti vzniklých částic a také nereprodukovatelnost přípravy daných materiálů. Zároveň se jedná o metody, které jsou často energeticky a finančně vysoce nákladné.

3.1. Funkcionalizace

Funkcionalizace je děj, při kterém se přidává funkční skupina chemických sloučenin na povrch nanostruktur pro modifikaci nebo vylepšení jejich vlastností. Funkcionalizace je prováděna povětšinou chemickou reakcí substrátu-nanostruktury s chemickou látkou obsahující funkční skupiny tak, že jedna z funkčních skupin slouží k přichycení na nanostrukturu a jedna či ostatní skupiny umožňují (ne)navázání dalších chemických látek na povrch struktury.

Funkcionalizace se především používá za účelem přidání specifické vlastnosti nanomateriálu. Nejčastější využití funkcionalizace je za účelem zamezení agregace či aglomerace

nanomateriálů, což vede k zachování fyzikálně-chemické vlastností jednotlivých separovaných nanostruktur.

Funkcionalizaci lze dělit do dvou skupin na základě typu vazby mezi nanostrukturou a funkční skupinou, a to na kovalentní a nekovalentní. Pokud jde o kovalentní mechanismus, dochází k vytvoření silné a stabilnější vazby než v případě nekovalentního mechanismu. Silná vazba může vést k výrazné změně vlastností funkcionalizovaného materiálu. V případě nekovalentní funkcionalizace nedochází ke změně krystalografické mřížky a nedochází tak k většímu narušení prvotních vlastností materiálu.

Kovalentní funkcionalizace je možné docílit nukleofilní substitucí, elektrofilní adicí či kondenzačními reakcemi, zatímco při nekovalentní funkcionalizaci se využívá elektrostatické, π - π , ionické a Van der Waalsovy interakce [75]. Tyto interakce jsou slabé a jejich stabilitu lze snadno ovlivnit vnějšími podmínkami. Vznik kovalentní vazby mezi nanostrukturou a k ní navázanou funkční skupinou má své pro i proti. Vhodnou ukázkou je případ grafenu [75], kdy funkcionalizací kovalentním mechanismem u grafenu a jeho derivátů lze snadno „vyladit“ jejich elektrochemické vlastnosti, nicméně v případě kovalentní vazby dojde k narušení krystalografické mřížky grafenu a tak k omezení elektrotransportních vlastností, díky kterým je grafen tak populární [75]. Obdobná situace je u TMDs, kdy se provádí dopace atomy dalších kovů pro zvýšení počtu nositelů náboje ve struktuře [76].

Experimentální studie zabývající se modifikací vlastností pomocí funkcionalizace lze doplnit teoretickými výpočty. DFT výpočty mohou odhalit typ funkcionalizace, stabilitu navázaných skupin, přenos náboje i výsledné vlastnosti funkcionalizovaného materiálu na atomární úrovni. Z hlediska stability lze určit jak adsorpční/substituční energii, tak i sílu vzniklé vazby, čímž mohou být nejenom potvrzeny údaje z experimentu, ale může docházet i k predikci např. elektrochemických vlastností systémů. Touto problematikou se budeme zabývat i v této disertační práci, která se převážně zaměřuje na funkcionalizaci několika 2D materiálů - funkcionalizace kyanografenu nanočásticemi stříbra (**kapitola 4.2., příloha D**); funkcionalizace germananu organickými skupinami (**kapitola 4.3., příloha E**) a jistým způsobem lze pohlížet jako na funkcionalizaci i oxidaci u 2H-MoS₂ (**kapitola 4.1.1., příloha A**), 1T-MoS₂ a 1T-TaS₂ (**kapitola 4.1.1 a 4.1.2 , příloha C**), 2H-TaS₂ (**kapitola 4.1.2, příloha B**).

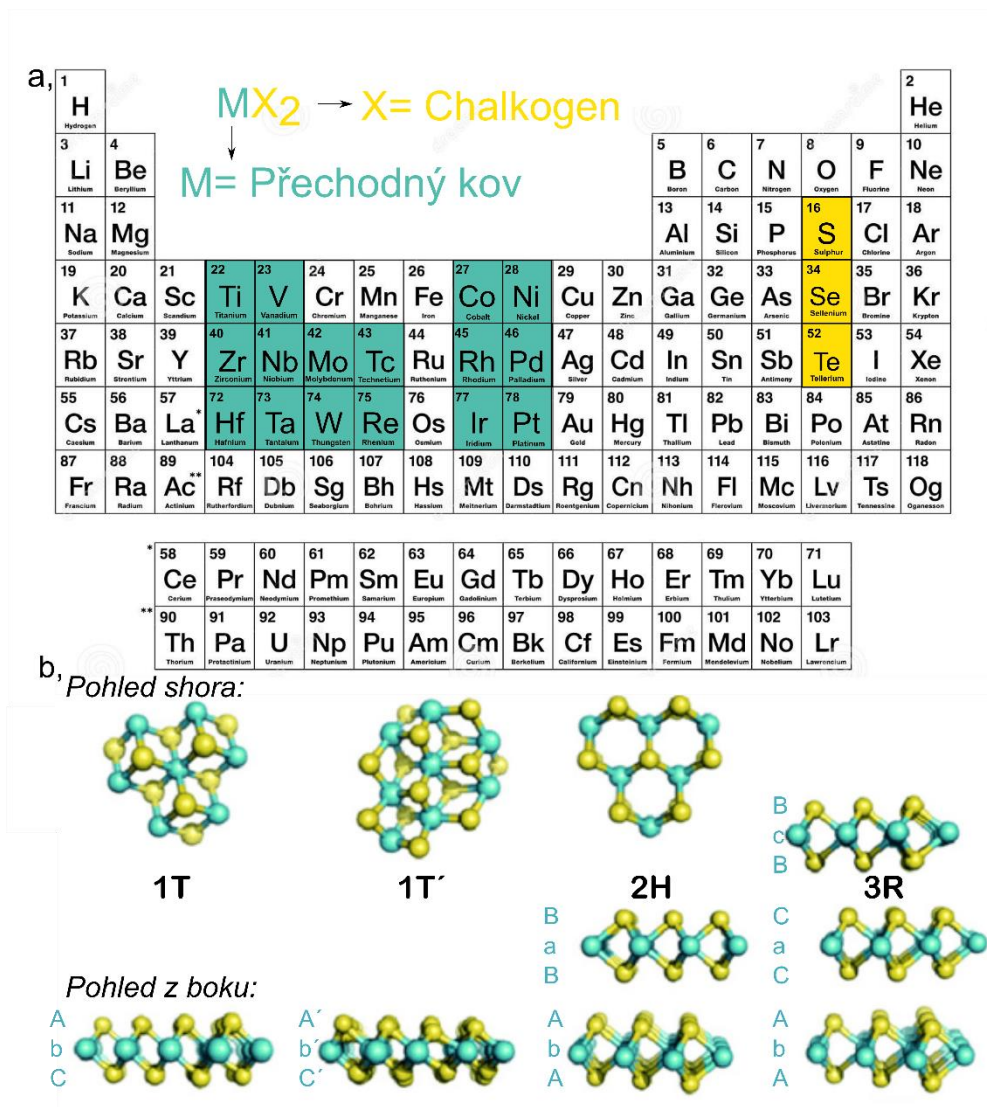
4. 2D materiály studované v této práci

4.1. Chalkogenidy přechodných kovů

Skupina chalkogenidů přechodných kovů jsou sloučeniny obsahující chalkogenidový anion (X) a alespoň jeden další elektropozitivní prvek (M), nejčastěji z 4.-10. skupiny periodické soustavy prvků (**obrázek 7a**). Jejich strukturální vzorec je MX_2 , kde M zastupuje přechodný kov a X je síra, selen nebo tellur. Jedná se o vrstevnaté materiály běžně se vyskytující v přírodě. Jednotlivé vrstvy v materiálu mají tzv. sendvičové uspořádání X-M-X, kde na přechodný kov M připadá 6 vazeb s prvkem ze skupiny chalkogenidů a má tak oktaedrickou či trigonálně prismatickou koordinaci.

Jednotlivé vrstvy jsou mezi sebou vázány slabými vdW interakcemi, díky nim lze z bulku exfoliovat jednotlivé vrstvy a připravit tak 2D materiál. Tloušťka jedné vrstvy se pohybuje okolo 3,5 Å a vzdálenost mezi dílčími vrstvami v základní buňce je okolo 3 Å v závislosti na chemickém složení materiálu. Pro TMDs je charakteristický polytypismus, kdy materiál o stejném chemickém složení může mít několik odlišných strukturálních uspořádání. Bylo zavedeno následující označení pomáhající rychlému určení polytypu: 1T-MX₂, 2H-MX₂ a 3R-MX₂. Počet vrstev (jedna vrstva odpovídá X-M-X) v elementární buňce je označen číslicí, a písmena H, T, R vyjadřují prostorovou symetrii elementární buňky: T-trigonální, H-hexagonální a R rhomboedrickou (**obrázek 7b**). Příprava nanomateriálu o daném polytypu je závislá na podmínkách při syntéze, převážně na prekursoru, teplotě a tlaku. TMDs ve 2D formě jsou stabilizovány strukturálním zvlněním, stejně jako je tomu u grafenu, což je jedna vrstva grafitu [77,78].

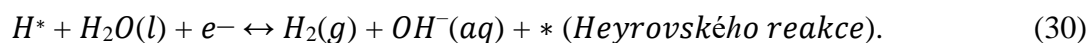
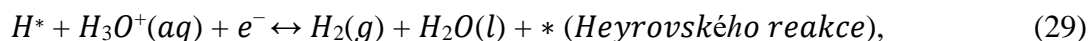
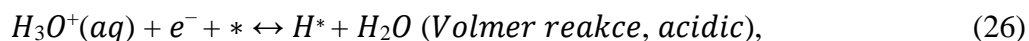
Stejně jako u grafitu dochází i u TMDs ke změnám v pásové struktuře se snižujícím se počtem vrstev díky redukované dimenzionalitě (*quantum confinement*). Například MoS₂ se změní z polovodiče s nepřímým zakázaným pásem na přímý polovodič (zakázaný pás je přímý), a zároveň se zvýší pohyblivost elektronů [79,80]. Velikost zakázaného pásu může být ovlivněna vytvářením směsných krystalů TMDs [81], aplikováním elektrického pole [82,83], elastickou deformací jednotlivých vrstev [84] či dopací [80]. Právě pro tyto fyzikální vlastnosti a jejich aplikovatelnost v elektronice a optoelektronice jsou TMD v posledních letech hojně studovány. Další velmi populární uplatnění TMDs je v elektrokatalýze, což bude rozebráno v následující kapitole.



Obrázek 7: a) Periodická soustava prvků se zvýrazněnými prvky, které tvoří chalkogenidy přechodných kovů. b) Strukturální polytypy TMDs – 1T, 1T', 2H a 3R s vyobrazením pohledu na strukturu shora a z boku. Číslice udává počet monovrstev v struktuře a písmeno značí krystalovou symetrii. Zeleně jsou vyobrazeny atomy přechodného kovu a žlutě chalkogenidu.

Reakce za vývoje vodíku

Reakce za vývoje vodíku – (z *angl. hydrogen evolution reaction, HER*), je jednou z reakcí vznikajících při štěpení vody. Protichůdnou reakcí je reakce za vývoje kyslíku (z *angl. oxygen evolution reaction, OER*). Štěpení vody se provádí buďto elektrokatalyticky nebo fotoelektrokatalyticky, tzn. reakce je iniciována elektrickým napětím nebo světlem. HER může probíhat dvěma rozdílnými reakčními kanály. Prvním je Volmer-Heyrovský mechanismus:



Druhým mechanismem je Volmer-Tafelův:



kde * označuje volné aktivní místo a H^* vodíkový atom navázaný v aktivním místě katalyzátoru. Z termodynamického hlediska je pro oba mechanismy klíčovým krokem navázání vodíkového intermediátu H^* na povrch/hranu katalyzátoru [85].

Pro tento krok lze dobře uplatnit DFT výpočty, protože výpočet vazebné energie atomárního vodíku je relativně jednoduchý. Z vypočtené vazebné energie lze získat Gibbsovu volná energie pro adsorpci vodíku ΔG_H , která přibližně určuje efektivitu daného katalyzátoru pro HER. Pokud dochází k slabé vazbě mezi vodíkem a povrchem, bude celková rychlost reakce ovlivněna především adsorpcí vodíku (Volmerova reakce; **rovnice 26-28 a 31-32**), zatímco pokud bude vazba příliš silná, bude reakce limitována desorpcí molekul vodíku (Heyrovského/Tafelův krok; **rovnice 29-30 a 33**). Z tohoto důvodu je vhodné, aby měl HER katalyzátor $\Delta G_H \approx 0$ [86,87], což vyjadřuje že vodík není vázán ani slabě ani příliš silně. DFT výpočty umožňují poměrně rychle a efektivně určit ΔG_H u velkého množství materiálů a zjistit tak jejich vhodnost pro použití jako katalyzátoru. Pro vizualizaci se pak používá tzv. *volcano plot*, který ukazuje korelaci mezi aktivitou katalyzátoru (experimentálně určená výměnná proudová hustota) a vazebnou energií vodíku (ΔG_H) v duchu Sabatierova principu [88].

Katalytická aktivita jednotlivých chalkogenidů přechodných kovů je rozebrána v kapitole **4.1.1 a 4.1.2**.

4.1.1. Sulfid molybdeničitý

Sulfid molybdeničitý, MoS_2 , je jedním z nejkoumanějších materiálů z řad TMDs. Průmyslově se používá jako suchý lubrikátor či hydrodesulfurizační katalyzátor [89] již přes 40 let, nicméně své největší popularity dosahuje v posledních letech po objevu (exfoliaci) jeho 2D podoby. 2D MoS_2 má vlastnosti velmi zajímavé pro elektroniku - vykazuje výraznou mobilitu elektronů $\sim 200 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ při pokojové teplotě, vysoké hodnoty on/off proudu bez jakéhokoliv hradlového napětí $\sim 10^8$, a zejména přímý zakázaný pás o velikosti $\sim 1,9 \text{ eV}$ oproti bulku, který je nepřímý vodič s hodnotou zakázaného pásu $1,2 \text{ eV}$. Tyto vlastnosti z něj dělají ideálního kandidáta pro elektronické a optoelektronické zařízení.

Struktura a polymorfie MoS_2

Z krystalografického hlediska je MoS_2 anorganická sloučenina nacházející se v přírodě v podobě vrstevnatých molybdeničitých minerálů. Jedná se o stříbřitě černé sloučeniny obsahující převážně 2H polytyp. 3R polytyp je zastoupen pouze z 3 % [90,91]. MoS_2 je tvořen Mo (+4) a S (-2) atomy vázanými v jedné vrstvě v sendvičové podobě S-M-S, každý Mo atom je obklopen šesti atomy síry. Molybden se nachází ve dvou možných koordinacích, a to trigonálně prismatické (2H a 3R polytyp) a oktaedrické (1T polytyp). Jak již bylo zmíněno, v přírodě se vyskytují pouze 2H a 3R struktury, 1T fáze byla připravena experimentálně [92].

Z výše uvedených informací není překvapením, že 2H fáze je nejstabilnější. Experimentální studie ukázaly, že 1T a 3R fáze jsou metastabilní [93]. 2H polytyp má prostorovou grupu symetrie $P6/mmc$ a u jeho jedné vrstvy se projevuje fotoluminiscenční efekt. Hodnoty mřížkového parametru a a c jsou $3,16 \text{ \AA}$ a $12,29 \text{ \AA}$ [94], uvedené pořadí je stejné jako pořadí parametrů. Jednotlivé vrstvy se vyskytují v strukturním uspořádání AbA AbA anebo AbA CbC a jsou označovány jako 2H-AA' a 2H-AB fáze.

Narozdíl od 2H polytypu je strukturní uspořádání u 1T fáze AbC s tetragonální symetrií, kde centrální atom je v oktaedrické symetrii (**obrázek 7b**). 1T polytyp byl syntetizován z 2H fáze v roce 1992 a narozdíl od 2H a 3R fází se jedná o kov (2H a 3R polytypy jsou polovodiče). 1T polytyp se řadí do prostorové grupy $P\bar{3}m1$ a má mřížkové parametry $a = 3,17 \text{ \AA}$, $c = 6,02 \text{ \AA}$ [94]. 1T polytyp je náchylný k vzájemné distorzi sousedních atomů, čímž se 1T přemění do příbuzné struktury s dvojnásobnou velikostí elementární buňky, 1T' polytypu (**obrázek 7**). 1T fáze je tedy

metastabilní a proto nikdy nebyla nalezena v přírodě [95,96]. Funkcionalizací lze stabilitu 1T fáze ovlivnit. K funkcionalizaci a zvýšení stability 1T fáze byly například použity tyto skupiny: -H, -CH₃, -CF₃, -OCH₃, -SCH₃ [97]. Při více jak 25% pokrytí 1T-MoS₂ danými skupinami byla pozorována zvýšená stabilita systému a to i v porovnání s 2H polytypem.

Polovodičový polytyp 3R je tvořený třemi vrstvami s rhombohedrální symetrií. V každé vrstvě se molybdenový atom nachází v trigonálně prismatické koordinaci, stejně jako u 2H. 3R polytyp se řadí do $C3v$ skupiny a má mřížkové koeficienty $a=b=3,1607 \text{ \AA}$, $c=18,344 \text{ \AA}$ [92]. Při jeho přípravě je nutné dodržet specifické podmínky, protože velmi často dochází k vytvoření kombinace 3R a 2H polytypu namísto čistého 3R [98].

Spektroskopické vlastnosti MoS₂

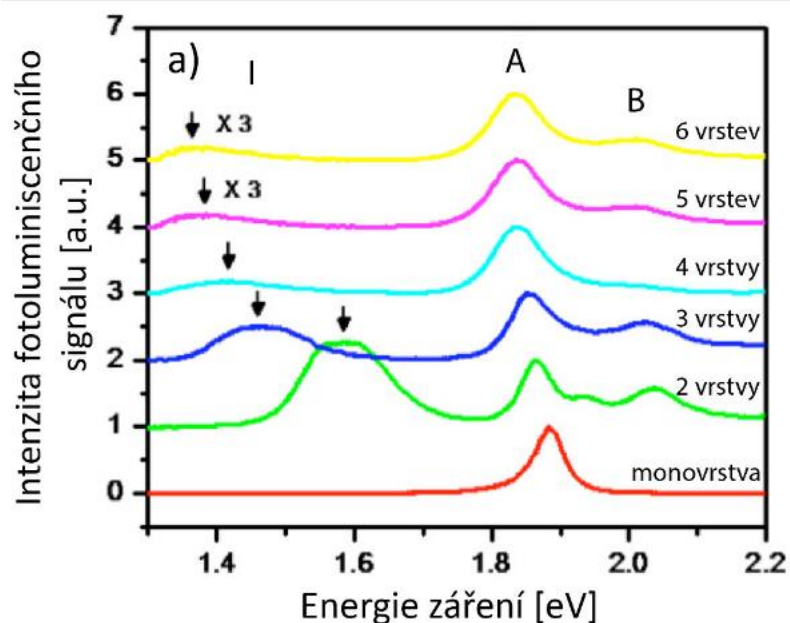
Velmi důležitým nástrojem k rozpoznání 3R fáze od 2H je Ramanova spektroskopie. 2H-MoS₂ má aktivní čtyři Ramanovy módy: 32 cm⁻¹ (E_{2g}²), 286 cm⁻¹ (E_{1g}), 383 cm⁻¹ (E_{2g}¹) a 408 cm⁻¹ (A_{1g}). Mód E_{2g}¹ popisuje protichůdný pohyb molybdenových atomů vzhledem k atomům síry a mód A_{1g} vychází z vibrací sírových atomů ve směru kolmém na rovinu vrstvy. Na základě údajů o těchto dvou módech je možné identifikovat počet vrstev. Při analýze počtu vrstev se využívá toho, že vlnočet Ramanova píku pro mód E_{2g}¹ s rostoucím počtem vrstev klesá, zatímco u A_{1g} píku lze s rostoucím počtem vrstev pozorovat opačnou tendenci [99,100]. Z rozdílné Ramanovy intenzity zmiňovaných dvou píků lze určit o jaký polytyp (2H a 3R) se jedná. [101].

Další hojně používanou metodou k určení fyzikálních vlastností MoS₂ je fotoluminiscence. Z fotoluminiscenčních spekter lze vyčíst velikost zakázaného pásu, která je ovlivněna počtem vrstev MoS₂ (**obrázek 8**). Na **obrázku 8** je vyobrazeno fotoluminiscenční spektrum pro jednu až šest vrstev MoS₂. V této studii byl použit laser s vlnovou délkou 532 nm za normální pokojové teploty [102]. Je patrné, že pro

jednu vrstvu je přítomen pouze jeden pík – označen jako A s energií 1,9 eV odpovídající velikosti přímého zakázaného pásu E_g. Z **obrázku 8** lze vyčíst, že se snížením počtu vrstev na jednu lze pozorovat zvýšení energie záření u píku A a zároveň vymizení intenzity píku B, který je tvořen rekombinací excitonů v K bodě pásové struktury

(**obrázek 9**). Pík I je dle DFT

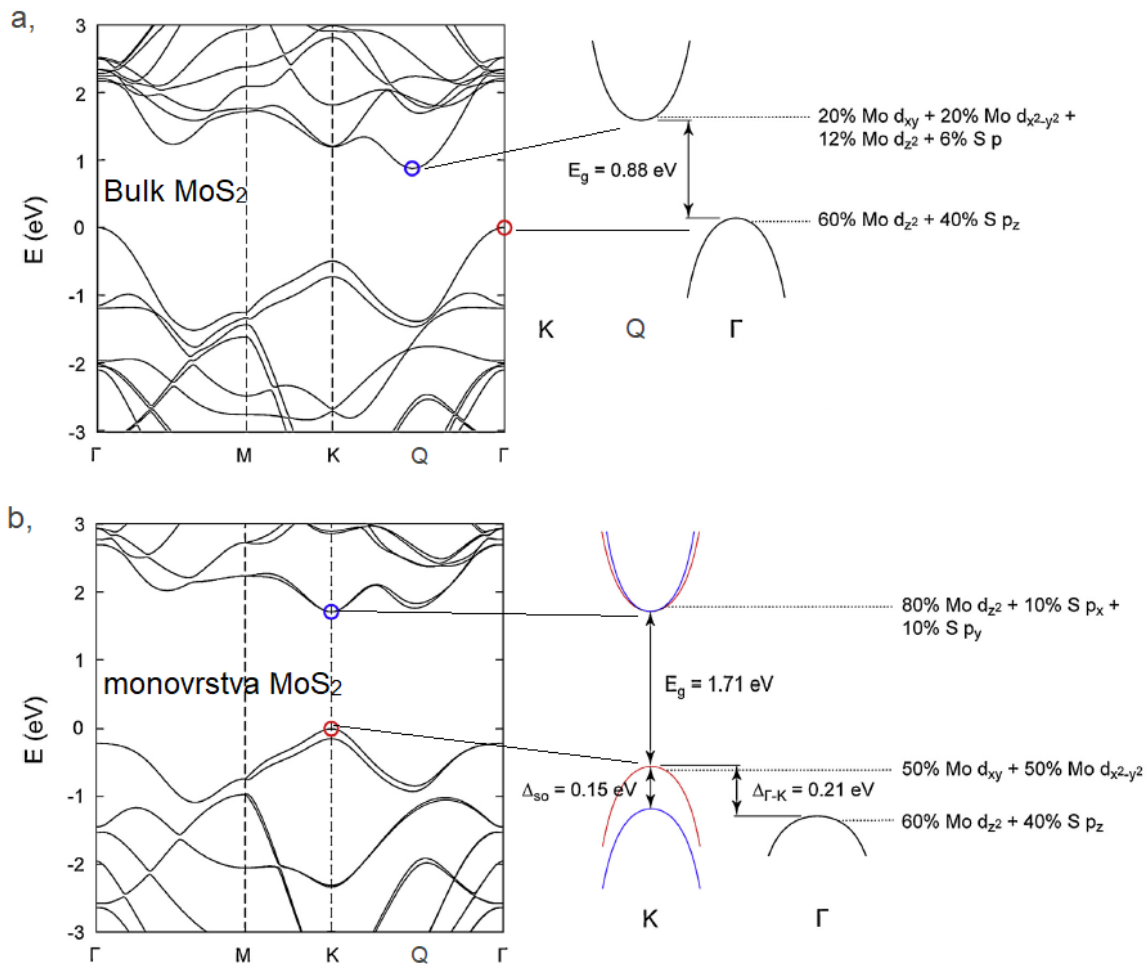
výpočtů vyvolán přechodem mezi minimem vodivostního pásu (*conduction band minimum, CBM*) v bodě Q a maximem valenčního pásu (*valence band maximum, VBM*) v bodě Γ v reciprokém prostoru [102]. Bod Q se nachází mezi body K a Γ a nepatří mezi body vysoké symetrie (*high symmetry points*) (**obrázek 9 a, b**). Nejintenzivnější je u dvojvrstvy MoS₂ a snižuje svou intenzitu a energii s nárůstem počtu vrstev. V případě šesti vrstev je odpovídající emisní energie okolo 1,4 eV a se zvyšujícím se počtem vrstev lze očekávat její další snižování až na hodnotu 1,2 eV [103] odpovídající velikosti nepřímého zakázaného pásu u bulku 2H-MoS₂. Dle výpočtů pomocí GGA funkcionálu je 0,88 eV [104]. Velikost zakázaného pásu vypočtená tímto funkcionálem je oproti hodnotě z experimentu nižší, což potvrzuje známou chybu GGA funkcionálu rozebíranou v **kapitole 2.5.2**. Přesnějších hodnot je možné dosáhnout např. GW aproximací [105] či výpočty provedené hybridním funkcionálem (více v **kapitole 2.5.4**).



Obrázek 8: Fotoluminiscenční spektrum pro jednu až šest vrstev MoS₂. Pro fotoluminiscenci byl použit laser s vlnovou délkou 532 nm a jednotlivé křivky byly normované vzhledem k intenzitě píku A. Převzato z [102].

Na **obrázku 9a, b** lze vidět, že v K bodě jsou VBM i CBM tvořeny převážně lokalizovanými d orbitaly molybdenu. Tyto stavy téměř nejsou ovlivněny mezivrstevnou interakcí (počtem vrstev MoS₂). Zatímco v Γ bodě velkou měrou přispívají k elektronovým stavům p orbitaly síry, čímž dochází k ovlivnění VBM i CBM v závislosti na počtu vrstev v materiálu – jedná se o efekt kvantového omezení (*quantum confinement effect*) [104].

Velikost i typ zakázaného pásu lze dále ladit a kontrolovat; po srolování monovrstvy MoS₂ dochází ke změně z přímého ($\sim 1,85$ eV) na nepřímý ($\sim 1,6$ eV) zakázaný pás [106]. Další možnosti ladění zakázaného pásu nabízí dopování či funkcionalizace. Pomocí funkcionalizace lze měnit velikost E_g u jednotlivých polytypů až o 1 eV v závislosti na použité funkční skupině [97]. To umožňuje specifické přizpůsobení optoelektronických zařízení, jako jsou solární články, fotodetektory nebo světelné diody (LED) pro konkrétní aplikace.

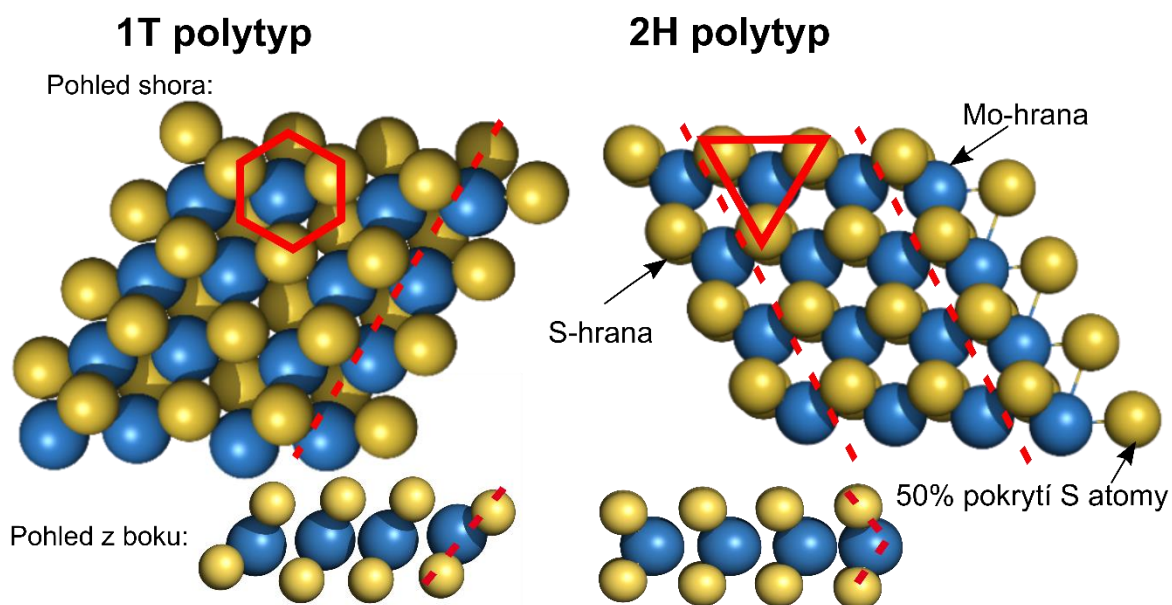


Obrázek 9: **a,** Pásová struktura pro bulk 2H-MoS₂ s detailem pro minimum vodivostního pásu v bodě Q a maximem valenčního pásu v bodě Γ . Zakázaný pás vypočtený GGA funkcionálem má hodnotu $E_g=0,88$ eV a jedná se o nepřímý polovodič. Minimum vodivostního pásu je tvořeno převážně d orbitály molybdenu, kdežto maximum vodivostního pásu je tvořeno kombinací d_{z^2} elektronů molybdenu a p_z elektronů síry majících antivazebný charakter. **b,** pásová struktura pro jednovrstevný 2H-MoS₂ s detailem pro minimum vodivostního pásu v bodě K a maximem valenčního pásu v bodě K. Zakázaný pás vypočtený GGA funkcionálem má hodnotu $E_g=1,71$ eV a jedná se o přímý polovodič. Minimum vodivostního pásu převážně obsahuje d_{z^2} orbitály molybdenu společně s 20% zastoupením p orbitalů síry, maximum vodivostního pásu je plně pokryto d elektrony molybdenu. Inspirováno prací [104].

MoS₂ jako katalyzátor pro HER

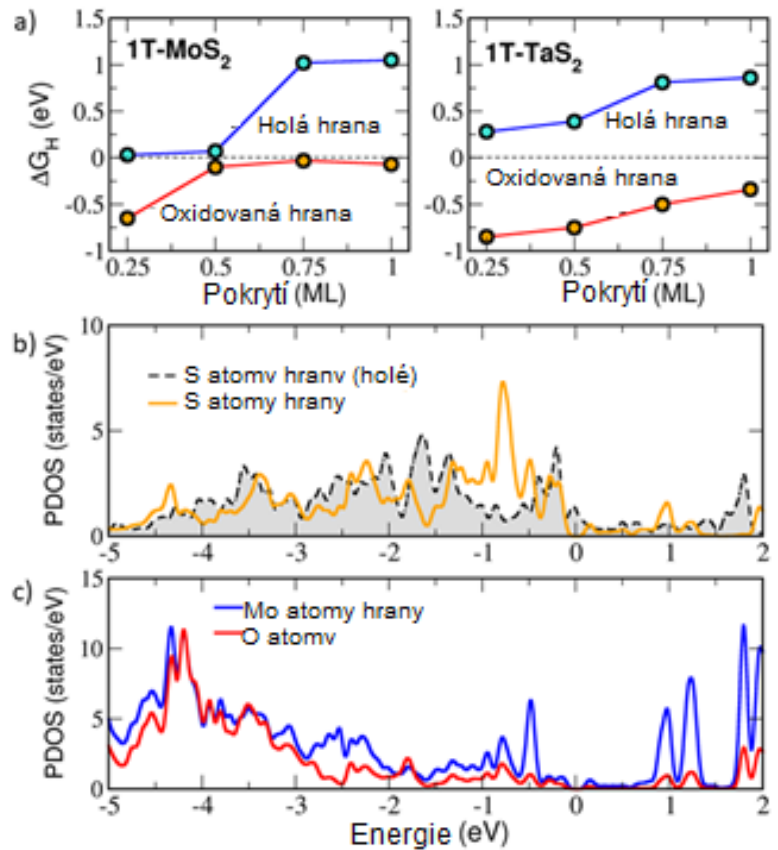
Při katalytických reakcích hraje klíčovou roli aktivní místo katalyzátoru. Jedná se o místo, do kterého je katalyzovaná látka navázána interakcí dostatečně slabou, aby nedocházelo k vytvoření silných kovalentních či iontových vazeb. Katalyzátor jako takový urychluje reakci, ale nevystupuje v sumárním vzorci reakce.

V případě reakce za vývoje vodíku, HER, je nevhodnějším katalyzátorem platina. Avšak přírodní zdroje platiny jsou velice omezené, s čímž se pojí i její vysoká cena. Z těchto důvodů není vhodná pro využití při masivní výrobě vodíku, o kterém se uvažuje jako o alternativnímu a ekologickému palivu do spalovacích motorů. Jako alternativa byl navržen právě MoS₂, protože povrch MoS₂ splňuje podmínku $\Delta G_H \approx 0$ (více v **kapitole 4.1., Reakce za vývoje vodíku**) [107]. Tento návrh vzbudil velký vědecký zájem o použití MoS₂ a TMDs obecně v elektrokatalytických reakcích.



Obrázek 10: Pohled shora a z boku na strukturu hrany 1T a 2H polytypu vzniklé řezem roviny monovrstvy podél zig-zag směru. 1T polytyp má stejné zakončení hrany, zatímco u 2H polytypu vzniknou dva typy hrany: S-hrana a Mo-hrana. Mo-hrana může být poté pokryta dalšími atomy síry a tento typ zakončení hrany je z termodynamického hlediska nejstabilnější. Atomy síry jsou vyobrazeny žlutě a atomy molybdenu modře, přerušované čáry ukazují linii hrany materiálu.

Pozdější experimenty ukázaly, že povrch 2H-MoS₂ není aktivním místem pro HER [107,108] a že aktivita 2H-MoS₂ souvisí spíše s jeho hranami [10 $\bar{1}0$], které jsou vysoce efektivní pro navázání vodíku [109,110]. 2H polytyp má dvě možné zakončení hrany, hranu zakončenou chalcogenidovým atomem (S-hrana) či atomem kovu (Mo-hrana, **obrázek 10**). Dle teoretické studie je nejstabilnější hrana, která je zakončena Mo-atomy s 50% pokrytím atomy síry [111] (**obrázek 10**). Na této hraně se nachází specificky koordinované atomy síry, jíž elektronové stavy podléhají 1D lokalizaci s kovovým charakterem. Právě ten podporuje konverzi H⁺ iontů na molekulu H₂[112]. K zajištění vysoké účinnosti MoS₂ jako katalyzátoru je tedy nutné vytvořit co nejvíce aktivních míst, a tedy navýšit počet hran [110]. Dále je zapotřebí zajistit co nejrychlejší přenos náboje mezi aktivním místem a danou látkou, protože 2H-MoS₂ je polovodič s vysokým elektrickým odporem. Jednou z možností je vytvoření heterostruktury s grafenem, což výrazně zvýší přenos náboje [108]. Dále je vhodné použít grafen jako substrát, což zvýšilo kinetiku HER jak u 1T, tak i u 2H polytypu [113,114]. Nicméně i při splnění všech výše uvedených podmínek je nutné kontrolovat kvalitu materiálu, tzn. jeho chemickou čistotu a také zastoupení jednotlivých



Obrázek 11: Vlastnosti oxidované hrany 1T'-MoS₂ **a)** ΔG_H jako funkce pokrytí hrany vodíkem pro oxidaci 1T(1T') - MoS₂ hrany, u které je tvořen v průběhu oxidace intermediát S-O-Mo v porovnání s holou hranou (bez kyslíkových atomů) společně s grafem analogickým pro 1T-TaS₂ hranu.; **b)** projektovaná hustota p-stavů atomů síry pro oxidovanou 1T' hranu a holou (tzn. neoxidovanou 1T) hranu MoS₂, a **c)** hustota stavů molybdenových a kyslíkových atomů na 1T' hraně. Publikováno v [118].

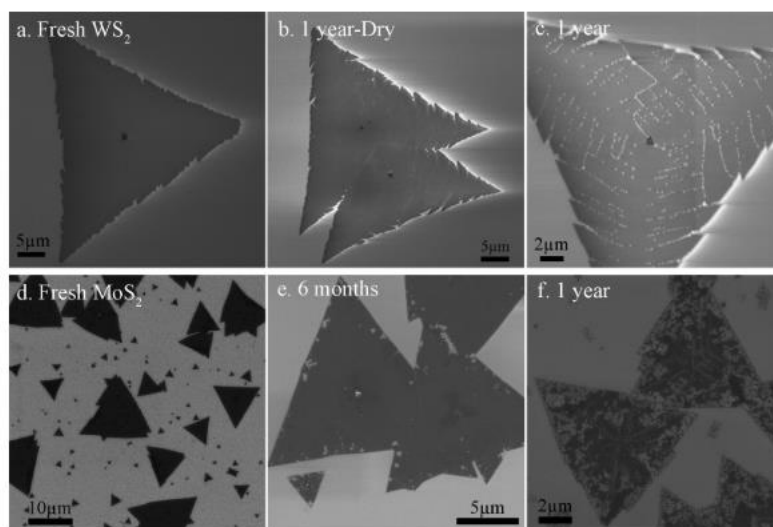
polytypů. Xing Juan Chua s kolegy porovnávali katalytickou aktivitu pro HER u sedmi komerčně dostupných vzorků MoS₂ [115]. Při analýze vzorků pomocí XRD zjistili, že zastoupení fází ve vzorku je proměnlivé. Vzorky, které obsahovaly pouze 2H polytyp měly nižší hodnotu overpotenciálu (okolo -0,59 V) a hodnotu Tafelovy směrnice okolo 120 mVdec⁻¹, což prozrazuje, že rychlost HER byla limitována Volmerovým krokem [116] (viz **kapitola 4.1., Reakce za vývoje vodíku**). Další tři vzorky obsahovaly kromě 2H polytypu i 3R fázi (u některých vzorků i z 40 % hmotnostního obsahu). Hodnoty přepětí byly vyšší (okolo -0,78 V), stejně tak tomu bylo i u Tafelovy směrnice (150 mVdec⁻¹ a více) [115]. Z toho vyplývá, že čistý 2H polytyp s kovovým charakterem hrany je vhodnějším katalyzátorem než 3R polytyp.

1T-MoS₂ je kov i v bulku, takže lze očekávat jeho vysokou HER aktivitu a i experimentální práce zabývající se jeho katalytickou aktivitou HER tomu nasvědčují [85,108,117]. Dle našich výpočtů se 1T-MoS₂ polytyp (**kapitola 4.1., obrázek 9b**) jeví jako vhodný katalyzátor pro HER při 25 a 50% pokrytím hrany vodíkem, při vyšším pokrytí se stává neúčinným (**obrázek 11a**). Nicméně 1T je v atmosféře velmi náchylný na adsorpční oxidaci atomů na hraně (více v **kapitole Mechanismus oxidace monovrstvy 1T-MoS₂**). Po oxidaci hrany dochází ke změně struktury na 1T' polytyp a také k silnějšímu navázání vodíku na hranu. Hodnota ΔG_H pro 25, 50, 75 a 100% pokrytí oxidované hrany je -0,64; -0,12; -0,04 a -0,07 eV [118]. Vazba mezi vodíkem a oxidovanou hranou je tedy pevnější nežli v případě holé (neoxidované) hrany, a to při jakémkoliv pokrytí (**obrázek 11a**). K tomu může docházet proto, že při oxidaci hrany jsou vznikající vazebné stavy při -0,7 eV pod Fermiho hladinou v rezonanci (**obrázek 11b**). U atomů molybdenu, kyslíku a síry nacházejících se na hraně dochází k silné hybridizaci (**obrázek 11c**), což ovlivňuje vazbu vodíku k samotným atomům síry. Navzdory tomu jsou hodnoty ΔG_H téměř termoneutrální a proto i u mírně oxidované hrany by mělo docházet ke katalýze [118]. Experimentální studie nepřímo potvrzují tyto závěry, v případě konverze 2H polytypu na 1T-MoS₂ pomocí interkalace lithiovými ionty byla pozorována zvýšená katalytická aktivita HER a zároveň malý pokles hustoty elektrokatalytického proudu po 1000 cyklech nepřetržitého provozu [114]. Velmi slibné katalytické aktivity bylo dosaženo i při konverzi 2H na 1T-MoS₂ interkalací pomocí N,N-dimethylformamidu, kdy k dosažení proudové hustoty 10 mAcm⁻² byl zapotřebí overpotenciál 262 mV a Tafelovy směrnice měla nízkou hodnotu 53 mV/dec⁻¹ [119]. U 1T-MoS₂ byla prokázána katalytická aktivita i na povrchu [120] narozdíl od 2H fáze, a i proto jsou tak výrazné rozdíly v jejich HER aktivitě.

Stárnutí a degradace MoS₂ v atmosféře

Pro úspěšnou a dlouhodobou aplikaci materiálů v elektronických zařízeních, katalýze, či solárních článcích je nutné zajistit jejich stabilitu. Díky tomu, že mnohé TMDs byly známy jako nerosty, byly i jejich monovrstvy považovány za materiály, které jsou stabilní na vzduchu a nepodléhají oxidaci vlivem normálního prostředí. Tuto hypotézu potvrzovaly i starší teoretické studie s poukazem na vysokou bariéru (1,59 eV) vypočtenou pro úvodní krok oxidace, rozklad molekuly kyslíku na povrchu MoS₂ [121]. V roce 2016 Gao a kolegové otevřeli otázku stability monovrstev 2H-MoS₂ a 2H-WS₂. V průběhu jednoho roku pozorovali u těchto monovrstev degradaci spojenou se „stárnutím“ materiálu jako je vznik rozsáhlých prasklin a změn morfologie.

Ze snímků vzorků získaných pomocí skenovací elektronové mikroskopie (z angl. *scanning electron microscope, SEM*) (obrázku 12) lze vidět, že degradace postupovala od hrany do středu obou materiálů (MoS₂ a WS₂). XPS analýza odhalila nárůst píku odpovídající nově vzniklým vazbám Mo-O a W-O a také změnu atomárního složení v materiálu. U MoS₂ byla pozorována změna z původního 1:2 zastoupení prvků Mo:S na 1:1,03 a u WS₂ na 1:1,33. To naznačuje nahrazení atomů síry za atomy kyslíku. Je nutno zdůraznit, že oxidace obou materiálů probíhala za normálních podmínek [122].



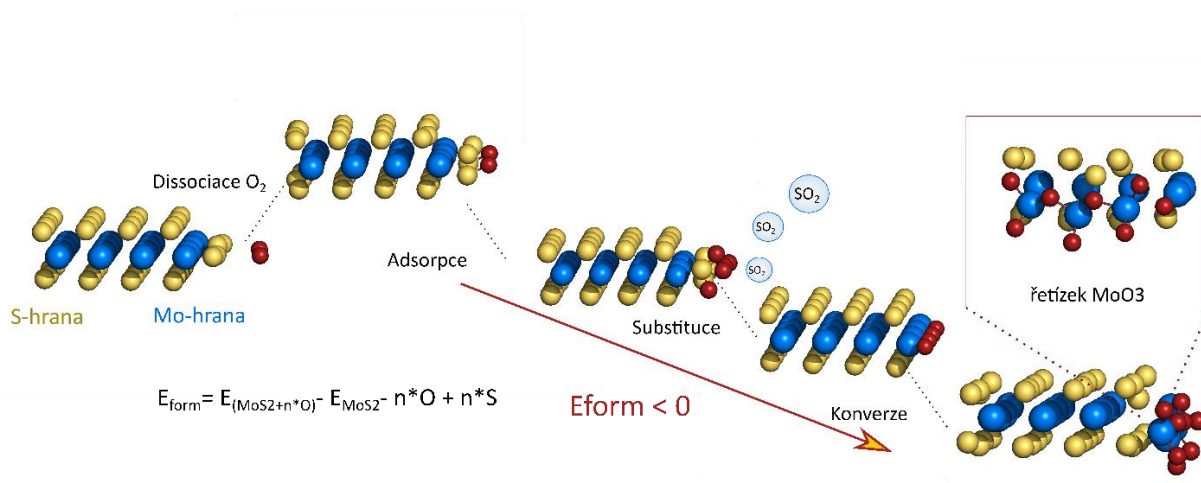
Obrázek 12: SEM snímky monovrstvy WS₂ **a)** čerstvě připravené **b)** skladované po dobu jednoho roku s desikantem **c)** a bez něho. **d)** Snímky čerstvě připravených monovrstev MoS₂, **e)** skladované bez desikantu po dobu šesti měsíců **f)** a jednoho roku. Vzorky byly uloženy za normálních podmínek v místnosti s třídou čistoty 100. Převzato z [130].

Možnost oxidace MoS₂ odehrávající se od hrany směrem ke středu materiálu byla zmíněna již v předchozích studiích [123,124], nicméně detailnější výpočty nebyly provedeny. Zaměřili

jsme se proto na DFT model celého procesu oxidace včetně hrany [118,125]. DFT výpočty nám umožnily popsat proces oxidace na atomární úrovni, včetně nalezení důležitých reakčních kroků oxidace, odkrytí intermediátů a přímého porovnání hrany s povrchem. Tyto údaje lze jen obtížně (či vůbec) získat pomocí experimentu, proto výborně doplňují experimentální výsledky [121,122,125–129]. Námi provedenými DFT výpočty bylo zjištěno, že proces oxidace se u MoS₂ polytypů (1T a 1H) do značné míry liší (**obrázek 13**, **obrázek 16**) [118,125].

Výpočetní postupy pro nalezení mechanismu oxidace u TMDs

Zde je namístě, abychom alespoň částečně přiblížili výpočetní postupy, které jsme použili pro objasnění jednotlivých kroků oxidace 2H a 1T polytypů MoS₂ a TaS₂.



Obrázek 13: Schématické znázornění procesu oxidace na hraně 2H-MoS₂. Proces začíná disociací molekuly kyslíku, díky níž zůstávají atomy O adsorbované na hraně. Při vyšším pokrytí kyslíkovými atomy dochází k tvorbě SO₂ molekul, které mají malou vazebnou energii (0,35 eV) a mohou se z hrany uvolňovat. Vzniklé vakance mohou být postupně zaplňovány kyslíkovými atomy až do té míry, že dochází ke strukturální konverzi na MoO₃. Výpočty formační energie E_{form} byly provedeny dle uvedené rovnice a celý proces je exotermický. Modře jsou vyobrazeny Mo atomy, žlutě S a červeně atomy O.

Nejdříve byly provedeny výpočty mřížkových parametrů pro jednotlivé struktury s následnou optimalizací výpočetních parametrů v softwaru VASP [61,130].

Pro všechny struktury byl zvolen model nanoproužku, který byl „vykrojen“ ze supercely tvořené 4×4 základních buněk. Vykrojení je ve výpočtu realizováno přidáním vakua v směru [010], tedy kolmo na hranu. Z těchto důvodů byl i počet použitých k-bodů pro Brillouinovu zónu 3×1×1. U 2H-TaS₂ jsme pomocí výpočtu grandkanonického potenciálu Ω našli i nejstabilnější typ hrany a dle závislosti energie hrany na chemického potenciálu síry pak popsali její strukturní zakončení v různých podmínkách, **obrázek 20, kapitola Mechanismus oxidace monovrstvy 1T a 2H-TaS₂**. Pro výpočty jsme použili funkcionál optB86b-vdw [33] z řady optimalizovaných GGA funkcionálů obsahujících disperzní interakci (vdW). Výhody optimalizovaných funkcionálů byly popsány v **kapitole 2.5.5**.

Při výpočtu formačních energií, a tedy popis adsorpce a substituce, byly použity rovnice:

$$E_{oxidace} = E_{TMD + n*O} - E_{TMD} - n*\mu_O \quad (34)$$

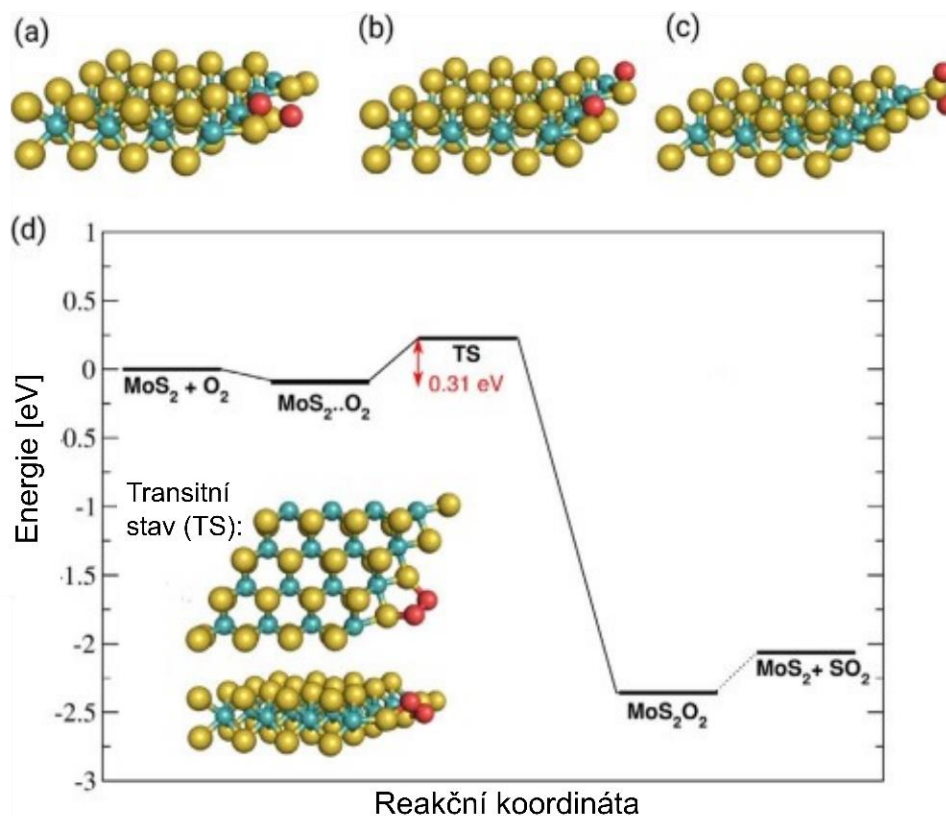
$$E_{substitute} = E_{TMD + n*O - n*S} - E_{TMD} - n*\mu_O + n*\mu_S, \quad (35)$$

kde $E_{TMD + n*O}$ je celková energie nanoproužku MoS₂ či TaS₂ s navázanými n atomy kyslíku na atomech síry/kovu. Hodnota této energie vždy zahrnuje geometrickou relaxaci kyslíku na hraně v dané konfiguraci. E_{TMD} je energie čisté – neoxidované hrany. $E_{TMD + n*O - n*S}$ odpovídá energii zrelaxované hrany TMD, kdy n atomů kyslíku nahradí n atomů síry nacházejících se na hraně. V případě záporné hodnoty formační energie je proces exotermický. V **rovnících 34** a **35** vystupuje ještě chemický potenciál kyslíku μ_O a síry μ_S . μ_O byl vypočítán jako polovina celkové energie jedné molekuly kyslíku v plynném skupenství a μ_S byl vypočítán jako rozdíl H₂S a H₂, protože H₂S je častým prekurzorem při přípravě TMDs [131]. Nutno poznamenat, že obecně je hodnota chemického potenciálu závislá na okolní teplotě a tlaku. V našich výpočtech jsme tuto závislost neuvažovali, jelikož naše výpočty nebyly spjaty s konkrétními experimentálními podmínkami. V případě adsorpce i substituce jsme kyslíky vždy přidávali na hranu po jednom, tudíž konfigurace s více kyslíky např. dva, vycházela vždy ze struktury již zrelaxované hrany, která měla o jeden kyslík méně; pro uvedený případ tedy jeden. Výpočet tak odpovídal postupnému zaplňování hrany atomy kyslíku.

Pro objasnění kinetiky oxidace a výpočet reakčních drah jsme použili NEB metodu (*z angl. Nudged Elastic Band*), která je implementována v programu VASP [132,133]. Podstata NEB je v optimalizaci tzv. images – souboru atomů modelujících reakční dráhu. V každém kroku relaxace

reakční dráhy, jinak řečeno v každé poloze atomů images je hledáno jejich vzájemně energeticky nejvýhodnější uspořádání. Zároveň jsou všechny images spojeny pomocí pružných sil, které působí podél reakční dráhy a drží je mezi počátečním a koncovým stavem. Při výpočtu pomocí NEB metody je tedy nutné zvolit dva fixní stavy – reaktanty (počáteční poloha atomů) a produkty (konečná poloha atomů), pro které počítáme dráhy. Strukturní uspořádání těchto stavů musí být již zrelaxované a mělo by být také co nejstabilnější. Poté je potřeba vytvořit images – POSCARY obsahující geometrické souřadnice jednotlivých image odpovídajících dané dráze. Doporučuje se použít lichý počet images. V souboru INCAR je nutné charakterizovat výpočet pomocí NEB, konkrétně zadat hodnotu IMAGES a definovat parametr SPRING, který popisuje pružné spojení atomů. V našich výpočtech jsme zvolili *climbing image NEB*, které odpovídá hodnota $SPRING = -5$. Z výstupních dat (zrelaxovaných struktur) lze zrekonstruovat reakční dráhu.

Výpočty XPS byly provedeny pomocí kódu FHI-aims [134]. Pro výpočty byly použity geometrie z předchozího výpočtu ve VASPu. Zvolená báze byla „těsná“ (*tight basis set*) pro každý prvek (Ta, S a O) a byl použit funkcionál optB86b-vdW. V rámci výpočtu byla zahrnuta relativistická aproximace nultého řádu a spin-orbitální štěpení. Ta 4f dublet byl vypočten pomocí iterativního spin-orbitálního couplingu dostupného ve FHI-aims. Pro výpočet procesu fotoemise byla aplikována metoda konečného stavu. U ní je vypočtena vazebná energie XPS jako rozdíl energie základního stavu a energie systému s „core-hole“ v jádře v důsledku excitovaného elektronu.



Obrázek 14: Geometrické uspořádání adsorpce dvou atomů kyslíku na hraně 2H-MoS₂ **a)** na dvou sousedních atomech síry; **b)** na dvou atomech síry, které jsou od sebe odděleny jedním neinteragujícím atomem síry; **c)** na atom síry za vytvoření SO₂ molekuly. **d)** Energetický profil pro disociaci molekuly kyslíku na Mo-hraně 2H-MoS₂ s vyobrazeným transičním stavem (TS). Žlutě jsou vykresleny atomy síry, modře molybden a červeně kyslíku.

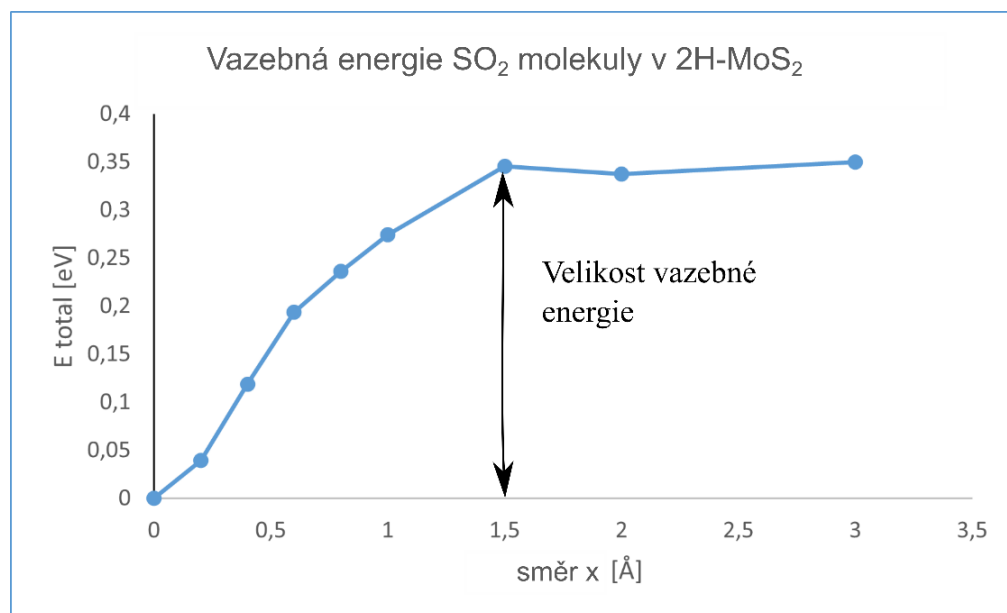
Mechanismus oxidace monovrstvy 2H-MoS₂

Na začátku je potřeba zdůraznit, že 2H monovrstva má dvojí zakončení hrany: Mo-hrana a S-hrana. Nejčastěji se vyskytuje Mo-hrana pasivovaná z 50 % atomy síry (**kapitola 4.1.1, MoS₂ jako katalyzátor pro HER, obrázek 10**) [135]. Již dříve bylo prokázáno, že povrch 2H-MoS₂ je vůči oxidaci inertní (disociační bariéra pro molekulu kyslíku je 1,59 eV [121]), a proto jsme se zaměřili na popsání oxidace výše uvedené hrany 2H-MoS₂ DFT výpočty [125]. Prvním krokem k umožnění oxidace je disociace molekuly kyslíku. K výpočtu pro nalezení sedlových bodů a nejvýhodnější energetické trajektorii dráhy byla použita NEB metoda [133,136] (**kapitola Výpočetní postupy pro nalezení mechanismu oxidace u TMDs**). Velikost bariéry pro disociaci molekuly kyslíku na hraně je pouze 0,31 eV a nezávisí na počáteční poloze molekuly vůči hraně.

Geometrie tranzitního stavu odpovídá molekule kyslíku s délkou O-O vazby 1,89 Å navázanou na dva sousedící atomy síry hrany. Konečným krokem této reakce jsou dva kyslíkové atomy naadsorbované na těchto sousedících atomech síry s délkou vazeb 2,21 a 2,28 Å (**obrázek 14a**). Při hledání reakční dráhy pro disociaci molekuly kyslíku byly uvažovány různé počáteční i koncové stavy reakce, bariéra však nikdy nepřesáhla hodnotu 0,5 eV. Velikost bariéry je výrazně nižší než pro výše uvedenou bariéru na povrchu (1,59 eV).

Z termodynamického hlediska lze uvažovat o adsorpci od jednoho kyslíkového atomu až po osm, bereme-li v úvahu zvolený model hrany. Adsorpci jednoho kyslíkového atomu byla vytvořena silná kovalentní vazba mezi sírou hrany a kyslíkem s délkou S-O vazby 1,51 Å. Adsorpční energie je -0,96 eV. Výsledné hodnoty jsou porovnatelné s výsledky pro adsorpci na povrchu: formační energie je -1,12 eV a délka S-O vazby je 1,487 Å [121]. Při adsorpci dvou atomů kyslíku jsou možné tři pozice na hraně: a) dva sousedící kyslíkové atomy; b) dva atomy síry, které jsou od sebe odděleny jedním neinteragujícím atomem síry; c) na jeden atom síry za vytvoření SO₂ molekuly (**obrázek 14 a, b, c**). Adsorpční energie pro jednotlivé stavy jsou -2,26, -2,37 a -2,24 eV. Hodnoty jsou uvedeny ve stejném pořadí jako vyjmenovaných geometriích. Adsorpce tří atomů kyslíku může probíhat buďto jako adsorpce na tři sousedící atomy síry, anebo adsorpce jednoho kyslíku na jeden atom síry a zbývajících dvou za vytvoření SO₂ skupiny. Těmito geometriím odpovídají formační energie -3,54 eV a -3,27 eV. Z termodynamického hlediska se nejeví formování SO₂ skupin jako výhodnější, nicméně při adsorpci čtyř atomů kyslíku je geometrie dvou SO₂ skupin daleko vhodnější než adsorpce čtyř jednotlivých kyslíků na čtyři atomy síry. Formační energie pro vytvoření dvou SO₂ molekul na hraně je -4,79 eV, zatímco pro čtyři jednotlivé kyslíky na čtyřech sírách je -4,46 eV. Lze vidět trend, kdy se zvyšujícím se počtem adsorbovaných kyslíkových atomů dochází ke snižování adsorpční energie, **tabulka 1**.

Při plném zaplnění hrany kyslíkovými atomy mají O atomy tendenci tvořit SO₂ skupiny zachycené na hraně (**obrázek 13**). Velikost S-O vazeb v těchto skupinách je 1,45 Å a vazby svírají úhel 119,6°, což zcela odpovídá příslušným hodnotám pro molekulu SO₂ v plynné fázi [137]. Vazebná energie SO₂ skupin v hraně je pouhých 0,35 eV, takže skupiny mohou být velice snadno uvolněny z hrany (**obrázek 15**).



Obrázek 15: Graf závislosti výsledných energií vazby SO₂ molekuly vázané k hraně 2H-MoS₂ vzhledem ke směru x. Molekula byla postupně vzdalována od hrany a výsledná vazebná energie je 0,35 eV. Z grafu lze vidět, že energie pro molekulu SO₂ ve vzdálenosti 1,5 Å od hrany konverguje.

Uvolněním SO₂ se v hraně vytvoří vakance síry, díky které se zde může navázat další atom kyslíku přímo na atom molybdenu (vznikne Mo-O vazba). Efektivně tak dochází k substituci atomu síry atomem kyslíku. Substituční energie jednoho kyslíku za atom síry je -1,58 eV. Nutno dodat, že substituce je z termodynamického pohledu výhodnější než adsorpce (**tabulka 1**). Tento proces odpovídá i experimentálním studiím, ve kterých bylo pozorováno snižování atomového poměru mezi atomy Mo a S a zároveň nárůst píku pro Mo-O vazbu [138–140]. Po celkové substituci a zaplnění hrany kyslíkem ($E_{subst} = -6,22$ eV) dochází při další interakci s kyslíkovými atomy k vytvoření MoO₃ řetízku (detail v **obrázku 13**). Strukturální uspořádání atomů v MoO₃ řetízku hrany je v souladu s krystalickým uspořádáním MoO₃ bulku. Tento mechanismus vede k celkové změně struktury v okolí hrany odpovídající SEM snímkům prasklin ve struktuře MoS₂ [122] (**obrázek 12**). Stejně strukturální uspořádání bylo pozorováno také v heterostruktuře obsahující MoS₂ a MoO₃ vrstvy [140]. Experimentální práce též potvrzují nárůst píku pro MoO₃ v oxidačních spektrech MoS₂ [138,139,141].

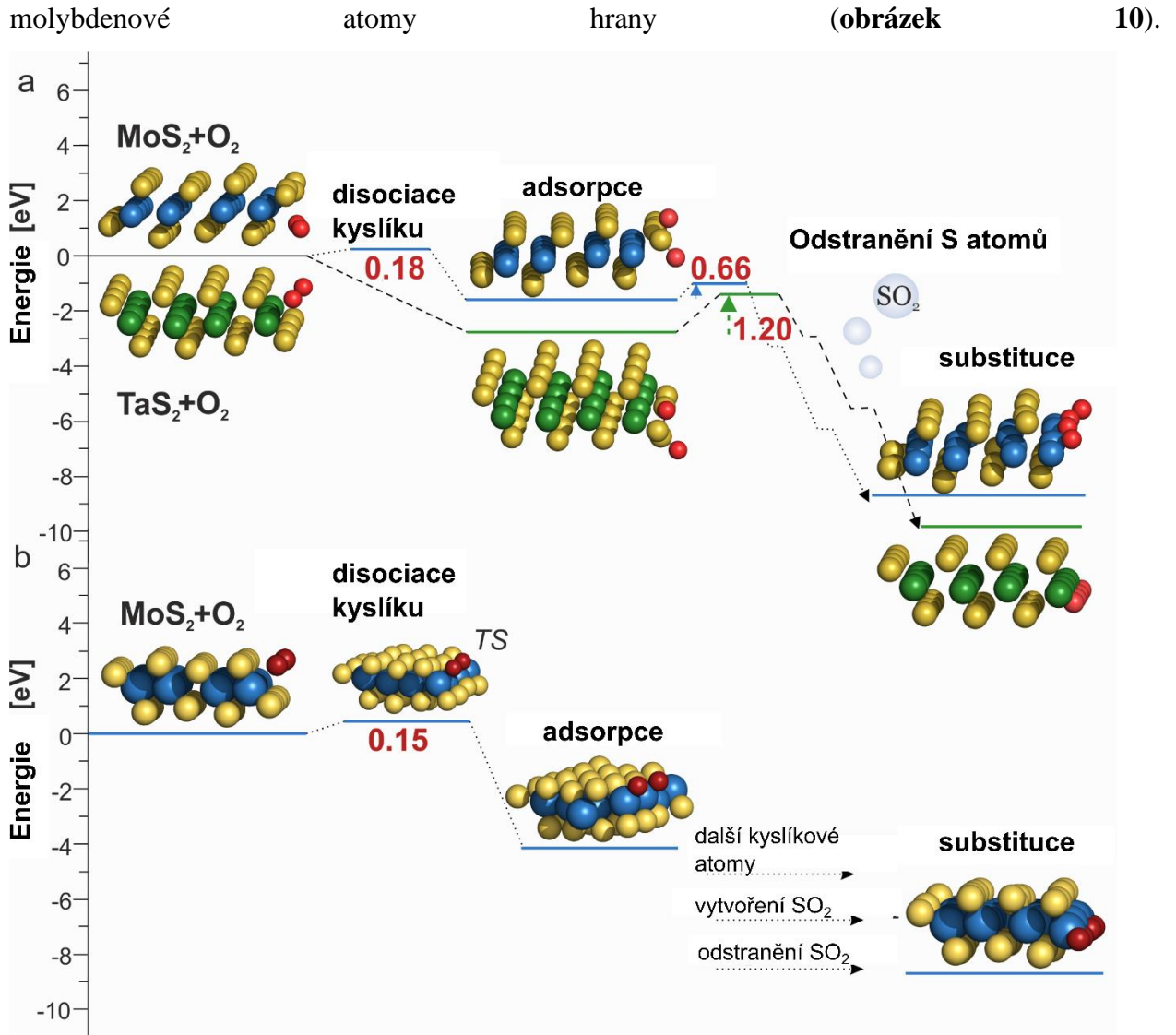
Proces oxidace pro monovrstvu 2H polytypu byl objasněn – dochází k postupnému naadsorbování kyslíkových atomů na atomy síry, vytvoření SO₂ molekul a jejich následnému uvolnění. Tím je vytvořena vakance v hraně, která může být obsazena kyslíkovým atomem. Při vysoké saturaci kyslíkem Mo-hrany dochází k vytvoření MoO₃ řetízku, který odpovídá MoO₃ krystalu. U polytypu 1T-MoS₂ také dochází k oxidaci, nicméně její proces se liší [118].

Tabulka 1: Formační energie (v eV) pro adsorpci a substituci kyslíku na hraně 1H-MoS₂. Per #O označuje formační energie vztahované na jeden atom kyslíku. Publikováno v [133].

Počet kyslíkových atomů:	1	2	3	4
Adsorpce: per #O	-0.92	-2.36 -1.18	-3.54 -1.18	-4.48 -1.12
Substituce: per #O	-1.58	-3.46 -1.73	-5.38 -1.79	-6.22 -1.56

Mechanismus oxidace monovrstvy 1T-MoS₂

Narozdíl od 2H struktury, kde je nejstabilnější hrana pokryta z 50 % atomy síry [135,142] a nemůže ihned docházet k přímé interakci mezi kyslíkovými atomy s atomy molybdenu hrany, jsou u struktury 1T-MoS₂ dva možné kanály oxidace – přes atomy síry anebo přímo na

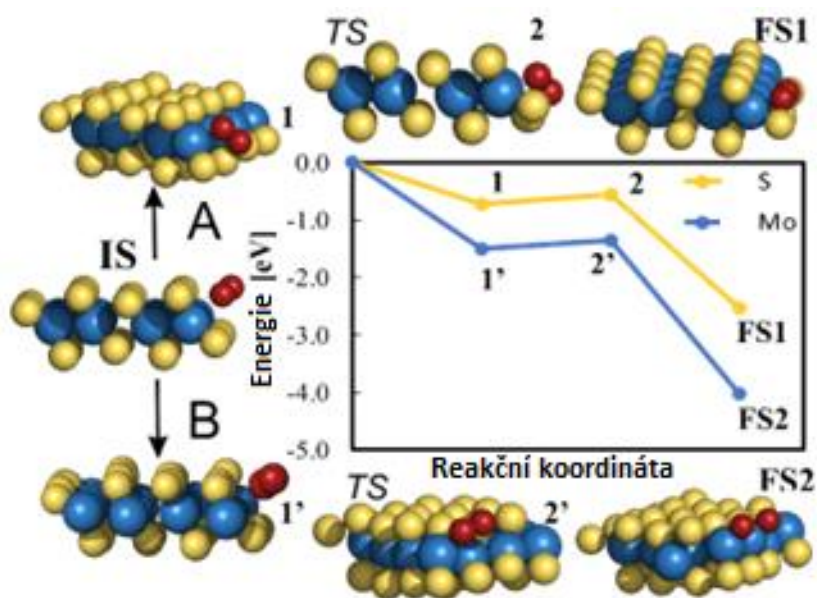


Obrázek 16: Schématické znázornění dvou možných procesů oxidace 1T-MoS₂ a 1T-TaS₂; **a)** oxidace odehrávající na sírových atomech hran 1T-MoS₂ a 1T-TaS₂; **b)** oxidace probíhající na molybdenové hraně 1T-MoS₂. Proces **a)** je u 1T-MoS₂ zpomalen nízkou bariérou pro disociací molekuly kyslíku (0,18 eV), zatímco u 1T-TaS₂ probíhá spontánně. Následně dochází k adsorpci kyslíkových atomů. Tvorba vakance uvolněním S atomů z hrany je klíčovým rozdílem pro proces oxidace 1T-MoS₂ a 1T-TaS₂. Rozdíl v bariérách je téměř dvounásobný, pro 1T-MoS₂ je to 0,66 eV, pro 1T-TaS₂ 1,20 eV. Z termodynamického hlediska jsou výsledné formační energie nižší pro 1T-MoS₂ než pro 1T-TaS₂. V případě oxidace Mo atomů 1T-MoS₂ (proces **b)** probíhá oxidace téměř spontánně až na nízkou disociační bariéru v prvním kroku oxidace. Modře jsou vyobrazeny Mo atomy, zeleně Ta, žlutě S a červeně atomy O.

Oxidace je započata disociací molekuly kyslíku vedoucí k adsorpci kyslíkových atomů na atomy hrany. Zajímavostí je, že v případě disociace molekuly kyslíku na hranu 1T-MoS₂ byly nalezeny dva možné finální stavy s velmi podobnou disociační bariérou. Po disociaci mohou atomy kyslíku být adsorbovány jak na atomy síry hrany s disociační bariérou 0,18 eV nebo i na atomy molybdenu hrany (bariéra 0,15 Å). V obou případech byla počáteční poloha molekuly kyslíku ve vzdálenosti 2,5-3,0 Å od hrany paralelně s atomy hrany (**obrázek 16a, b**). Velikost obou bariér je téměř totožná, avšak adsorpční energie pro navázání kyslíkových atomů na atomy molybdenu je výrazně nižší (**tabulka 4**), lze tedy předpokládat, že oxidace probíhá primárně přímo na Mo atomy hrany. Zároveň nic nevyklučuje, že současně může docházet i k adsorpci na S atomy hrany. Abychom tento proces prozkoumali

detailněji, použili jsme dodatečné výpočty pomocí ab initio molekulární dynamiky. Dynamika ukázala, že ze fyzisorbované molekuly kyslíku téměř okamžitě vzniká intermediát S-O-Mo (**obrázek 17, detail**)

a následně dochází k překročení bariéry 0,18 eV vedoucí k adsorpci kyslíku přímo na atomech Mo. Intermediát S-O-Mo výrazně ovlivní strukturní uspořádání atomů u metastabilního 1T polytypu a dojde ke konverzi v 1T' polytyp (**obrázek 7**) [143,144]. Dle NEB výpočtů může také docházet spontánně k přesunu atomů z pozice A, (dvou naadsorbovaných kyslíků na sírových atomech hrany) do pozice B, (dvou naadsorbovaných kyslíků na molybdenových atomech hrany)



Obrázek 17: Trajektorie disociace O₂ molekuly na hraně 1T-MoS₂. **a)** Disociace na atomech síry s reakčním krokem, kdy se vytvoří tranzitní stav (TS) obsahující S-O-Mo intermediát a finálním stavem FS1. **b)** Disociace na atomech molybdenu s finálním stavem FS2. Počáteční stav (IS) je v obou případech stejný. V grafu jsou vyobrazeny energetické odnohy každého kroku. S atomy jsou žlutě, Mo atomy modře a O atomy červeně. Publikováno v [118].

(**obrázek 17**), protože tento krok je bezbariérový. Adsorbované kyslíkové atomy tedy budou difundovat z pozice na atomech síry do pozice na molybdenech. Nicméně toto strukturní uspořádání nemusí být konečné, protože může docházet k další oxidaci vlivem tvorby vakance. Výpočty pro 2H-MoS₂ ukázaly, že vakance mohou vznikat díky uvolňování SO₂ skupin (**obrázek 16a**). Z termodynamického hlediska je substituce sírových atomů atomy kyslíku výhodnější, protože formační energie jsou nižší než u adsorpce (**tabulka 4**). Pro uvolnění SO₂ skupin 1T-MoS₂ je energetická bariéra 0,66 eV a tento proces se tak stává limitním krokem pro celý proces oxidace [118].

Závěrem lze říci, že oba polytypy podléhají oxidačním reakcím za normálních podmínek i když reakční mechanismy se liší. K zamezení oxidativní degradace bylo navrženo několik přístupů, „zapouzdření“ materiálů v řízené inertní atmosféře [145], jejich funkcionalizací [146] či pasivací hran [147].

4.1.2. Sulfid tantaličitý

Sulfid tantaličitý je především znám kvůli své CDW (z *angl. charge density waves, CDW*) fázi, kterou nalezneme v jeho bohatém fázovém diagramu. Dále je hojně studován pro slibnou katalytickou aktivitu pro HER a OER. Je nutno podotknout, že všechny tyto vlastnosti závisí na strukturním uspořádání atomů – na polytypu.

Struktura a polymorfie TaS₂

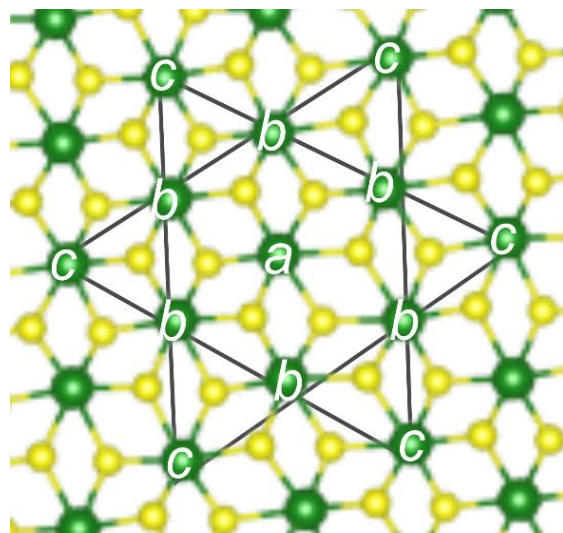
Sulfid tantaličitý je anorganická sloučenina s vrstevnatou strukturou a strukturním uspořádáním atomů podobným jako u MoS₂, což je rozebráno v **kapitole 4.1.1**. V jeho fázovém diagramu převažují 1T, 2H a 3R polytypy, ale najdeme u něj také méně obvyklou 4H či 6R fázi. TaS₂ je nejčastěji studován kvůli 1T fázi, která sama o sobě vykazuje řadu fázových přechodů označovaných jako CDW [148]. V přírodě se nejčastěji vyskytuje ve své 2H fázi, která má stříbřitě šedé zbarvení s charakteristickými hladkými a zrcadlově lesklými ploškami na povrchu. Nicméně přírodní krystaly mohou obsahovat mix 1T a 2H fáze, jejich barva je tmavě šedá s výrazným kovovým leskem, místy lze pozorovat povrchové zvrásnění. V krystalech obsahujících převážně 1T-TaS₂ fázi nebývá nalezeno ideální atomové zastoupení Ta a S prvků (1:2), ale 1:1,76 díky vakancím síry, které přírodní krystaly často obsahují [149].

Tabulka 2: Mřížkové parametry a a c pro jednotlivé polytypy 1T, 2H a 3R-TaS₂. Vypočtené hodnoty metodou EXX-RPA a optB86b-vdW funkciónálem (detailní popis metod je v kapitole 2.5.5.).

Polytyp		1T		2H		3R	
Mřížkový parametr [Å]		a	c	a	c	a	C
Výpočet	EXX+RPA	3.362	5.90	3.316	12.25	3.310	18.30
	optB86b-vdW	3.352	5.90	3.317	12.30	3.317	18.30
Experiment		3.3672 ⁱ	5.9021 ⁱ	3.314 ^j	12.097 ^j	3.32 ^k	17.90 ^k

ⁱreference [150]; ^jreference [151], ^kreference[152]

U 1T-TaS₂ byl objeven fenomén CDW, kdy dochází k spontánnímu narušení symetrie elektronové hustoty vlivem narušení symetrie atomových jader. Vznik CDW fáze a jeho podfází lze připisovat elektron-fononové interakci [148]. V případě 1T-TaS₂ lze CDW rozdělit na 3 podfáze v závislosti na teplotě: nesouměřitelnou (incommensurate ICCDW), téměř souměřitelnou (nearly commensurate, NCCDW) a souměřitelnou (commensurate, CCDW). CCDW fáze se vyskytuje při nízkých teplotách a chová se jako Mottův izolátor [153]. Při zahřívání dochází k přechodu na NCCDW fázi, pro kterou je charakteristická doménová struktura a ve které jsou CCDW fáze od sebe odděleny stěnami s kovovým charakterem [154]. Při dalším zahřívání přejde tato fáze na ICCDW fázi, jež je stabilní za teplot mezi 352 a 543 K [155]. Za ještě vyšších teplot přejde materiál na perfektní 1T strukturu.



Obrázek 18: Strukturální uspořádání CCDW fáze Davidova hvězda. Písmeny a–c jsou označeny atomy tantalu (zelená barva). Atomy síry jsou vyobrazeny žlutě.

Perfektní 1T-TaS₂ struktura patří do prostorové grupy $P\bar{3}m1$. Ta atomy jsou hexagonálně uspořádány a jednotlivé vrstvy atomů síry jsou vzájemně posunuty vůči sobě čili se jedná o uspořádání ABC (**obrázek 7**). Námí vypočtené mřížkové parametry pro 1T-TaS₂ jsou $a = 3,362$ Å a $c = 5,9$ Å (**tabulka 2**) [42], což excelentně koresponduje s experimentálními hodnotami pro TaS₂ prášek $a = 3,3672$ Å a $c = 5,9021$ Å [152]. Výpočty byly prováděny EXX-RPA

funkcionálem (více v **kapitole 2.5.5**) a tento výsledek demonstruje jeho velkou přesnost i u takto komplikovaných materiálů.

CCDW fáze má strukturu zvanou Davidova hvězda (*Star-of-David*), která vznikne spontánním přeuspořádáním atomů 1T struktury. Třináct tantalových atomů vytváří uspořádání ve tvaru hvězdy kolem centrálního atomu, **obrázek 18**. Centrální tantalový atom je označen písmenem a, jemu nejbližších šest atomů je označeno b a cípy hvězdy jsou tvořeny zbylými šesti atomy označenými c. S tím souvisí přesun elektronové hustoty směrem do středu této hvězdy. Přeuspořádáním atomů a elektronové hustoty dochází i k změně fyzikálních vlastností, vznik Davidovy hvězdy vede k změně v pásové struktuře - otevření gapu v oblasti Fermiho hladiny [42,156]. V CDW fázi byla tlakem vyvolána supravodivost, která je zachována i za vysokého tlaku a lhostejná vůči následnému vymizení CDW fáze [153].

2H-TaS₂ polytyp má atomy Ta v hexagonální koordinaci a uspořádání jednotlivých vrstev je buďto AbA BaB, označované jako 2H-AB, anebo AbA CbC – 2H-AA'. V této struktuře je jedna vrstva atomů S-Ta-S zrcadlově otočena a posunuta vůči druhé vrstvě o jednu třetinu. Toto uspořádání není charakteristické jenom pro TaS₂, ale bylo nalezeno také u MoS₂ polytypu [157]. Obě strukturní uspořádání se mírně liší v mřížkových parametrech; vypočtené hodnoty jsou $a = 3,316; 3,310 \text{ \AA}$ a $c = 12,25; 12,05 \text{ \AA}$ [42] (**tabulka 2, obrázek 7**). Hodnoty jsou uvedeny v stejném pořadí, jako jsou zmíněné polytypy. Výraznější rozdíl je v parametru c , což je ovlivněno právě vzájemným posunutím jednotlivých vrstev. U práškového vzorku 2H-TaS₂ byly za pomoci rentgenové difrakce zjištěny mřížkové parametry $a = 3,315 \text{ \AA}$ a $c = 12,10 \text{ \AA}$ [152]. Experimentální rozlišení 2H-AB a 2H-AA' struktur není proveditelné, rozdíl mezi fázemi je totiž velmi malý. Navíc při přípravě vzorků TaS₂ dochází velmi často k vytvoření mixu 2H a 3R polytypu [152,158].

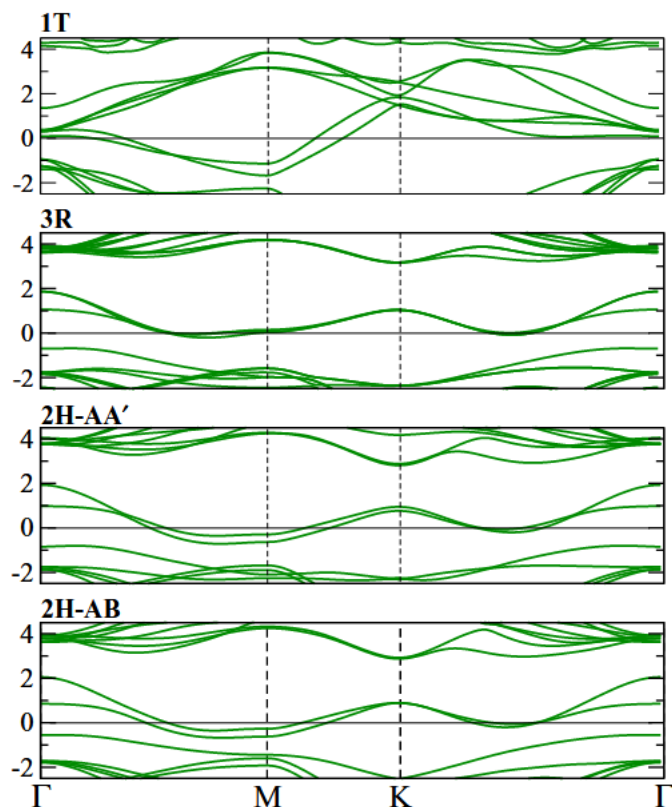
3R polytyp patří do prostorové grupy symetrie R3m. U 3R polytypu je strukturní uspořádání stejné jako 2H-AB, jen je doplněno ještě o jednu S-Ta-S vrstvu, která je posunuta vůči 2H polytypu o jednu třetinu (**obrázek 7b**). Materiál v podobě čistého 3R polytypu je velice obtížné připravit [159]. Z **tabulky 3** lze vyčíst shoda mezi experimentem a námi provedenými EXX+RPA výpočty pro parametr a ($3,32 \text{ \AA}$ experimentálně a $3,310 \text{ \AA}$ výpočtem). Pro mřížkový parametr c je experimentální hodnota zřetelně nižší, $17,90 \text{ \AA}$ experiment oproti $18,30 \text{ \AA}$ vypočtené. To může

být způsobeno právě smíšením 3R a 2H fází, chybami uspořádání (*stacking faults*) či nestechiometrickým poměrem atomů vzniklým při přípravě 3R polytypu [158].

Pásová struktura TaS₂

Polytyp 1T má kovový charakter v rovině vrstvy, zatímco 2H a 3R jsou polovodiče. **Obrázek 19** vyobrazuje pásové struktury pro všechny tyto polytypy vypočítané HSE06 funkcíonálem [42]. Jak lze vidět, tak u 2H-AB, 2H-AA' a 3R polytypu nehraje vzájemné strukturní uspořádání vrstev S-Ta-S významnou roli. Pro tyto polytypy je charakteristický izolovaný subpás ležící na Fermiho energii. Tento pás je tvořený d elektrony, konkrétně d_{z^2} orbitaly Ta atomů. Stavby nacházející se v rozmezí od -1 eV níže jsou tvořeny p-elektrony S atomů lehce hybridizovanými s d-elektrony Ta. Stavby nacházející se nad Fermiho hladinou odpovídají čistě d-elektronům pocházejících z Ta atomů. Pásové struktury jsou téměř totožné až na Ta d_{z^2} subpás, který je u 3R fáze posunut k lehce vyšším energiím, takže jeho převážná část leží nad Fermiho hladinou.

Výrazně odlišná je pásová struktura pro 1T polytyp, ve kterém je koordinace S-Ta-S atomů oktaedrická. 1T polytyp je kovem, kdy jednotlivé pásy v úrovni Fermiho hladiny odpovídají p elektronům S atomů a d elektronům Ta atomů. Subpás tvořený p-elektrony má vrchol pásu 1,0 eV pod Fermiho hladinou, což dobře odpovídá experimentálnímu píku na 1,3 eV ve fotoemisním spektru [155]. Nicméně pásová struktura u 1T fáze výrazně závisí na teplotě a tlaku vzhledem k rozličným vlastnostem jeho CDW podfází, jak bylo uvedeno výše.



Obrázek 19: Pásové struktury polytypů TaS₂ vypočítané HSE06 funkcíonálem. Publikováno v [46].

TaS₂ jako katalyzátor HER

Kromě specifické fyziky spojené s CDW, TaS₂ je hojně studován pro svou elektrokatalytickou aktivitu HER a OER. Ačkoli by se dalo předpokládat, že se vědecká komunita bude zabývat HER především u 1T polytypu, který má kovový charakter (viz **kapitola Pásová struktura TaS₂**), je nejvíce studován 2H polytyp. Nejenom pro jeho přítomnost v přírodě, ale také kvůli tomu, že katalyzátor 1T-TaS₂ je citlivý na okolní prostředí, kdy dochází k jeho částečné oxidaci [160].




U vzorku monovrstvy 2H-TaS₂ připraveného pomocí CVD techniky na zlatě jako substrátu byla nalezena velmi slibná katalytická aktivita u HER, přepětí 65 mV a Tafelova směrnice 33-42 mVdec⁻¹. DFT výpočty bylo zjištěno, že pro HER je aktivní S i Ta-hrana. ΔG_H na tantalových atomech hrany byla -0,04; na atomech síry hrany -0,10 eV [161]. Nicméně slibné experimentální výsledky nebyly v pozdějších studiích potvrzeny. Zhang a kolegové syntetizovali

2H-TaS₂ z prášku tantalu a síry v peci při 1000 °C po dobu 4 dní. Takto připravený materiál vykazoval výrazně horší hodnoty pro katalýzu reakce za vývoje vodíku: hodnota overpotenciálu byla 145 mV při 10 mAcm⁻² a Tafelova směrnice 121 mVdec⁻¹ [162]. Yu s kolegy syntetizovali 2H-TaS₂ na několika různých substrátech: skelném uhlíku, uhlíkové vlákna, molybdenové a zlaté fólii. Z výše připravených kombinací dosáhla nejvyšší aktivity kombinace TaS₂/Au s hodnotou overpotenciálu 101 mV při 10 mAcm⁻² a Tafelovou směrnicí 53 mVdec⁻¹ [163]. Huan a kolegové využili nanoporézní zlato k přímé syntéze vertikálních nanovrstev 1T-TaS₂ za účelem navýšení počtu aktivních míst v podobě hran a bazálních rovin. Hodnota Tafelovy směrnice se v tomto případě pohybovala v rozmezí 67–82 mV dec⁻¹ [160], což je srovnatelné s předchozí studií, kde vystupoval 2H-TaS₂/Au. Nicméně Chen s kolegy exfoliovali 1T-TaS₂ v kapalné fázi za vzniku pórů v bazální rovině, ale zvýšenou aktivitu nepozorovali (Tafelova směrnice 215 mVdec⁻¹) v důsledku oxidace v této oblasti [164]. Výsledky elektrochemických studií jsou tak rozdílné nejspíše kvůli vysoké susceptibilitě 1T i 2H-TaS₂ vůči kyslíku (více v následující kapitole).

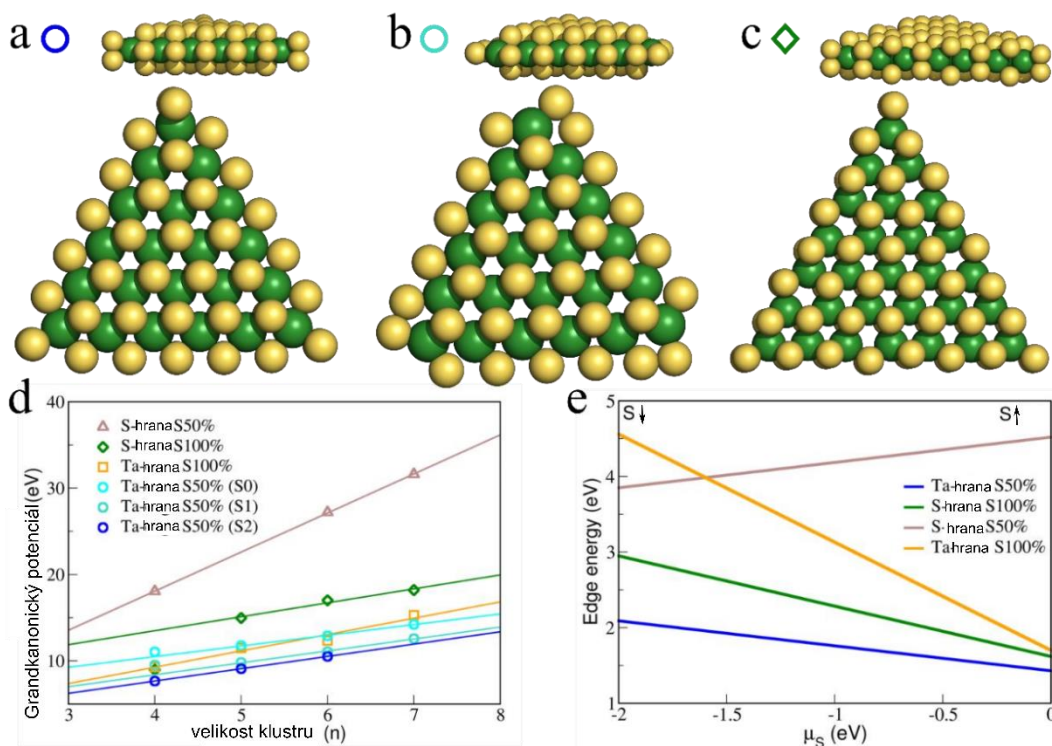
Mechanismus oxidace monovrstvy 1T a 2H-TaS₂

Jak bylo rozebráno v **kapitole 4.1.1.**, oxidativní degradace 2H-MoS₂ [122] přinesla podezření ohledně skutečné stability MoS₂. Logickou otázkou je zda lze očekávat podobné oxidativní chování i u dalších z řad TMDs. Ve stabilitě hraje velkou roli tvar materiálu a i konkrétní struktura (zakončení) hrany, jak bylo již zmíněno výše (**kapitola 4.1.1**). Nanočástice MoS₂ jsou nejstabilnější v trojúhelníkovém tvaru se zakončením hrany Mo-atomy, u které jsou volné vazby na Mo atomech pasivovány dodatečnými atomy síry [135,165]. Je tomu tak ale i u TaS₂?

V naší publikaci [166] jsme se zaměřili na určení strukturního uspořádání a preferovaného zakončení hrany u 2H-TaS₂ polytypu, typu AbA BaB. Preferovaný tvar nanočástic bude záviset na chemickém potenciálu síry. Při podmínkách bohatých na síru nalezneme TaS₂ ve formě deformovaného hexagonu, jehož hrana je zakončena Ta atomy, zatímco při opačných podmínkách bude mít TaS₂ tendenci tvořit trojúhelníky, **obrázek 20**. Experimentálně byly připraveny mixy těchto tvarů [161], což potvrzuje naše výpočty. V rámci experimentálních studií nebylo studováno, zdali je materiál na vzduchu stálý. Proto jsme následně využili získaný model hrany a provedli DFT výpočty oxidace 2H polytypu TaS₂ [166].

Tabulka 3: Formační energie v [eV] pro adsorpci kyslíku na sírových atomech a substituci sírových atomů na hrany 2H-TaS₂. Publikováno v [170].  Sousední;  Oddělené jedním neinteragujícím S atomem;  Přítomnost SO₂

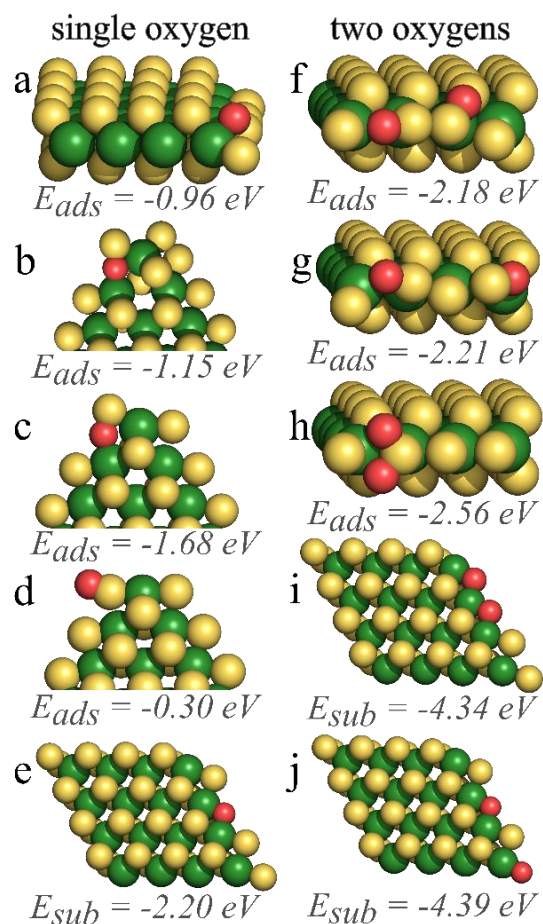
Počet kyslíkových atomů:	1	2			3		4	
				SO ₂				
Adsorpce	-0,96	-2,18	-2,21	-2,56	-2,73	-3,59	-4,82	-4,71
per #O		-1,09	-1,11	-1,28	-0,91	-1,20	-1,21	-1,18
Substituce	-2,20	-4,34	-4,39	x	-6,42		-8,29	
per #O		-2,17	-2,20		-2,14		-2,07	



Obrázek 20: Modely hran nanoklastru trojúhelníkového tvaru TaS₂: Ta-hrana pokrytá z 50 % atomy síry s rohem obsazeným **a)** dimerem síry, **b)** jedním atomem síry, **c)** S-hrana vykazující rekonstrukci dimeru, **d)** grandkanonický potenciál Ω jako funkce velikosti shluku n , **e)** energie hrany jako funkce chemického potenciálu síry, šipky označují podmínky bohaté nebo chudé na síru. Žlutě jsou vyobrazeny atomy síry, zeleně atomy tantalů. Publikováno v [170].

Naše výsledky ukazují, že z termodynamického hlediska je velice výhodná ať již adsorpce atomů kyslíku na hraně, či jejich substituce (**tabulka 3**). Výpočty byly prováděny jak na konečném modelu hrany (trojúhelníkový nanoklaster), tak pomocí periodického modelu –nanoproužku (*nanostripe*) vycházejícího ze 4×4 supercely (**obrázek 21**). Adsorpční energie jednoho atomu kyslíku na hraně nanoproužku je -0,96 eV, což je srovnatelné s MoS₂ hranou, kde je adsorpční energie kyslíku -0,92 eV [125]. Nicméně významný rozdíl byl pozorován v navázání atomu kyslíku na hranu. U 1H-TaS₂ se kyslíkový atom váže do můstkové pozice mezi atomy síry a tantalů (**obrázek 21**), kdežto u 1H-MoS₂ dochází k vazbě přímo na atom síry (**obrázek 13**). Následná adsorpce dalšího kyslíku na nanoproužek vede ke třem možným pozicím atomů kyslíku *a*,

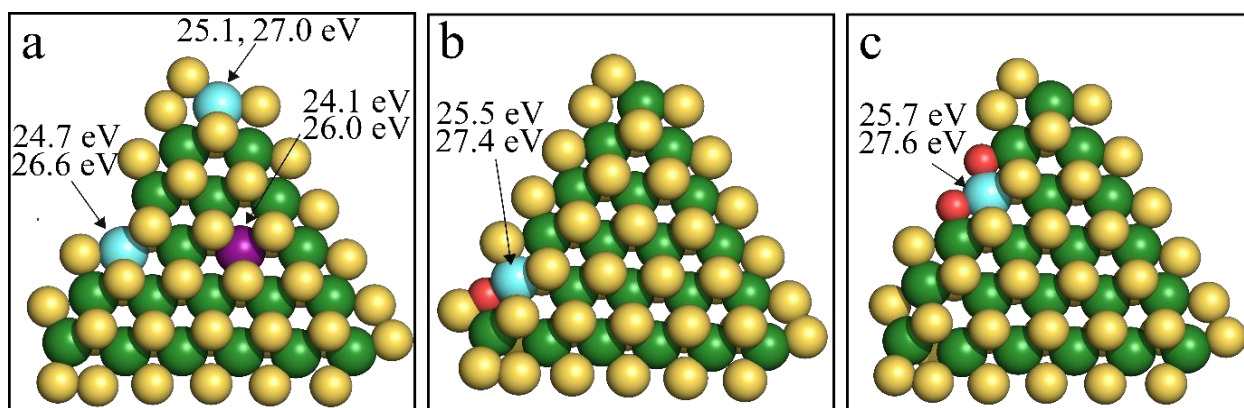
vytvoření SO₂ molekuly na hraně (**obrázek 21h**); *b*, O adsorbovaný na dvou atomech síry, které jsou od sebe odděleny jedním neinteragujícím sírovým atomem (**obrázek 21g**); *c*, O na dvou sousedních sírových atomech (**obrázek 21f**). Z hlediska adsorpčních energií jsou pozice téměř totožné -2,21; -2,56 a -2,18 eV v uvedeném pořadí. SO₂ skupiny na hraně mají velikost S-O vazby 1,61 Å a vazby svírají úhel 98,2°. V porovnání s SO₂ molekulou jsou délky vazeb větší (1,48 Å u molekuly) a úhel je daleko menší (119° u molekuly SO₂) [137]. Vazebná energie SO₂ skupiny na hraně je velmi vysoká, 2,39 eV. SO₂ skupina je tedy na hraně silně vázána a nemůže docházet k jejímu uvolnění ponechávajícímu vakanci na hraně materiálu vhodnou pro substituci kyslíku. Zde tkví hlavní rozdíl mezi oxidací 2H-TaS₂ a 2H-MoS₂. Odpovídající vazebná energie SO₂ skupin je u MoS₂ pouze 0,39 eV [125]. I když jsou pro TaS₂ formační energie pro substituci na hraně výrazně nižší než odpovídající energie pro MoS₂ (**tabulka 3** a **tabulka 1**). V případě konečného modelu – trojúhelníku je energie pro odstranění atomů síry nacházejících se v rohu klastru nízká, dochází k odkrytí koordinačně nenasyceného místa tantalového atomu, a tudíž lze předpokládat že k substituci bude docházet primárně zde. Avšak substituce kyslíku může



Obrazek 21: Mechanismus oxidace 2H-TaS₂ pro jeden a dva atomy kyslíku na modelech nanoproužku a nanoklastru; **a-d**) adsorpce kyslíkového atomu do můstkové polohy mezi S a Ta atomy v různých pozicích daných modelem. Substituce **e**) O atomu na Ta-hraně nanoproužku. **f-h**) Adsorpce dvou kyslíkových atomů na nanoproužku do různých pozic na hraně. Substituce dvou kyslíku atomů namísto **i**) dvou sousedících atomů síry a **j**) dvou atomů síry, které jsou odděleny jedním neinteragujícím S atomem. Ta atomy jsou zeleně, S atomy žlutě a O atomy jsou vyobrazeny červeně. Publikováno v [170].

být u 2H-TaS₂ limitována nedostatkem těchto vhodných míst.

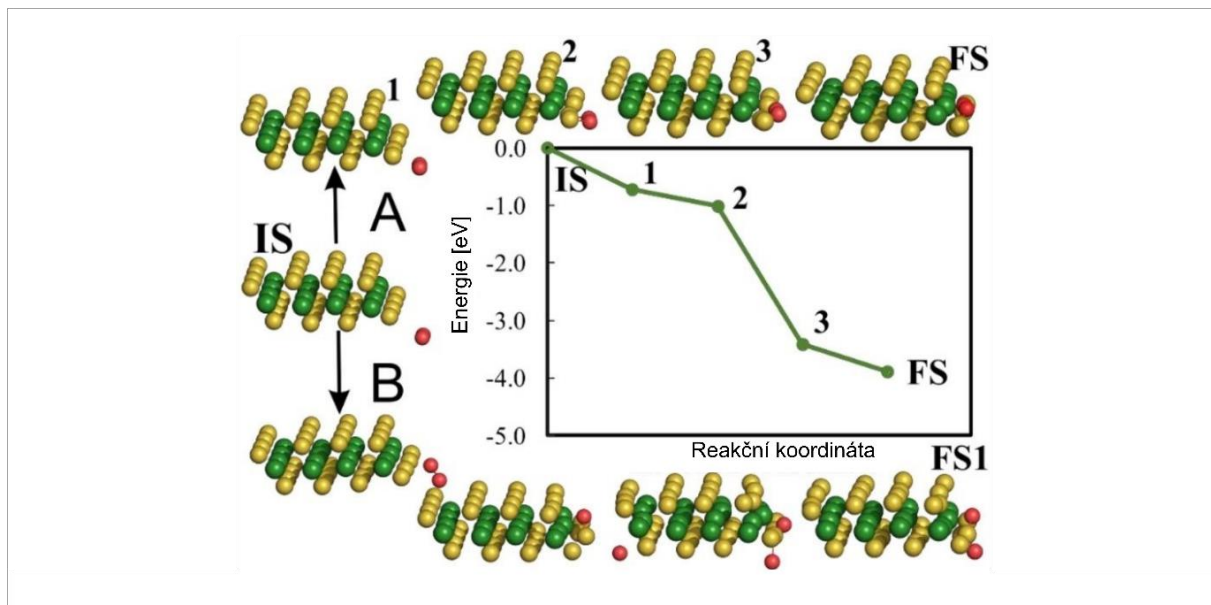
Nicméně v řadě experimentálních studií bylo pozorováno zvýšené množství kyslíku ve struktuře 2H-TaS₂. Chamlagain a kolegové zaznamenali píky odpovídající kyslíkovým atomům při XPS analýze čerstvě exfoliovaného 2H-TaS₂. Pokud materiál dále zahřivali po dobu tří hodin na 300 °C, došlo k úplné transformaci na Ta₂O₅ [167]. V rámci našeho výpočtu XPS jsme poukázali na nemožnost rozlišení počátečních kroků oxidačního procesu (adsorpce, vytvoření vakance, substituce) ve spektrech kvůli blízkosti energií odpovídající jednotlivým krokům, **obrázek 22**. (Podrobnosti výpočtu lze nalézt v kapitole **Výpočetní postupy pro nalezení mechanismu oxidace u TMDs**.) Počáteční oxidace hrany 2H-TaS₂ by měla být pozorována posunem a symetrií Ta 4f dubletu směrem k vyšším energiím. Zároveň je třeba poznamenat, že (jedno- a dvou- sírové) vakance jsou nejjednodušší a nejrozšířenější defekt, který byl experimentálně pozorovaný u TMDs [168–170] a jejich přítomnost může umožnit substituci a další konverzi na Ta₂O₅ [153].



Obrázek 22: Modely použité pro výpočet vazebných energií Ta 4f XPS: **a)** hrana s jednou vakancí síry; **b)** jeden atom kyslíku je adsorbovaný v poloze můstku mezi atomy S a Ta a **c)** hrana, na které dva atomy kyslíku nahradily dva atomy síry. Ta atomy jsou zeleně, S atomy žlutě. Atomy Ta vybrané pro výpočty XPS jsou rozlišeny modrou a fialovou barvou. Publikováno v [170].

V **tabulce 5** jsou shrnuty výsledné formační energie pro adsorpci kyslíkových atomů na S a Ta atomech na hraně nanoproužku a také pro substituci za S atomy na hraně pro 1T-TaS₂. V porovnání s 1T-MoS₂ jsou výsledné energie nižší ale jejich charakter se nemění, takže lze

očekávat podobné chování tohoto materiálu. Nicméně v případě 1T-TaS₂ nedochází k oxidaci kovových atomů, jako tomu bylo u 1T-MoS₂, protože bariéra pro disociaci molekuly vedoucí na Ta atomy je 0,77 eV. Po disociaci O₂ molekuly dochází k adsorpci kyslíkových atomů na S atomy na hraně v závislosti na počáteční poloze molekuly kyslíku (**obrázek 23**). Pokud je molekula rovnoběžná s hranou, výsledkem disociace jsou atomy kyslíku adsorbovány na dvou sousedících atomech síry. U polohy molekuly kolmé na hranu docházelo k vytvoření SO₂ struktury. NEB výpočty nebyla u obou trajektorií nalezena žádná reakční bariéra (**obrázek 23**). Z toho důvodu byl proveden výpočet ab initio molekulární dynamikou při 300 K. Počáteční stav molekuly kyslíku byl stejný, jako v případě NEB výpočtu a systému bylo dovoleno vyvíjet se v čase po 10 000 krocích s časovým krokem 0,1 fs. Molekula kyslíku disociovala již v 900 kroku, což potvrzuje sponntánost reakce. Disociovaná molekula kyslíku měla tendenci tvořit SO₂ skupinu na hraně. Nicméně narozdíl od MoS₂ polytypů je vazebná energie SO₂ molekuly vysoká 1,2 eV (**obrázek 16a**) a nemůže tak docházet k jejímu uvolnění [118].



Obrázek 23: Dráhy pro disociaci molekuly kyslíku na hraně monovrstvy 1T-TaS₂. Dráha A byla analyzována metodou NEB. Graf ukazuje energie odpovídající číslům kroků disociace oddělujícím počáteční stav (IS) od stavu konečného (FS). Dráha B má stejný počáteční stav (IS) a byla analyzována výpočtem molekulární dynamiky pomocí VASP – detaily výpočtu v textu. Publikováno v [118].

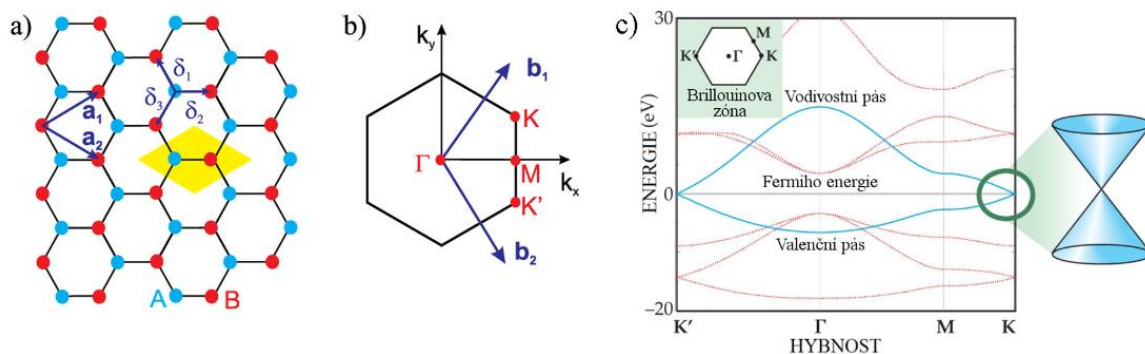
Na základě našich výsledků lze shrnout, že u obou TaS₂ polytypů dochází k velmi rychlé disociaci vzdušného kyslíku, avšak u obou je limitujícím krokem tvorba vakance v materiálu. Teoreticky tedy dochází pouze k adsorpční oxidaci vedoucí k pasivaci hran a stabilizaci materiálu. Tuto hypotézu potvrzuje řada experimentálních studií. Během přípravy mono- a vícevrstevnatého 1T-TaS₂ bylo zaznamenáno jejich strukturní poškození způsobené oxidací, přestože jejich syntéza z Ta₂Cl₅ a S prekurzorů probíhala v peci, ze které byl odčerpán kyslík za použití Ar [172]. U exfoliovaných vloček 1T-TaS₂ s rozměrem pod 5 nm došlo k ztrátě CDW fononů kvůli jejich spontánní oxidaci [173]. Vrchní vrstva u 2H-TaS₂ syntetizovaném na Ag/BN substrátu při 300°C byla zcela zoxidována [174]. A na závěr je nutné také podotknout, že u všech TMDs jsou sírové (single a double-) vakance nejjednodušším a nejčastějším defektem [169,175,176] a oxidace tedy může být ovlivněna kvalitou konkrétního vzorku.

Tabulka 4: Formační energie v [eV] pro nejstabilnější konfigurace adsorpce/substituce kyslíku na atomech síry či kovu (Mo, Ta) na hraně 1T'-MoS₂ a 1T-TaS₂. Publikováno v [118].

Počet kyslíkových atomů	1		2		3		4	
	MoS ₂	TaS ₂	MoS ₂	TaS ₂	MoS ₂	TaS ₂	MoS ₂	TaS ₂
Adsorpce na S atomech	-1,37	-1,47	-2,73	-3,18	-4,07	-4,45	-5,39	-5,61
per #O			-1,37	-1,59	-1,18	-1,48	-1,35	-1,40
Adsorpce na atomech kovu	-2,62	-2,57	-4,17	-4,66	-5,87	-6,30	-7,26	-7,56
per #O			-2,09	-2,33	-1,96	-2,10	-1,82	-1,89
Substituce	-2,50	-2,61	-4,86	-5,08	-6,60	-7,51	-8,83	-9,81
per #O			-2,43	-2,54	-2,20	-2,50	-2,21	-2,45

4.2. Grafen

Objevení grafenu v roce 2004 vedlo k intenzivnímu výzkumu, hledání způsobů jeho přípravy a aplikaci v praxi, a zejména k otevření dveří do 2D světa [63]. Grafen se skládá z uhlíkových atomů mající sp^2 hybridizaci, vytváří 2D hexagonální strukturu poskytující mu velkou plochu [63]. Tato alotropická modifikace uhlíku obsahuje v primitivní buňce 2 atomy uhlíku. Atomy jsou od sebe vzdálené $1,42 \text{ \AA}$ (**obrázek 24a**). Grafen je především znám pro svoje elektrické a optoelektrické vlastnosti – jedná se o polovodič s nulovým zakázaným pásem, tedy polokov. To je způsobeno obsazením elektronových hladin σ a π . Atomy uhlíku se vážou σ vazbou a tvoří hybridizované sp_x a sp_y orbitály. Zbylý čtvrtý elektron každého uhlíku v grafenové struktuře se nachází v p_z orbitalu a podílí se na slabé π vazbě kolmé k rovině σ vazeb. Tvoří se tak pásy π valenčních a π^* vodivostních delokalizovaných elektronů. Tyto pásy se skýtají ve bodech K a K' první Brillouinovy zóny, v tzv. Diracových bodech (**obrázek 24c**) [177].

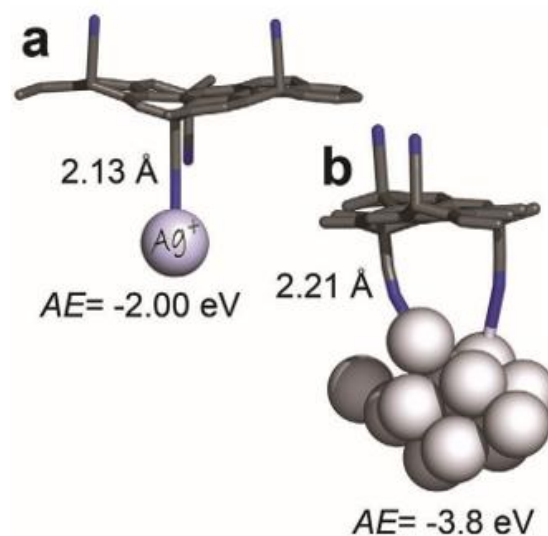


Obrázek 24: a) Hexagonální mřížka grafenu s dvěma druhy atomů uhlíku A a B. Translační vektory primitivní mřížky a_1 a_2 jsou vyznačeny modře. Žlutě je vyznačena primitivní mřížka. b) První Brillouinova zóna grafenu s vyznačenými významnými body a také translačními vektory reciproké mřížky b_1 a b_2 . c) Pásová struktura grafenu s vyznačeným Diracovým bodem. Převzato a upraveno z [178,179].

V okolí K bodu jsou vodivostní a valenční pásy lineární a nosiče náboje mají nulovou efektivní hmotnost, tím pádem jejich pohyblivost je velmi vysoká, což z něj dělá skvělý vodič. Nicméně jeho vodivost výrazně ovlivňuje počet vrstev a defekty v materiálu. Z experimentálních studií vyplývá že vodivost grafenu závisí na teplotě a také na počtu poruch v struktuře [180]. Z jeho pásové struktury je zřetelné, že grafen je schopen absorbovat elektromagnetické záření všech vlnových délek spektra, čili je transparentní [181].

I přesto má grafen své nedostatky, které možnosti k jeho aplikaci omezují; nulovou magnetickou odezvu, náročnou přípravu ideální monovrstvy, náchylnost k oxidačnímu prostředí či hydrofobní chování. Aplikace v elektronice omezuje jeho nulový zakázaný pás. Proto se vědecký svět téměř okamžitě po objevu grafenu začal zabývat přípravou jeho funkcionalizovaných derivátů.

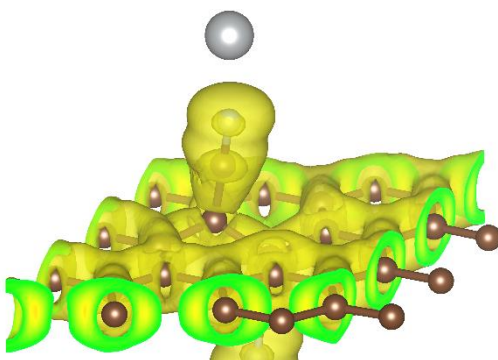
Fluorografen a grafen oxid (GO) představují nejrozšířenější grafenové deriváty. Fluorografen je připravován přímou syntézou grafitu a fluoru při vyšších teplotách. Vzniklý fluorid grafitu je potřeba mechanicky rozdělit na jednotlivé vrstvy – fluorografen [182,183]. Grafen oxid se nejčastěji připravuje modifikovanou Hummersovou metodou, což je silná oxidace povrchu grafitu pomocí směsi KMnO_4 a koncentrované H_2SO_4 , čímž dojde k navázání hydroxylových, epoxidových a karboxylových na grafen. Následně lze získat jednovrstevnatý grafen oxid exfoliací, např. pomocí sonifikace [184]. GO má díky přítomnosti kyslíkatých skupin narušený π -systém a tím pádem je dobře rozpustný ve vodě a v některých organických rozpouštědlech. Další z řady rozpustných grafenových derivátů je grafenová kyselina (graphene acid), nicméně ta je připravována narozdíl od GO selektivně karboxylovými skupinami [185]. Kyselina grafenová se vyrábí kyselou hydrolyzou kyanografenu (GCN). Ten lze syntetizovat řízenou defluorinací fluorografenu a substitucí atomů F nitrilovými skupinami. Vysoce vodivý a hydrofilní kyanografen umožňuje využít skupiny $-\text{CN}$ k výrobě široké škály dalších derivátů s velmi vysokým stupněm funkcionalizace [185].



Obrázek 25: Strukturální uspořádání kyanografenu funkcionalizovaného stříbrem
a) Ag^+ iontem, délka vzniklé N-Ag vazby je 2,13 Å a výsledná adsorpční energie $\text{AE} = -2,0 \text{ eV}$
b) Ag nanočásticí. Šedě jsou vyobrazeny atomy uhlíku, modře dusíku a bíle stříbra. Publikováno v [191].

Funkcionalizovaný kyanografen nanočásticemi stříbra má prokazatelně zvýšenou antibakteriální aktivitu a zároveň schopnost ničit bakterie rezistentní vůči stříbru [186]. Tento

materiál byl syntetizován v naší skupině redukcí připravovaného prekurzoru kyanografenu pomocí AgNO_3 . Takto vzniklá disperze Ag^+ -modifikovaného GCN byla purifikována destilovanou vodou, aby došlo k odstranění nenavázaných Ag^+ iontů. Upraveným Tollensovým způsobem byl získán výsledný funkcionalizovaný kyanografen stříbrnými nanočásticemi, tzn. k roztoku Ag^+ -modifikovaného GCN byl přidán roztok NH_3 společně s roztokem citrátu sodného a poté redukován roztokem NaBH_4 (detaily v **příloze D**). Pro jeho aplikace v praxi je velmi důležité, aby mezi nanočásticemi a kyanografenem byla stabilní a dostatečně silná vazba [187]. K této studii jsem přispěla analýzou a charakterizací strukturního uspořádání nanočástic stříbra s kyanografenem. Na základě výpočtů adsorpčních energií a délek vazby jsme zjistili, že při navázání nanočástic vzniká silná kovalentní vazba mezi nitrilovými skupinami a nanočásticemi stříbra zamezující jejich uvolnění (**obrázek 25**). Výsledná adsorpční energie (AE) pro toto strukturní uspořádání je negativní (AE = -2,00 eV, **obrázek 25**) a jedná se o exotermický proces. Z termodynamického hlediska je tedy vzniklé strukturní uspořádání stabilnější než samostatné komponenty. Naopak pokud by byla získaná výsledná AE kladná, jedná se o endotermický proces a vznik strukturního uspořádání by bylo potřeba podpořit přidáním energie.



Obrázek 26: Diferenční rozložení elektronové hustoty u GCN funkcionalizovaného stříbrem. Žlutá barva znázorňuje úbytek hustoty náboje v GCN. Publikováno v [191].

Při výpočtech funkcionalizace hraje nejenom významnou roli síla a vznik vazby, ale také i elektrostatický náboj přenesený na funkcionalizovanou strukturu. Pomocí Mullikenovy populační analýzy [188] či Hirschfeldovy nábojové analýzy [189] je možné popsat přenosy náboje odehrávající se na atomární úrovni. V případě funkcionalizace nanostruktur jsou především zajímavé přenosy náboje z funkční skupiny do nanostruktury a naopak, čímž lze určit nábojovou dopaci struktury vzhledem k použitým funkčním skupinám. Výpočty Mullikenovy-Hirschfeldovy nábojové analýzy jsme v této práci [185] potvrdili kovalentní charakter vazby mezi Ag^+ ionty,

nanočásticemi stříbra (AgNP) a kyanografenem (GCN). V případě Ag^+ iontů dochází k přenosu náboje z GCN do 5s orbitalu stříbra. Na **obrázku 26** lze vidět diferenční rozložení hustoty náboje pro funkcionalizovaný GCN stříbrným atomem, kdy žlutá barva indikuje úbytek náboje ve struktuře. Kdežto jakmile ionty agregují do větších celků (nanočástic stříbra) dochází k opačnému přenosu náboje. Nanočástice stříbra předají část svých elektronů směrem do nanostruktury GCN, protože Hirschfeldův parciální náboj byl +0,51 e na AgNP, z čehož 0,19 e bylo lokalizováno na atomu stříbra vázaného na dusík GCN.

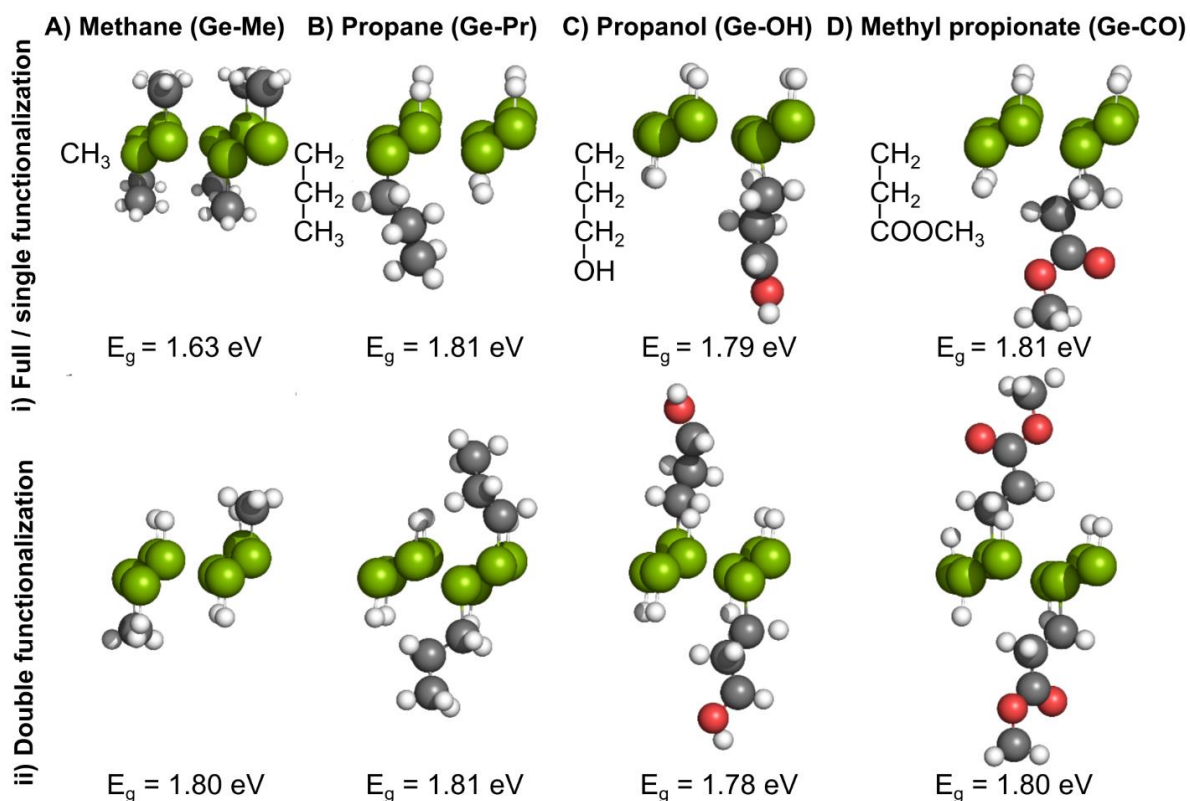
4.3. Germanen

Na základě podobnosti s grafenem byla teoretickými výpočty v letech 2009–2013 předpovězena i existence 2D materiálu tvořeného germaniem, germanenu. DFT výpočty byla předpovězena nejenom struktura, ale i charakterizovány jeho očekávané elektronické a optické vlastnosti [190–193]. Syntetizován byl poprvé až v roce 2014 pomocí epitaxe molekulárního svazku na substrátu vrstvy zlata s Millerovými indexy (111) [65]. Germanen je tvořen atomy Ge tvořící uzavřený šestiúhelník, stejně jako je tomu u grafenu. Jelikož germanium patří do stejné skupiny jako uhlík, bylo očekáváno, že bude mít podobné vlastnosti jako grafen a silicen (2D obdoba grafenu obsahující atomy křemíku [66,194]). Nicméně atomy germanenu (i silicenu) tvořící šestiúhelníky neleží v jedné rovině jako je tomu u grafenu [195]. U germanenu (i silicenu) se neuplatňují π interakce, protože u obou materiálů podléhají atomy sp^3 hybridizaci. Navíc vzdálenost vazeb Ge-Ge je výrazně delší a nemůže docházet k překryvu p_z orbitalů jako je tomu v případě grafenu (**kapitola 4.2.**). Vzhledem k vyššímu atomovému číslu germania pozorujeme u germanenu výraznou spin-orbitální interakci mezi elektrony, což zapříčiňuje jeho polovodičové chování [192,196].

Narozdíl od grafenu nelze germanen připravit exfoliací z jeho krystalové formy nacházející se v přírodě, ale lze jej získat depozicí atomů germania na substrát. Nicméně tato metoda není vhodná pro robustní přípravu germanenu, daleko výhodnější je dvoustupňová syntéza z přírodního zdroje – nejčastěji z germanidu vápenatého. Z něj je deinterkalací za pomoci kyseliny chlorovodíkové připraven germanan – Ge-H [197]. Jedná se o stabilnější derivát germanenu, kde na každém atomu germania je navázán atom vodíku (**obrázek 6**). Germanan se jeví jako materiál na vzduchu i ve vodě stabilní [197]. Větší stabilita a také výhodnější příprava z něj dělají ideální vstupní materiál pro další modifikace, např. funkcionalizaci (popsána v **kapitole 3.1.**). Chemicky

modifikované deriváty germananu [198,199] poskytují zvýšenou stabilitu a další možnosti k ladění vlastností materiálu. Izolace derivátů probíhá za pomoci chemicky vylepšených exfoliačních technik, které využívají objemové prekurzory s vrstvenou krystalickou strukturou. Dlouhodobě stabilní disperze skládající se z jednovrstvých a několikavrstvých listů o délkách 10–1000 nm lze připravit pomocí ultrazvuku a centrifugace v různých rozpouštědlech. Ge-H tvoří stabilní disperze v isopropanolu, zatímco germanan funkcionalizovaný methylovými skupinami (Ge-Me) tvoří stabilní disperze v chlorbenzenu a 1,2-dichlorbenzenu [200–202].

V závislosti na prekurzoru může mít germanan lehce odlišné strukturní uspořádání. Při přípravě z germanidu vápenatého deinterkalací pomocí HCl rentgenová difrakční analýza prokázala, že jeho krystalová struktura má parametry: $a = 3,88 \text{ \AA}$, $c = 11,04 \text{ \AA}$ a v základní buňce obsahuje 2 vrstvy. Velikost jedné vrstvy v c směru je $5,5 \text{ \AA}$ [203]. Zatímco přípravou germananu za využití zředěné kyseliny fluorovodíkové (38%) vznikl materiál o struktuře s monoklinickou symetrií C2 s mřížkovými parametry $a = 6,789 \text{ \AA}$ a $c = 11,25 \text{ \AA}$ [204]. Samotná základní struktura germananu se může vyskytovat v několika geometrických konformacích a tomu odpovídají i proměnlivé výsledky z výpočetních studií. Niu s kolegy při optimalizaci struktury PBE funkcionálem získali mřížkovou konstantu $a = 4,085 \text{ \AA}$ [205]. Při použití LDA funkcionálu, který obvykle podceňuje délky vazeb a mřížkové konstanty (**kapitola 2.5.1.**), byla vypočtena a o hodnotě $3,93 \text{ \AA}$ [206]. Trivedi a kolegové prováděli DFT výpočty germanenu a silicenu a jejich hydrogenovaných struktur (Ge-H) v závislosti na různé geometrické konformaci atomů - židličková, vaničková, atd. Energeticky nejstabilnější konformací je židličková, pro niž byl stanoven mřížkový parametr $a = 3,908 \text{ \AA}$ [207]. Tato hodnota zhruba koresponduje se studií Jianga a kol., kteří získali $a = 3,88 \text{ \AA}$ také za použití PBE funkcionálu [208]. Teoretické výpočty mohou tedy na základě rozdílných mřížkových konstant pomoci odhalit konformaci experimentálních vzorků germanenů i germananů (Ge-H). Nicméně mřížková konstanta může být ovlivněna též přítomností jiných skupin než pouze – H, ať již cíleně (funkcionalizace) nebo jako boční produkt syntézy materiálu.



Obrázek 27: Strukturální uspořádání germananu funkcionalizovaného organickými molekulami – **a)** methanem, **b)** propanem, **c)** propanolem, **d)** methylpropionátem. Strukturální uspořádání **(i)** pro jednoduchou (single) nebo **(ii)** dvojitou funkcionalizaci, u které je vždy uvedena nejstabilnější možná struktura. V případě A je zobrazena plně funkcionalizovaná struktura (Ge-Me). U všech struktur je uvedena velikost zakázaného pásu vypočítaná HSE06 funkciónem. Zeleně jsou vyobrazeny atomy Ge, šedě C, bíle atomy H a červeně atomy O. Publikováno v [209].

Právě povrchové zakončení germanenu ovlivňuje jeho fyzikálně-chemické vlastnosti, jako strukturální a tepelnou stabilitu, rozpustnost či velikost zakázaného pásu (band gapu). Germanan (Ge-H) se stává amorfni při 75 °C a úplně ztrácí vodík při 200 °C, zatímco germanen funkcionalizovaný methylovými skupinami (Ge-Me) zůstává stabilní až do 300 °C [197,210,211]. Funkcionalizované germaneny vykazují polovodičové vlastnosti, přičemž vodíkové a methylové zakončení indukuje přímý zakázaný pás (band gap) nezávislejší na tloušťce materiálu, což lze využít pro optoelektronické aplikace [198,212]. Velikost zakázaného pásu se mírně odlišuje nejenom na základě funkční skupiny kovalentně vázané na germanen, ale také i na jeho způsobu

přípravy. Pokud při přípravě germananu (Ge-H) použijeme zředěnou kyselinu chlorovodíkovou je výsledný band gap 1,59 eV [203,210], kdežto za použití zředěné kyseliny fluorovodíkové je výsledný band gap germananu (Ge-H) 1,4 eV [204], což souvisí s odlišným strukturním uspořádáním atomů.

V případě funkcionalizace germananu (Ge-H) dalšími organickými skupinami (fenyl(4-fluoro)magnesiumbromid, fenyl(4-fluoro)magnesiumjodid, fenylmagnesiumbromid, fenylmagnesiumjodid a methylmagnesiumjodid) dochází u těchto materiálů k velmi intenzivní fluorescenci v modré části UV-VIS spektra [213], protože funkční skupina ovlivňuje velikost band gapu. U čistého Ge-H je velikost zakázaného pásu 1,4-1,6 eV [203,207,210], v případě funkcionalizace methylovou skupinou Ge-Me má zakázaný pás velikost ~1,7 eV [210] či 1,8 eV [209] v závislosti na pokrytí funkční skupinou. Ve své studii Jiang a kol. poukázali na fakt, že pokrytí je závislé na velikosti funkčních skupin. U malých molekul jako jsou $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ a $-\text{CH}_3$ pozorovali uniformní pokrytí germanenu, zatímco u většího substituentu jako byl $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ uniformnímu pokrytí zamezil sterický efekt mezi substituenty [208]. S navázáním objemnějších ligandů docházelo k zmenšení mřížkového parametru a , což souvisí s nerovnoměrností funkcionalizace, tedy s ponecháním $-\text{H}$ atomů v germananu. V této studii pozorovali až patnáctiprocentní ovlivnění velikosti band gapu (1,45 – 1,66 eV) v závislosti na funkcionalizaci těmito skupinami [214]. V naší studii (Ng a kol.) byly připraveny germanany funkcionalizované pomocí methanu, propanu, propanolu a methylpropionátu [209]. Bylo potvrzeno, že v případě objemnějších ligandů dochází k sterickým efektům zamezujícím uniformní funkcionalizaci germananu – viz **obrázek 27**. Hodnoty bandgapu se u všech struktur pohybovaly ~1,8 eV až na Ge-Me, kdy velikost zakázaného pásu byla 1,63 eV. V naší práci jsme však narozdíl od výše uvedených studií ponechali fixní hodnotu pro mřížkový parametr $a = 4,05$ Å z důvodu zvýraznění vlivu funkcionalizace.

Funkcionalizované germanany jsou tedy slibným materiálem pro využití nejenom v optoelektronice, ale také elektrokatalýze. Při zkoumání reakcí za vývoje vodíku (**kapitola 4.1. Reakce za vývoje vodíku**) je elektrokatalytická aktivita zvýšená u germananů s funkční skupinou patřící mezi donory elektronů. Konkrétně u funkcionalizace methanem (-Me), propanem (-Pr), propanolem (-OH) a methylpropionátem (-CO) byly hodnoty přepětí při HER Ge-Me (~879 mV), Ge-Pr (~859 mV) a Ge-OH (~812 mV). To koreluje s elektronegativitou skupin, která je

následující $-\text{OH} < -\text{Pr} < -\text{Me} < -\text{CO}$ [209]. Funkční skupiny tedy mohou výrazně ovlivňovat elektrochemické vlastnosti germananu.

5. Závěr

DFT výpočty jsou výborným nástrojem pro analýzu a charakterizaci jednotlivých vlastností a probíhajících dějů na atomární úrovni. Staly se tak nenahraditelným doplňkem experimentů, případně experiment dokážou zcela nahradit. Dalším benefitem DFT výpočtů v propojení s experimentem je možnost predikce vlastností připravovaných materiálů a tím možnost zacílení experimentů na konkrétní materiál. Kombinací obou směrů – teoretického i experimentálního je tedy možné získat ucelené informace o dané problematice, což lze demonstrovat na příkladech uvedených v této práci.

Publikace zabývající se strukturní stabilitou monovrstev MoS₂ a WS₂ za standartních podmínek [122] byla pro svět chalkogenidů přechodných kovů průlomová, protože až do té doby se na ně pohlíželo jako na materiály na vzduchu stabilní. V rámci jejich výzkumu byly pořízeny i SEM snímky vyobrazující defekty nacházející se uvnitř struktury těchto monovrstev, zároveň byly pořízeny XPS data naznačující, že se bude jednat o oxidaci. Námi provedené DFT výpočty odhalily nejenom jednotlivé kroky oxidace MoS₂ [125], ale také predikovaly odlišné oxidativní chování u 1T polytypu [118].

Otázkou zůstávalo, jestli zjištěná citlivost na kyslík je specifická vlastnost MoS₂ a WS₂, nebo se potenciálně týká všech TMDs. Proto jsme se zaměřili i na teoretický popis oxidace u TaS₂, jenž je po MoS₂ jedním z nejzkoumanějších materiálů z řad TMDs. V rámci publikace [166] byla nalezena nejstabilnější hrana TaS₂ na periodickém i konečném modelu a také byl objasněn proces oxidace odehrávající se na hraně, který se značně liší od oxidace odehrávající se na MoS₂. Tyto výsledky byly nepřímo potvrzeny v řadě experimentů [167], nicméně přímý experiment cílený na mechanismus oxidace TaS₂ nebyl proveden.

Kombinací obou směrů – teoretického i experimentálního je možné získat ucelené informace o dané problematice. Dalším benefitem DFT výpočtů v propojení s experimentem je možnost lepší charakterizace připravovaných materiálů; výpočty lze stanovit i vlastnosti které nejsou experimentálně dostupné. To bylo ukázáno ve studii zabývající se antibakteriální aktivitou funkcionalizovaného kyanografenu nanočásticemi stříbra [186], kde DFT výpočty potvrdily vznik

vazby mezi stříbrem a kyanografenem, stanovily parametry a sílu vazby a kvantifikovaly přenos náboje na strukturu.

Další ukázkou spolupráce mezi experimentem a teorií byla publikace studující vliv funkcionalizace alkylovými skupinami na elektrochemické vlastnosti germanenu [209]. K objasnění elektrochemických vlastností byla provedena cyklická voltametrie, díky níž byla určena kinetika přenosu povrchového náboje. Dále pak byla vyhodnocena HER reaktivita všech germananových struktur. DFT výpočty byly využity pro zjištění vlivu funkcionalizace na elektronické vlastnosti jednotlivých materiálů, charakterizaci výsledného strukturního uspořádání a možného zastoupení jednotlivých funkčních skupin na povrchu germanenu.

Z výše uvedených poznatků je zřejmé, že zahrnutí výpočetní chemie do experimentálního výzkumu slaví velké úspěchy. V budoucnu lze očekávat ještě větší využití výpočetní chemie, neboť dochází k rapidnímu vzestupu oboru strojového učení (machine learning), které slibuje výrazně rozšířit možnosti a způsoby teoretických výpočtů.

6. Conclusion

DFT calculations are an excellent tool for analysis, characterizing properties and description of process at the atomic level. They have become an irreplaceable addition to experiments, or they can completely replace the experiment. Another benefit of DFT calculations in connection with the experiment is the possibility of predicting the properties of the prepared materials and thus the possibility of targeting the experiments to a specific material. By combining both directions – theoretical and experimental, it is therefore possible to obtain comprehensive information about the given issue, which can be demonstrated on the examples given in this thesis.

The publication concerning the structural stability of monolayers of MoS₂ and WS₂ under normal condition [122] was a breakthrough for the world of transition metal chalcogenides, because until then they were considered air-stable materials. As part of their research, SEM images and XPS data were taken. It has showed defects inside the structure of these monolayers, while XPS data have indicated that an oxidation will happen. Our DFT calculations revealed not only the individual steps of MoS₂ oxidation [125], but also predicted a different oxidative behavior for the 1T polytype [118].

The question remained whether the detected sensitivity to oxygen is a specific property of MoS₂ and WS₂ is, or potentially concerns all TMDs. Therefore, we also focused on the theoretical description of oxidation in TaS₂, which is one of the most researched materials from TMDs after MoS₂. In the framework of the publication [164], the most stable edge of TaS₂ was found on both the periodic and finite models, and the oxidation process taking place at the edge, which is quite different from the oxidation taking place on MoS₂, was also elucidated. These results were indirectly confirmed in several experiments [165], however, a direct experiment targeting the TaS₂ oxidation mechanism was not performed.

By combining both directions – theoretical and experimental, it is possible to obtain comprehensive information about the given issue. Another benefit of DFT calculations in connection with the experiment is the possibility of a better characterization of the prepared materials; properties that are not experimentally available can also be determined by calculations. This was shown in a study dealing with the antibacterial activity of cyanographene functionalized

with silver nanoparticles [184], where DFT calculations confirmed the formation of a bond between silver and cyanographene, determined the bond parameters and strength, and quantified the charge transfer to the structure.

Another example of cooperation between experiment and theory was a publication studying the effect of functionalization with alkyl groups on the electrochemical properties of germanene [207]. To clarify the electrochemical properties, cyclic voltammetry was performed, thanks to which the kinetics of surface charge transfer was determined. Next, the HER reactivity of all germanane structures was evaluated. DFT calculations were used to determine the effect of functionalization on the electronic properties of individual materials, the characterization of the resulting structural arrangement and the possible representation of individual functional groups on the germanene surface.

From the above findings, the inclusion of computational chemistry in experimental research is celebrating great success. In the future, even greater use of computational chemistry can be expected, as the field of machine learning is rapidly growing, which promises to significantly expand the possibilities and methods of theoretical calculations.

7. Referenční seznam

- [1] J. Celý, *Kvazičástice v Pevných Látkách*, 2., aktual, Vutium, Brno, n.d.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864-B871.
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133-A1138.
- [4] L.J. Sham, M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 1888–1891.
- [5] J.P. Perdew, K. Schmidt, *AIP Conf. Proc.* 577 (2001) 1–20.
- [6] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 59 (1980) 1200.
- [7] I.N. Yakovkin, P.A. Dowben, *Surf. Rev. Lett.* 14 (2007) 481–487.
- [8] Y. Zeng, N.A.W. Holzwarth, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 8214–8220.
- [9] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.
- [10] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244–13249.
- [11] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [12] J. Sun, R.C. Remsing, Y. Zhang, Z. Sun, A. Ruzsinszky, H. Peng, Z. Yang, A. Paul, U. Waghmare, X. Wu, M.L. Klein, J.P. Perdew, *Nat. Chem.* 8 (2016) 831–836.
- [13] C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 2643–2649.
- [14] J.P. Perdew, S. Kurth, P. Zupan, Aleš Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544–2547.
- [15] J. Sun, A. Ruzsinszky, J.P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 115 (2015) 36402.
- [16] D.A. Kitchaev, H. Peng, Y. Liu, J. Sun, J.P. Perdew, G. Ceder, *Phys. Rev. B* 93 (2016) 1–5.
- [17] N.K. Nepal, L. Yu, Q. Yan, A. Ruzsinszky, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 73601.
- [18] C. Lane, J.W. Furness, I.G. Buda, Y. Zhang, R.S. Markiewicz, B. Barbiellini, J. Sun, A. Bansil, *Phys. Rev. B* 98 (2018) 125140.
- [19] J.W. Furness, Y. Zhang, C. Lane, I.G. Buda, B. Barbiellini, R.S. Markiewicz, A. Bansil, J. Sun, *Commun. Phys.* 1 (2018) 1–6.

- [20] S. Jana, A. Patra, P. Samal, *J. Chem. Phys.* 149 (2018) 1–9.
- [21] J.P. Perdew, V.N. Staroverov, J. Tao, G.E. Scuseria, *Phys. Rev. A* 78 (2008) 52513.
- [22] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 2155–2160.
- [23] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 9173–9177.
- [24] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [25] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170.
- [26] P. Liu, C. Franchini, M. Marsman, G. Kresse, *J. Phys. Condens. Matter* 32 (2020) 015502.
- [27] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 219906.
- [28] R.R. Pela, M. Marques, L.K. Teles, *J. Phys. Condens. Matter* 27 (2015) 505502.
- [29] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799.
- [30] T. Gould, T. Bučko, *J. Chem. Theory Comput.* 12 (2016) 3603–3613.
- [31] W.T. Tysoe, R.M. Ormerod, R.M. Lambert, G. Zgrablich, A. Ramirez-Cuesta, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 3365–3370.
- [32] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* 132 (2010).
- [33] J. Klimeš, D.R. Bowler, A. Michaelides, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 195131.
- [34] Y. Andersson, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 102–105.
- [35] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 246401.
- [36] K. Lee, É.D. Murray, L. Kong, B.I. Lundqvist, D.C. Langreth, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010) 3–6.
- [37] K. Berland, Ø. Borck, P. Hyldgaard, *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011) 1800–1804.
- [38] M. el-Attar, N.K. Allam, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 140 (2022) 115223.
- [39] D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, S.D. Chakarova-Käck, V.R. Cooper, M. Dion, P. Hyldgaard,

- A. Kelkkanen, J. Kleis, L. Kong, S. Li, P.G. Moses, E. Murray, A. Puzder, H. Rydberg, E. Schröder, T. Thonhauser, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009).
- [40] P. Lazar, F. Karlický, P. Jurečka, M. Kocman, E. Otyepková, K. Šafářová, M. Otyepka, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 6372–6377.
- [41] W. Malone, H. Yildirim, J. Matos, A. Kara, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 6090–6103.
- [42] P. Lazar, J. Martincová, M. Otyepka, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 224104.
- [43] H. Eshuis, J.E. Bates, F. Furche, *Theor. Chem. Acc.* 131 (2012).
- [44] X. Ren, P. Rinke, C. Joas, M. Scheffler, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 7447–7471.
- [45] D. Bohm, D. Pines, *Phys. Rev.* 82 (1951) 625–634.
- [46] D. Pines, D. Bohm, *Phys. Rev.* 85 (1952) 338–353.
- [47] D. Bohm, D. Pines, *Phys. Rev.* 92 (1953) 609–625.
- [48] A.D. McLachlan, M.A. Ball, *Rev. Mod. Phys.* 36 (1964) 844–855.
- [49] D.C. Langreth, J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 2884–2901.
- [50] D.C. Langreth, J.P. Perdew, *Solid State Commun.* 17 (1975) 1425–1429.
- [51] O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 4274–4298.
- [52] J.F. Dobson, J. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2123–2126.
- [53] A. Heßelmann, in: A. Otero de la Roza, G.A. DiLabio (Eds.), *Non-Covalent Interact. Quantum Chem. Phys.*, Elsevier, 2017, pp. 65–136.
- [54] L. Schimka, J. Harl, A. Stroppa, A. Grüneis, M. Marsman, F. Mittendorfer, G. Kresse, *Nat. Mater.* 9 (2010) 741–744.
- [55] T. Olsen, C.E. Patrick, J.E. Bates, A. Ruzsinszky, K.S. Thygesen, *Npj Comput. Mater.* 5 (2019) 106.
- [56] E.J. Bylaska, in: D.A.B.T.-A.R. in C.C. Dixon (Ed.), Elsevier, 2017, pp. 185–228.
- [57] A. Filippetti, G.B. Bachelet, in: F. Bassani, G.L. Liedl, P.B.T.-E. of C.M.P. Wyder (Eds.),

- Elsevier, Oxford, 2005, pp. 431–440.
- [58] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494–1497.
- [59] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892–7895.
- [60] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953–17979.
- [61] G. Kresse, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758–1775.
- [62] P.E. Blöchl, J. Kästner, C.J. Först, *Handb. Mater. Model.* (2005) 93–119.
- [63] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* (80-.). 306 (2004) 666–669.
- [64] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A.K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102 (2005) 10451–10453.
- [65] M.E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, G. Le Lay, *New J. Phys.* 16 (2014).
- [66] B. Aufray, A. Kara, Š. Vizzini, H. Oughaddou, C. Ländri, B. Ealet, G. Le Lay, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010).
- [67] D. Alducin, B.D. Myers, X. Liu, B.L. Fisher, *Science* (80-.). 350 (2013) 1513–1516.
- [68] A.J. Mannix, B. Kiraly, M.C. Hersam, N.P. Guisinger, *Nat. Rev. Chem.* 1 (2017) 1–15.
- [69] D. Mijatovic, J.C.T. Eijkel, A. van den Berg, *Lab Chip* 5 (2005) 492–500.
- [70] R. Lv, H. Terrones, A.L. Elías, N. Perea-López, H.R. Gutiérrez, E. Cruz-Silva, L.P. Rajukumar, M.S. Dresselhaus, M. Terrones, *Nano Today* 10 (2015) 559–592.
- [71] Y.H. Lee, X.Q. Zhang, W. Zhang, M.T. Chang, C. Te Lin, K. Di Chang, Y.C. Yu, J.T.W. Wang, C.S. Chang, L.J. Li, T.W. Lin, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2320–2325.
- [72] W. Fu, Y. Chen, J. Lin, X. Wang, Q. Zeng, J. Zhou, L. Zheng, H. Wang, Y. He, H. He, Q. Fu, K. Suenaga, T. Yu, Z. Liu, *Chem. Mater.* 28 (2016) 7613–7618.
- [73] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Science* (80-.). 324 (2009) 1312–1314.
- [74] Y. Liu, N.O. Weiss, X. Duan, H.C. Cheng, Y. Huang, X. Duan, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016).

- [75] Y.J. Lau, F.S.A. Khan, N.M. Mubarak, S.Y. Lau, H.B. Chua, M. Khalid, E.C. Abdullah, in: S. Thomas, Y. Grohens, Y.B.B.T.-I.A. of N. Pottathara (Eds.), *Micro Nano Technol.*, Elsevier, 2019, pp. 283–311.
- [76] D. Sarkar, X. Xie, J. Kang, H. Zhang, W. Liu, J. Navarrete, M. Moskovits, K. Banerjee, *Nano Lett.* 15 (2015) 2852–2862.
- [77] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, *Nature* 446 (2007) 60–63.
- [78] S. Bertolazzi, J. Brivio, A. Kis, *ACS Nano* 5 (2011) 9703–9709.
- [79] W. Bao, X. Cai, D. Kim, K. Sridhara, M.S. Fuhrer, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013).
- [80] M.W. Iqbal, E. Elahi, A. Amin, G. Hussain, S. Aftab, *Superlattices Microstruct.* 137 (2020) 106350.
- [81] Y. Chen, J. Xi, D.O. Dumcenco, Z. Liu, K. Suenaga, D. Wang, Z. Shuai, Y.-S. Huang, L. Xie, *ACS Nano* 7 (2013) 4610–4616.
- [82] A. Ramasubramaniam, D. Naveh, E. Towe, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 205325.
- [83] K.F. Mak, J. Shan, *Nat. Photonics* 10 (2016) 216–226.
- [84] H.J. Conley, B. Wang, J.I. Ziegler, R.F. Haglund, S.T. Pantelides, K.I. Bolotin, *Nano Lett.* 13 (2013) 3626–3630.
- [85] Z. He, W. Que, *Appl. Mater. Today* 3 (2016) 23–56.
- [86] R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 1053–1063.
- [87] J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandalov, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) J23.
- [88] A.B. Laursen, S. Kegnæs, S. Dahl, I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5577.
- [89] S. Harris, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 86 (1984) 400–412.
- [90] D. Gupta, V. Chauhan, R. Kumar, *Inorg. Chem. Commun.* 121 (2020) 108200.
- [91] R.F. Sebenik, A.R. Burkin, R.R. Dorfler, J.M. Laferty, G. Leichtfried, H. Meyer-Grünow,

- P.C.H. Mitchell, M.S. Vukasovich, D.A. Church, G.G. Van Riper, J.C. Gilliland, S.A. Thielke, in: Ullmann's Encycl. Ind. Chem., 2000.
- [92] F. Wypych, R. Schöllhorn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1386–1388.
- [93] Z. He, W. Que, *Appl. Mater. Today* 3 (2016) 23–56.
- [94] C.M.O. Bastos, R. Besse, J.L.F. Da Silva, G.M. Sipahi, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 1–11.
- [95] J. Peng, Y. Liu, X. Luo, J. Wu, Y. Lin, Y. Guo, J. Zhao, X. Wu, C. Wu, Y. Xie, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–7.
- [96] S. Zhou, J. Han, J. Sun, D.J. Srolovitz, *2D Mater.* 4 (2017).
- [97] Q. Tang, D.E. Jiang, *Chem. Mater.* 27 (2015) 3743–3748.
- [98] R.J. Toh, Z. Sofer, J. Luxa, D. Sedmidubský, M. Pumera, *Chem. Commun.* 53 (2017) 3054–3057.
- [99] C. Lee, H. Yan, L.E. Brus, T.F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, *ACS Nano* 4 (2010) 2695–2700.
- [100] H. Li, Q. Zhang, C.C.R. Yap, B.K. Tay, T.H.T. Edwin, A. Olivier, D. Baillargeat, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1385–1390.
- [101] J.U. Lee, K. Kim, S. Han, G.H. Ryu, Z. Lee, H. Cheong, *ACS Nano* 10 (2016) 1948–1953.
- [102] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 136805.
- [103] K.K. Kam, B.A. Parkinson, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 463–467.
- [104] O. V. Yazyev, A. Kis, *Mater. Today* 18 (2015) 20–30.
- [105] S.G. Louie, in: S.G. Louie, M.L.B.T.-C.C. of C.M.S. Cohen (Eds.), *Concept. Found. Mater.*, Elsevier, 2006, pp. 9–53.
- [106] J. Na, C. Park, C.H. Lee, W.R. Choi, S. Choi, J.U. Lee, W. Yang, H. Cheong, E.E.B. Campbell, S.H. Jhang, *Nanomaterials* 12 (2022) 1–10.
- [107] B. Hinnemann, P.G. Moses, J. Bonde, K.P. Jørgensen, J.H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5308–5309.
- [108] D. Voiry, M. Salehi, R. Silva, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V.B. Shenoy, G. Eda,

- M. Chhowalla, *Nano Lett.* 13 (2013) 6222–6227.
- [109] T.F. Jaramillo, K.P. Jørgensen, J. Bonde, J.H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, *Science* 317 (2007) 100–102.
- [110] S.M. Tan, A. Ambrosi, Z. Sofer, Š. Huber, D. Sedmidubský, M. Pumera, *Chem. - A Eur. J.* 21 (2015) 7170–7178.
- [111] H. Topsoe, B. Hinnemann, J.K. Nørskov, J. V Lauritsen, F. Besenbacher, P.L. Hansen, G. Hytoft, R.G. Egeberg, K.G. Knudsen, *Catal. Today* 107–08 (2005) 12–22.
- [112] V. Alexiev, R. Prins, T. Weber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5326–5336.
- [113] Y.H. Chang, C. Te Lin, T.Y. Chen, C.L. Hsu, Y.H. Lee, W. Zhang, K.H. Wei, L.J. Li, *Adv. Mater.* 25 (2013) 756–760.
- [114] M.A. Lukowski, A.S. Daniel, F. Meng, A. Forticaux, L. Li, S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10274–10277.
- [115] X.J. Chua, S.M. Tan, X. Chia, Z. Sofer, J. Luxa, M. Pumera, *Chem. - A Eur. J.* 23 (2017) 3169–3177.
- [116] D.R. Cummins, U. Martinez, A. Sherehiy, R. Kappera, A. Martinez-Garcia, R.K. Schulze, J. Jasinski, J. Zhang, R.K. Gupta, J. Lou, M. Chhowalla, G. Sumanasekera, A.D. Mohite, M.K. Sunkara, G. Gupta, *Nat. Commun.* 7 (2016).
- [117] X.B. Chen, G.J. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 9388–9395.
- [118] J. Martincová, M. Otyepka, P. Lazar, *2D Mater.* 7 (2020) 45005.
- [119] S. Venkateshwaran, S.M. Senthil Kumar, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 10 (2022) 5258–5267.
- [120] Q. Tang, D. Jiang, *ACS Catal.* 6 (2016) 4953.
- [121] K.C. Santosh, R.C. Longo, R.M. Wallace, K. Cho, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 135301.
- [122] J. Gao, B. Li, J. Tan, P. Chow, T.M. Lu, N. Koratkar, *ACS Nano* 10 (2016) 2628–2635.
- [123] W. Kautek, H. Gerischer, *Surf. Sci.* 119 (1982) 46–60.
- [124] R.R. Chianelli, A.F. Ruppert, S.K. Behal, B.H. Kear, A. Wold, R. Kershaw, *J. Catal.* 92

- (1985) 56–63.
- [125] J. Martincová, M. Otyepka, P. Lazar, *Chem. - A Eur. J.* 23 (2017) 13233–13239.
- [126] J. Martincová, M. Otyepka, P. Lazar, *2D Mater.* 7 (2020).
- [127] K. Yao, J.D. Femi-Oyetero, S. Yao, Y. Jiang, L. El Bouanani, D.C. Jones, P.A. Ecton, U. Philipose, M. El Bouanani, B. Rout, A. Neogi, J.M. Perez, *2D Mater.* 7 (2020).
- [128] Q. Li, Q. Zhou, L. Shi, Q. Chen, J. Wang, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 4291–4312.
- [129] H. Liu, N. Han, J. Zhao, *RSC Adv.* 5 (2015) 17572–17581.
- [130] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953–17979.
- [131] J.A. Obeng, G.L. Schrader, *Surf. Coatings Technol.* 68–69 (1994) 422–426.
- [132] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901–9904.
- [133] H. Jónsson, G. Mills, K.W. Jacobsen, in: *Class. Quantum Dyn. Condens. Phase Simulations*, 1998, pp. 385–404.
- [134] V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X. Ren, K. Reuter, M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* 180 (2009) 2175–2196.
- [135] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 189 (2000) 129–146.
- [136] G. Henkelman, H. Jónsson, 9978 (2000) 9978–9985.
- [137] W.F. Schneider, J. Li, K.C. Hass, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6972–6979.
- [138] P.D. Fleischauer, J.R. Lince, *Tribol. Int.* 32 (1999) 627–636.
- [139] P.K. Chow, E. Singh, B.C. Viana, J. Gao, J. Luo, J. Li, Z. Lin, A.L. Elías, Y. Shi, Z. Wang, M. Terrones, N. Koratkar, *ACS Nano* 9 (2015) 3023–3031.
- [140] T.Y. Ko, A. Jeong, W. Kim, J. Lee, Y. Kim, J.E. Lee, G.H. Ryu, K. Park, D. Kim, Z. Lee, M.H. Lee, C. Lee, S. Ryu, *2D Mater.* 4 (2016) 014003.
- [141] T. Liang, W.G. Sawyer, S.S. Perry, S.B. Sinnott, S.R. Phillpot, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 10606–10616.

- [142] L.P. Hansen, Q.M. Ramasse, C. Kisielowski, M. Brorson, E. Johnson, H. Topsoe, S. Helveg, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 10153–10156.
- [143] J. Kim, J.S. Kim, T. Kim, H. Choi, J. Lee, H.J. Ji, S.C. Lim, *Curr. Appl. Phys.* 17 (2017) 60–65.
- [144] X.-L. Fan, Y. Yang, P. Xiao, W.-M. Lau, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 20545–20551.
- [145] Y. Cao, A. Mishchenko, G.L. Yu, E. Khestanova, A.P. Rooney, E. Prestat, A. V. Kretinin, P. Blake, M.B. Shalom, C. Woods, J. Chapman, G. Balakrishnan, I. V. Grigorieva, K.S. Novoselov, B.A. Piot, M. Potemski, K. Watanabe, T. Taniguchi, S.J. Haigh, A.K. Geim, R. V. Gorbachev, *Nano Lett.* 15 (2015) 4914–4921.
- [146] C. Ataca, S. Ciraci, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 13303–13311.
- [147] S.S. Grønberg, K. Thorarinsdottir, L. Kyhl, J. Rodriguez-Fernández, C.E. Sanders, M. Bianchi, P. Hofmann, J.A. Miwa, S. Ulstrup, J. V Lauritsen, *2D Mater.* 6 (2019) 45013.
- [148] J.A. Wilson, F.J. Di Salvo, S. Mahajan, *Adv. Phys.* 50 (2001) 1171–1248.
- [149] L.J. Li, W.J. Lu, Y. Liu, Z. Qu, L.S. Ling, Y.P. Sun, *Phys. C Supercond. Its Appl.* 492 (2013) 64–67.
- [150] Y. Liu, R. Ang, W.J. Lu, W.H. Song, L.J. Li, Y.P. Sun, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 192602.
- [151] A. Meetsma, G.A. Wiegers, R.J. Haange, J.L. de Boer, *Acta Crystallogr. Sect. C* 46 (1990) 1598–1599.
- [152] F. Jellinek, *J. Less Common Met.* 4 (1962) 9–15.
- [153] B. Sipos, A.F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forró, E. Tutř, *Nat. Mater.* 7 (2008) 960–965.
- [154] A. Spijkerman, J.L. de Boer, A. Meetsma, G.A. Wiegers, S. van Smaalen, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 13757–13767.
- [155] S.C. Bayliss, A. Clarke, W.Y. Liang, *J. Phys. C Solid State Phys.* 16 (1983).
- [156] R. Manzke, O. Anderson, M. Skibowski, *J. Phys. C Solid State Phys.* 21 (1988) 2399–2411.

- [157] J. He, K. Hummer, C. Franchini, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 75409.
- [158] Y. Gotoh, J. Akimoto, Y. Oosawa, *J. Alloys Compd.* 270 (1998) 115–118.
- [159] C.W. Dunnill, H.K. Edwards, P.D. Brown, D.H. Gregory, *Angew. Chemie Int. Ed.* 45 (2006) 7060–7063.
- [160] Y. Huan, J. Shi, X. Zou, Y. Gong, Z. Zhang, M. Li, L. Zhao, R. Xu, S. Jiang, X. Zhou, M. Hong, C. Xie, H. Li, X. Lang, Q. Zhang, L. Gu, X. Yan, Y. Zhang, *Adv. Mater.* 30 (2018).
- [161] J. Shi, X. Wang, S. Zhang, L. Xiao, Y. Huan, Y. Gong, Z. Zhang, Y. Li, X. Zhou, M. Hong, Q. Fang, Q. Zhang, X. Liu, L. Gu, Z. Liu, Y. Zhang, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–9.
- [162] M. Zhang, Y. He, D. Yan, H. Xu, A. Wang, Z. Chen, S. Wang, H. Luo, K. Yan, *Nanoscale* 11 (2019) 22255–22260.
- [163] Q. Yu, Y. Luo, S. Qiu, Q. Li, Z. Cai, Z. Zhang, J. Liu, C. Sun, B. Liu, *ACS Nano* 13 (2019) 11874–11881.
- [164] H. Li, Y. Tan, P. Liu, C. Guo, M. Luo, J. Han, T. Lin, F. Huang, M. Chen, *Adv. Mater.* 28 (2016) 8945–8949.
- [165] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H.E. Toulhoat, *J. Catal.* 207 (2002) 76–87.
- [166] J. Martincová, M. Otyepka, P. Lazar, *Chempluschem* 85 (2020) 2557–2564.
- [167] B. Chamlagain, Q. Cui, S. Paudel, M.M. Cheng, P. Chen, Z. Zhou, *2D Mater.* 4 (2017) 031002.
- [168] H.-P. Komsa, A. V Krasheninnikov, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 125304.
- [169] Z. Lin, B.R. Carvalho, E. Kahn, R. Lv, R. Rao, H. Terrones, M.A. Pimenta, M. Terrones, *2D Mater.* 3 (2016).
- [170] H. Liu, N. Han, J. Zhao, *RSC Adv.* 5 (2015) 17572–17581.
- [171] B.M. Bersch, S.M. Eichfeld, Y. Lin, F. Wang, Z. Wang, Q. Wang, Z. Lin, A. McCreary, N. Briggs, B. Chamlagain, Q. Cui, S. Paudel, M.M. Cheng, P. Chen, *2D Mater.* (2017) 031002.
- [172] X. Wang, H. Liu, J. Wu, J. Lin, W. He, H. Wang, *Adv. Mater.* 38 (2018) 1–7.

- [173] A.W. Tsen, R. Hovden, D. Wang, Y.D. Kim, J. Okamoto, K.A. Spoth, Y. Liu, W. Lu, Y. Sun, J.C. Hone, L.F. Kourkoutis, P. Kim, A.N. Pasupathy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112 (2015) 15054–15059.
- [174] H. Enomoto, T. Kawano, M. Kawaguchi, Y. Takano, K. Sekizawa, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 43 (2004) 123–126.
- [175] H.-P. Komsa, A. V. Krasheninnikov, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 125304.
- [176] W. Zhou, X. Zou, S. Najmaei, Z. Liu, Y. Shi, J. Kong, J. Lou, P.M. Ajayan, B.I. Yakobson, J.C. Idrobo, *Nano Lett.* 13 (2013) 2615–2622.
- [177] N. Kumar, J.D. Sharma, P.K. Ahluwalia, *Pramana - J. Phys.* 82 (2014) 1103–1117.
- [178] A.K. Geim, A.H. MacDonald, *Phys. Today* 60 (2007) 35–41.
- [179] S.P. Milovanović, F.M. Peeters, *NATO Sci. Peace Secur. Ser. A Chem. Biol.* (2018) 3–17.
- [180] C.N.R. Rao, A.K. Sood, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chemie Int. Ed.* 48 (2009) 7752–7777.
- [181] R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Nanoscale* 3 (2011) 20–30.
- [182] R. Zbořil, F. Karlický, A.B. Bourlinos, T.A. Steriotis, A.K. Stubos, V. Georgakilas, K. Šafářová, D. Jančík, C. Trapalis, M. Otyepka, *Small* 6 (2010) 2885–2891.
- [183] R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V.G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A.S. Mayorov, S. Yuan, M.I. Katsnelson, H.M. Cheng, W. Strupinski, L.G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Small* 6 (2010) 2877–2884.
- [184] S.N. Alam, N. Sharma, L. Kumar, *Graphene* 06 (2017) 1–18.
- [185] A. Bakandritsos, M. Pykal, P. Błoński, P. Jakubec, D.D. Chronopoulos, K. Poláková, V. Georgakilas, K. Čépe, O. Tomanec, V. Ranc, A.B. Bourlinos, R. Zbořil, M. Otyepka, *ACS Nano* 11 (2017) 2982–2991.
- [186] D. Panáček, L. Hochvaldová, A. Bakandritsos, T. Malina, M. Langer, J. Belza, J.

- Martincová, R. Večeřová, P. Lazar, K. Poláková, J. Kolařík, L. Válková, M. Kolář, M. Otyepka, A. Panáček, R. Zbořil, *Adv. Sci.* 8 (2021) 2003090.
- [187] A. Panáček, L. Kvítek, M. Smékalová, R. Večeřová, M. Kolář, M. Röderová, F. Dyčka, M. Šebela, R. Pucek, O. Tomanec, R. Zbořil, *Nat. Nanotechnol.* 13 (2018) 65–71.
- [188] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1841–1846.
- [189] F.L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* 44 (1977) 129–138.
- [190] E. Scalise, M. Houssa, G. Pourtois, B. van den Broek, V. Afanas'ev, A. Stesmans, *Nano Res.* 6 (2013) 19–28.
- [191] J.C. Garcia, D.B. de Lima, L.V.C. Assali, J.F. Justo, (2012) 1–14.
- [192] Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu, J. Lu, *Nano Lett.* 12 (2012) 113–118.
- [193] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009)1-5.
- [194] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, Š. Vizzini, B. Ealet, B. Aufray, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010).
- [195] A. Dimoulas, *Microelectron. Eng.* 131 (2015) 68–78.
- [196] A. O'Hare, F. V Kusmartsev, K.I. Kugel, *Nano Lett.* 12 (2012) 1045–1052.
- [197] E. Bianco, S. Butler, S. Jiang, O.D. Restrepo, W. Windl, J.E. Goldberger, *ACS Nano* 7 (2013) 4414–4421.
- [198] S. Jiang, S. Butler, E. Bianco, O.D. Restrepo, W. Windl, J.E. Goldberger, *Nat. Commun.* 5 (2014) 1–6.
- [199] S. Jiang, M.Q. Arguilla, N.D. Cultrara, J.E. Goldberger, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 144–151.
- [200] Y. Katayama, R. Yamauchi, Y. Yasutake, S. Fukatsu, K. Ueno, *Appl. Phys. Lett.* 115 (2019) 122101.
- [201] A.C. Serino, J.S. Ko, M.T. Yeung, J.J. Schwartz, C.B. Kang, S.H. Tolbert, R.B. Kaner, B.S.

- Dunn, P.S. Weiss, *ACS Nano* 11 (2017) 7995–8001.
- [202] H. Tachibana, N. Toda, N. Takada, R. Azumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58 (2019) 105002.
- [203] E. Bianco, S. Butler, S. Jiang, O.D. Restrepo, W. Windl, J.E. Goldberger, *ACS Nano* 7 (2013) 4414–4421.
- [204] T. Giousis, G. Potsi, A. Kouloumpis, K. Spyrou, Y. Georgantas, N. Chalmes, K. Dimos, M.K. Antoniou, G. Papavassiliou, A.B. Bourlinos, H.J. Kim, V.K.S. Wadi, S. Alhassan, M. Ahmadi, B.J. Kooi, G. Blake, D.M. Balazs, M.A. Loi, D. Gournis, P. Rudolf, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 60 (2021) 360–365.
- [205] M. Niu, D. Cheng, D. Cao, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–6.
- [206] V. Zólyomi, J.R. Wallbank, V.I. Fal’ko, *2D Mater.* 1 (2014).
- [207] S. Trivedi, A. Srivastava, R. Kurchania, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 11 (2014) 781–788.
- [208] S. Jiang, K. Krymowski, T. Asel, M.Q. Arguilla, N.D. Cultrara, E. Yanchenko, X. Yang, L.J. Brillson, W. Windl, J.E. Goldberger, *Chem. Mater.* 28 (2016) 8071–8077.
- [209] S. Ng, J. Šturala, J. Vyskočil, P. Lazar, J. Martincová, J. Plutnar, M. Pumera, *ACS Nano* 15 (2021) 11681–11693.
- [210] S. Jiang, S. Butler, E. Bianco, O.D. Restrepo, W. Windl, J.E. Goldberger, *Nat. Commun.* 5 (2014) 3389.
- [211] T.J. Asel, W.L.B. Huey, B. Noesges, E. Molotokaite, S.-C. Chien, Y. Wang, A. Barnum, C. McPherson, S. Jiang, S. Shields, C. D’Andrea, W. Windl, E. Cinquanta, L.J. Brillson, J.E. Goldberger, *Chem. Mater.* 32 (2020) 1537–1544.
- [212] W. Amamou, P.M. Odenthal, E.J. Bushong, D.J. O’Hara, Y. Kelly Luo, J. van Baren, I. Pinchuk, Y. Wu, A.S. Ahmed, J. Katoch, M.W. Bockrath, H.W.K. Tom, J.E. Goldberger, R.K. Kawakami, *2D Mater.* 2 (2015) 35012.
- [213] J. Šturala, J. Luxa, S. Matějková, Z. Sofer, M. Pumera, *Nanoscale* 11 (2019) 19327–19333.
- [214] S.Z. Butler, S.M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J.A. Gupta, H.R. Gutiérrez, T.F. Heinz, S.S. Hong, J. Huang, A.F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V. V. Plashnitsa, R.D. Robinson,

- R.S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M.G. Spencer, M. Terrones, W. Windl, J.E. Goldberger, *ACS Nano* 7 (2013) 2898–2926.
- [215] B. Hinnemann, P.G. Moses, J. Bonde, K.P. Jorgensen, J.H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5308–5309.
- [216] J. Li, J. Yin, X. Li, J. Zhou, W. Guo, *Mater. Lett.* 174 (2016) 188–191.
- [217] S. Zhu, Q. Wang, *AIP Adv.* 5 (2015) 107105.
- [218] Q. Sun, Y. Bai, G. He, C. Duan, Z. Lin, Q. Meng, *Chem. Commun.* (2006) 2777–2779.
- [219] C. Pettinari, F. Marchetti, S. Orbisaglia, R. Pettinari, J. Ngoune, M. Gómez, C. Santos, E. Álvarez, *CrystEngComm* 15 (2013) 3892–3907.

Příloha A: Is Single Layer MoS₂ Stable in the Air?

2D monovrstvy chalcogenidů přechodných kovů byly považovány za stabilní materiály na vzduchu. Avšak v práci Gaa a kolegů, kteří zkoumali jednu vrstvu 2H polytypů MoS₂ a WS₂ po dobu jednoho roku [122], zjistili, že u těchto materiálů dochází k výrazným strukturním změnám vlivem oxidace (více v **kapitole Stárnutí a degradace MoS₂ v atmosféře**).

Na základě těchto informací jsme se zaměřili na popis oxidace u monovrstvy 2H-MoS₂ pomocí DFT výpočtů. K oxidaci může docházet na povrchu materiálu nebo na jeho hraně. Dle starších DFT studií bylo prokázáno, že k oxidaci na povrchu monovrstvy 2H-MoS₂ docházet nebude, formační energie pro adsorpci kyslíkového atomu byla 1,59 eV [121], proto jsme se zaměřili na oxidaci na hranách tohoto materiálu. U 2H polytypu je dvojí zakončení hrany, a to zakončení atomy síry anebo atomy molybdenu (viz **obrázek 10**). Nicméně, dle DFT studie [215] 2H-MoS₂ polytypu je nejstabilnějším zakončením Mo hrana pokryta z 50 % atomy síry (**kapitola MoS₂ jako katalyzátor pro HER**). Tato hrana byla použita i v naší studii.

Z termodynamického hlediska je již formační energie pro adsorpci jednoho kyslíkového atomu na atomu síry této hrany velice výhodná ($E_{ox} = -0,92$ eV), výpočet byl proveden dle **rovnice 34**. Dále pak s postupnou adsorpcí kyslíkových atomů na atomech síry hrany formační energie klesají. Pro adsorpci kyslíkových atomů byly vzaty v úvahu veškeré možné pozice na hraně (**kapitola Mechanismus oxidace monovrstvy 2H-MoS₂**), kdy s vyšším počtem kyslíkových atomů měly atomy tendenci vytvářet SO₂ molekuly na hraně, **obrázek 13**. Vazebná energie takto vytvořené SO₂ molekuly je 0,35 eV a tudíž je možné její uvolnění a vytvoření tak vakantního místa v hraně. Substituce kyslíkového atomu do tohoto vakantního místa je z energetického hlediska ještě výhodnější, než-li adsorpce. Formační energie při substituci jednoho kyslíkového atomu je -1,58 eV. Stejně jako v případě adsorpce docházelo ke snižování formační energie s postupnou substitucí všech atomů síry na hraně (**tabulka 1**). Při substituci se kyslíkový atom váže přímo na atom molybdenu. Substituce všech sírových atomů atomy kyslíku však není konečným produktem oxidace. U této hrany v přítomnosti kyslíku může docházet k dalšímu navázání kyslíkových atomů na atomy molybdenu, a to až do té míry, kdy dojde k vytvoření MoO₃ řetízku na hraně. Délky a úhly vazeb u MoO₃ řetízku odpovídají vazbám v krystalu MoO₃ [216]. Lze se tedy domnívat, že

dochází k postupné konverzi z MoS_2 na MoO_3 odpovídající prasklinám ve struktuře, které jsou vidět na snímcích z SEM (**obrázek 12**).

Z kinetického hlediska je pro oxidaci nejdůležitějším krokem disociace molekuly kyslíku. V našich výpočtech jsme použili NEB metodu, details lze nalézt v **kapitole Výpočetní postupy pro nalezení mechanismu oxidace u TMDs**. V průběhu disociace bylo vyšetřeno několik vzájemných poloh pro molekulu kyslíku vůči hraně materiálu. Nejnižší hodnota reakční bariéry byla 0,31 eV, kdy molekuly kyslíku byly ve vzdálenosti 2,5 Å natočeny paralelně k hraně a produktem této dráhy byly dva atomové kyslíky adsorbované na dvou sousedících atomech síry Mo-hrany (**obrázek 14a**). V rámci výpočtů však žádná z reakčních bariér nepřesáhla hodnotu 0,5 eV, tudíž k oxidaci bude docházet poměrně snadno.

V této práci jsme popsali celkový proces oxidace u monovrstvy 2H- MoS_2 , která začíná na hraně materiálu. Z termodynamického hlediska nebylo nalezeno žádné omezení, aby reakce probíhala, jediným limitním krokem je disociace molekuly kyslíku s bariérou 0,31 eV.

Is Single Layer MoS₂ Stable in the Air?

Jana Martincová, Michal Otyepka, and Petr Lazar*^[a]

Abstract: Molybdenum disulfide (MoS₂) is extensively studied because of its potential applications in catalysis, electronic and optoelectronic devices, and composite nanostructures. However, a recent experimental study indicated that, contrary to current beliefs, MoS₂ monolayers lack long-term stability in air. Here, a study is presented on the oxidation of MoS₂ monolayers based on density functional theory (DFT) calculations. The results suggest that single-layer MoS₂ samples with exposed edge sites are indeed unstable to oxidation, which occurs because of the low energetic barrier to dissociation of oxygen molecules at the Mo-edges of MoS₂. After an oxygen molecule dissociates, oxygen atoms replace sulfur atoms, and further oxidation causes the formation of a one-dimensional chain-like structure resembling that of bulk MoO₃. This MoO₃ structure facilitates the spread of oxidation onto the surface, and the stress associated with the misfit between the MoS₂ and MoO₃ lattices may cause the experimentally observed cracking of MoS₂ flakes.

[a] J. Martincová, Prof. Dr. M. Otyepka, Dr. P. Lazar
Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Physical Chemistry
Faculty of Science, Palacký University Olomouc
Tr. 17. Listopadu 12, Olomouc 77146 (Czech Republic) E-mail: petr.lazar@upol.cz

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/chem.201702860>.

Introduction

Molybdenum disulfide (MoS_2) is one of the most important catalysts used in refineries for catalytic hydrosulfurisation. It is also a prominent member of the family of transition-metal dichalcogenides (TMDs), which have attracted great scientific interest in recent years.^[1] These materials are characterized by a layered structure in which a sheet of metal atoms is sandwiched between two chalcogenide layers. The individual layers in a TMD crystal are weakly bound by noncovalent van der Waals forces, making it possible to exfoliate TMDs down to a single layer.^[2,3]

The applications of MoS_2 extend well beyond the hydrosulfurisation reaction. It is widely used as a solid lubricant^[4] because of its layered structure; the layers can easily slide over one-another, reducing friction forces. MoS_2 has also been proposed as an alternative to platinum catalysts for the hydrogen evolution reaction.^[5–8] Low-dimensional MoS_2 structures exhibit intriguing electronic and magnetic properties. For instance, single layer MoS_2 has a direct band gap of 1.8 eV, while bulk MoS_2 is an indirect semiconductor.^[9–11] Despite its semiconducting character, nanoclusters of MoS_2 exhibit one-dimensional (1D) metallic states along their edges due to electron confinement.^[12] These properties open up

potential applications in modern electronic devices. Since monolayer MoS_2 has a direct band gap, it could be used to construct interband tunnel field

effect transistors that would offer lower power consumption than classical transistors.^[13] Grain boundaries in single-layer MoS_2 can be exploited to construct memristors, two-terminal memory devices whose internal resistance depends on the history of the external bias voltage.^[14] Finally, MoS_2 -based phototransistors exhibit unique capacities for incident-light control and prompt photo switching, in addition to good photoresponsivity.^[15]

The applications of MoS_2 , especially electronic devices, of course require the material to be chemically and environmentally stable. Surface oxidation would spoil the electronic and optoelectronic properties of MoS_2 -based devices. Until recently, the consensus was that MoS_2 is stable towards oxidation under ambient conditions. However, a recent study by Gao et al. challenged this premise. Gao et al. studied the long-term stability of MoS_2 and WS_2 monolayers grown by chemical vapour deposition, and found that monolayers of both dichalcogenides exhibited severe aging effects including extensive cracking, changes in morphology and quenching of the direct gap photoluminescence.^[16] The aging effect

was attributed to gradual oxidation starting at the edges and grain boundaries.

In this work, we study the atomic-scale mechanism of MoS₂ oxidation using quantum mechanical density functional theory (DFT) calculations. DFT calculations can provide unique insight into reactions at the atomic level, revealing important reaction steps and intermediates, and helping to rationalize experimental observations. Specifically, we focus on the interaction of atomic and molecular oxygen with the Mo-edge of MoS₂. We found that the oxidation was kinetically limited by the barrier to the dissociation of molecular oxygen. Our results demonstrate that while the MoS₂ surface is protected by a barrier of 1.59 eV,^[17] molecular oxygen can easily dissociate into individual atoms at edge sites, where the calculated dissociation barrier is as low as 0.31 eV. Consequently, the edges and grain boundaries of MoS₂ are susceptible to oxidation.

We also calculated the formation energies of edges onto which gradually increasing quantities of oxygen were adsorbed, and considered the substitution of individual sulfur atoms at edge positions by oxygen atoms. This process was calculated to be thermodynamically preferred to oxygen adsorption, in agreement with indirect evidence from earlier experimental studies. We found that substitution proceeds through the formation of SO₂ groups at the edge. These

groups are rather weakly bonded to the edge; the barrier to their detachment is only 0.35 eV. The detachment of the SO₂ group leaves a sulfur vacancy at the edge, into which oxygen atoms can bind. This substitution enables further oxidation, creating a one-dimensional chain-like structure resembling that of bulk MoO₃ at the edge. The formation of this MoO₃ structure at the edge is a possible starting point for further morphological changes in MoS₂.

Experimental

Computational Details

All calculations were performed using the projector augmented wave (PAW) DFT method implemented in the Vienna ab initio Simulation Package (VASP).^[18,19] The energy cutoff for the plane-wave expansion was set to 350 eV. To account for the weak van der Waals bonding between MoS₂ layers, we used the optimized van der Waals functional optB86b-vdW.^[20,21] Calculations of reaction barriers and transition state identification were performed using the nudged elastic band method.^[22,23]

The edge was modelled as a nanostripe cut out from a monolayer of 2H-MoS₂. The nanostripe was constructed from 4x4 supercells that were four atoms wide and had four atoms along the edges. Its Brillouin zone was sampled at 3x1x1 k-points with the three

kpoints being aligned along the x direction in which the cell was periodically repeated. Adjacent monolayers were separated by 12 Å of vacuum in the [001] direction, and adjacent periodic images of the nanostripe were separated by 8 Å of vacuum separated along the [010] direction.

The nanostripe of the 2H structure exposes both a sulfur-terminated edge (S-edge) and a metal-terminated edge (Mo-edge). We focus on the Mo-edge because it is energetically more stable than the S-edge and Mo-edges will be more abundant than S-edges under any realistic conditions.^[24] This prediction is justified by the results of elaborate high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) experiments, which showed Mo-edges to be the dominant edge type in industrial-type MoS₂ catalysts.^[25] The specific structure of the edge (i.e., its coverage of chalcogen atoms) depends mainly on the chemical potential of sulfur under the operating conditions. Raybaud et al. analyzed the stability of different sulfur coverages at MoS₂ edges, showing that bare Mo-edges are thermodynamically unlikely under all but extremely reducing conditions. Under the usual conditions of hydrosulfidising reactions, sulfur monomers are present at the Mo-edge, giving an S coverage of 50 %.^[26] We therefore focused on edges of this sort. At 50% coverage, our edge model (the 4x4 nanostripe) contains four individual sulfur atoms that are

bonded to four molybdenum atoms. We denote a clean edge (which is not oxidized or substituted) as Mo₄S₄. An edge with one adsorbed oxygen atom is denoted Mo₄S₄O, while an edge at which one sulfur atom is substituted by an oxygen atom is denoted Mo₄OS₃. Under this naming system; the position of the O relative to Mo thus indicates how the oxygen is bound to the edge.

Results

Initial oxidation

We first investigated the interactions of atomic oxygen with the MoS₂ edge, starting with a system having a single oxygen atom chemisorbed on the edge. To determine the possible configurations of the adsorbed oxygen, we investigated the thermodynamic stability of oxygen atoms at various sites on the edge. Thermodynamic stability can be assessed by calculating the formation energy of oxidation E_{ox} using Equation 1:

$$E_{ox} = E_{MoS_2 + n * o} - E_{MoS_2} - n * \mu_o(1)$$

where $E_{MoS_2 + n * o}$ is the total energy of the oxidized MoS₂ edge, E_{MoS_2} is the total energy of the clean (unoxidized) edge, μ_o is the chemical potential of oxygen, and n is the number of oxygen atoms. The chemical potential of oxygen is calculated as half the total energy of molecular oxygen in the gas phase. A negative formation energy thus

indicates that the system favours oxidation in the studied configuration.

The formation energy of the system with a single adsorbed oxygen atom ($\text{Mo}_4\text{S}_4\text{O}$) is -0.92 eV (Table 1). Our results show

Table 1. Formation energies (in eV and eV per number of oxygen atoms) of adsorbed and substitutional oxygen at the MoS_2 edge.				
Number of oxygen atoms:	1	2	3	4
Adsorption:	-0.92	-2.36	-3.54	-4.48
per #O		-1.18	-1.18	-1.12
Substitution:	-1.58	-3.46	-5.38	-6.22
per #O		-1.73	-1.79	-1.56

that the O atom adsorbs above one of the sulfur atoms at the edge, independently of its initial position; it drifts toward a sulfur atom during relaxation even when initially placed into the hollow site above a molybdenum atom at the edge. The length of the resulting S-O bond is 1.51 Å, indicating the formation of a covalent interaction between the O and S atoms. These results are consistent with those of Santosh et al., who obtained a formation energy of -1.12 eV for the adsorption of an O atom on an MoS_2 surface, with an S-O bond length of 1.487 Å and the oxygen atom being adsorbed directly above a sulfur atom.^[17] The formation energy for the adsorption of an oxygen atom at an edge thus seems very similar to that for surface adsorption even though the local coordination of the surface S atoms differs from that seen at edges.

The adsorption of two oxygen atoms can produce several different configurations (Figure 1): the oxygens may adsorb (a) on adjacent sulfur atoms at the edge, (b) on sulfur atoms

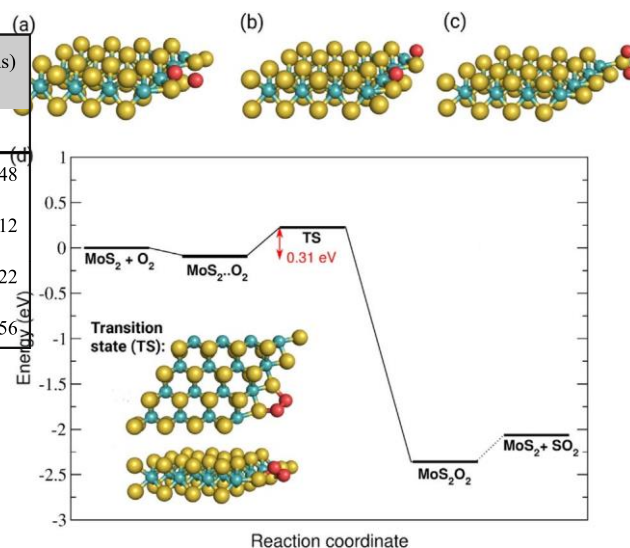


Figure 1. Possible configurations of two adsorbed oxygen atoms: (a) oxygens sit on adjacent sulfur atoms, (b) oxygens sit on sulfur atoms separated by a sulfur-binding vacancy, and (c) oxygens form an SO_2 group by reacting with one sulfur atom. (d) the energy profile for the dissociative splitting of the O_2 molecule at the Mo-edge of MoS_2 and the geometry of the transition state (inset).

separated by a sulfur-binding vacancy, or (c) on a single sulfur atom, forming an SO_2 group. The formation energies of these configurations are -2.26, -2.37 and -2.24 eV, respectively. SO_2 group formation is thus as favourable as adsorption on adjacent sulfur atoms, and only slightly less energetically favourable than adsorption in configuration (b). In the SO_2 configuration, both O atoms adsorb above the same sulfur atom (Figure 1). Their adsorption induces a two-fold periodic reconstruction of the edge, similarly to the adsorption of hydrogen during the hydrogen evolution reaction.^[27] The formation of the

SO₂ group elongates the Mo-S bonds of the participating S atom, displacing it by 1.09 Å relative to its initial position. The S-O bond length of the SO₂ group is 1.45 Å and its dihedral angle is 119.6°, both of which are consistent with the corresponding values in isolated SO₂ molecules.^[28] Notably, our calculations suggest that the SO₂ group is easily removed from the edge: disregarding its binding energy of 0.35 eV, there is no energetic barrier to its removal. The dissociation of the SO₂ molecule creates a sulfur vacancy at the edge.

Several arrangements are also possible for systems with three adsorbed oxygen atoms (i.e., Mo₄S₄O₃). The two most stable configurations have: (a) three oxidized S atoms ($E_{\text{ox}} = -3.54$ eV), or (b) one SO₂ group together with one oxidized S atom, which are separated by a third S atom ($E_{\text{ox}} = -3.27$ eV). It thus appears that single oxidation remains thermodynamically preferred to SO₂ formation, but one might expect extensive SO₂ formation to occur upon further oxidation. This is supported by the results obtained for systems with four adsorbed O atoms: the formation energy for the system with two SO₂ groups is -4.79 eV, whereas that for the system with four separate oxidized S atoms is -4.46 eV. The formation energies of all these oxidized configurations are negative, indicating that the edge tends to undergo oxidation. The relative stability of the various

configurations can be assessed by calculating the formation energy per O atom. Based on the most stable configurations for each number of adsorbed oxygens, this approach yields per-oxygen formation energies of -0.92, -1.18, -1.18, and -1.12 eV, respectively, for systems with one, two, three and four oxygen atoms at the edge. The relative stability per oxygen atom clearly does not vary much over the range of oxidation levels. Conversely, the stability of oxygen adsorption on MoS₂ surfaces decreases as the oxygen content increases.^[17] The edge is less affected by adsorbate interaction, presumably due to its 2-fold reconstruction and the associated changes in the O-S bond direction (as illustrated in Figure 1).

Having established the thermodynamic favourability of oxygen atom adsorption at MoS₂ edges, we examined the magnitude of the kinetic barrier to oxidation. To this end, we investigated the dissociative splitting of the O₂ molecule at the edge, which is presumably the first step in the oxidation process. The initial state was taken to be one in which the O₂ molecule is in the vicinity of the edge. The molecule binds quite weakly to the edge (its binding energy is 0.1 eV), that is, it is physisorbed. Physisorbed O₂ retains its triplet ground state. Because its interaction with the edge is weak, the configuration in which the molecular axis is parallel to the edge is almost isoenergetic with that where it

is perpendicular. The final state of the dissociative splitting was taken to be one with two separate oxygen atoms adsorbed on adjacent sulfur atoms at the edge. Several dissociation pathways were considered, differing mainly in the initial position of the O₂ molecule. The most favourable pathway yielded a very low dissociation barrier of 0.31 eV. The transition state geometry was found to have bond distance of 1.89 Å for O-O bond (compared to an equilibrium O-O bond of 1.32 Å, and 2.21 and 2.28 Å for S-O bonds (Figure 1). The other pathways connect the initial and final states through barriers not exceeding 0.5 eV. Note that these barriers are much lower than the dissociation barrier of 1.59 eV at the MoS₂ surface calculated by Santosh et al.^[17]

It should be noted that local functionals such as those based on the local density approximation and generalized gradient approximation often underestimate reaction barriers due to the self-interaction error.^[29] Moreover, the dissociation energy of the isolated O₂ molecule itself is difficult to compute accurately using electronic structure theory. The experimental binding energy (excluding the zero point energy) of O₂ is 5.22 eV,^[30] which clearly implies a high energetic barrier to dissociation into separate atoms. For comparative purposes, the binding energy calculated with the optB86b-vdW functional is -5.69 eV.

Santosh et al. used the generalized gradient functional of the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) parameterization^[31] for their surface dissociation calculation, yielding a binding energy of -6.23 eV for an isolated O₂ molecule. While the choice of functional may influence the absolute barrier height, all these results suggest that while the MoS₂ surface is kinetically stable with respect to oxidation at low temperatures, the barrier at edges is much lower, so oxidation can readily occur at such sites. Similar conclusions were obtained in studies on the hydrogen evolution reaction on MoS₂, which revealed that the edges were the active sites for hydrogen evolution while the basal planes were inert.^[5,32,33]

Oxygen as a substitutional impurity

The calculations of Santosh et al. showed that on MoS₂ surfaces, the substitution of sulfur atoms by oxygen is thermodynamically competitive with oxygen adsorption.^[17] We therefore investigated oxygen as a substitutional impurity at the edge. The formation energy of the substituted system can be calculated using Equation 2:

$$E_{\text{substitution}} = E_{\text{MoS}_2+n^*\text{O}-n^*\text{S}} - E_{\text{MoS}_2} - n^*\mu_{\text{O}} + n^*\mu_{\text{S}} \quad (2)$$

where $E_{\text{MoS}_2+n^*\text{O}-n^*\text{S}}$ is the energy of the edge with n sulfur atoms replaced by oxygen, E_{MoS_2} is the energy of the clean edge (not substituted or

oxidized) and μ_s is the chemical potential of sulfur. The chemical potential of sulfur atoms is calculated as the difference between the total energies of the H_2S molecule and the H_2 molecule in their gas phases.

We start with the substitution of one S atom by an O atom. The formation energy for a single S replaced by oxygen is -1.58 eV, that is, substitution is thermodynamically favoured over the oxygen adsorption processes considered in the previous section (Table 1). The length of a newly formed Mo-O bond is 1.90 Å, which is 0.48 Å shorter than the Mo-S bond it replaces.

The substitution of two sulfur atoms by oxygen can produce two different configurations. The first arises when two adjacent sulfur atoms are replaced by oxygen, and the second when the two substitutions are separated by a sulfur atom. Their formation energies are -2.85 and -3.46 eV, respectively, indicating that substituted oxygens repel each other slightly.

Despite this repulsion, the substitution of a third oxygen is still thermodynamically favourable, as demonstrated by the formation energy of -5.38 eV for the corresponding system. In this case, the oxygen atoms are arranged along a line and each oxygen atom is bound to the Mo atom at the edge. The three oxygen atoms at the edge may be arranged so as to form an MoO_3 group in one of sulfur vacancies. The formation energy for this

group is -4.11 eV, making it less stable than a configuration with three Mo-O groups (-5.38 eV).

Interestingly, the substitution of the remaining sulfur atom by a fourth oxygen atom ($Mo_4O_4S_0$) is still exothermic, but its formation energy is only 0.84 eV lower than that of $Mo_4O_3S_1$. The $Mo_4O_4S_0$ configuration in which the oxygen atoms are lined up along the edge has the formation energy of -6.22 eV, whereas that for the configuration with an MoO_3 group has -5.05 eV. In the latter configuration, three of the oxygen atoms are bound to one edge Mo atom. In addition, one of the oxygen atoms in the MoO_3 unit is bound to an adjacent Mo at the edge. The fourth oxygen atom is bonded to an unpaired Mo atom at the edge that is separated from the MoO_3 group by another Mo atom. It seems plausible that the formation of MoO_3 groups becomes thermodynamically favourable at higher levels of oxidation, as discussed in more detail below.

Formation of MoO_3 at the edge

The formation of MoO₃ groups enables the addition of further oxygen atoms at the edge, continuing the oxidation process. Six oxygen atoms can be accommodated by forming one MoO₃ group while the remaining three oxygens saturate the dangling bonds of the other molybdenum atoms. The formation energy of this configuration is -9.81 eV. The oxidation continues, leading to the development of a chain-like structure of MoO₃ units at the edge. This system, which contains eight oxygen atoms (Mo₄O₈S₀), has a formation energy of -12.30 eV. The positions of the Mo and O in the chain-like structure resemble those in bulk MoO₃ (Figure 2). In the solid state, anhydrous MoO₃ consists of layers of distorted MoO₆ octahedra in an orthorhombic crystal. The octahedra share edges and form chains that are cross-linked by

edge, one of the oxygen atoms interconnects neighbouring Mo atoms, while the other oxygen centres are all bonded to single Mo. The length of the interconnecting Mo-O bonds is 1.91 Å, in good agreement with the corresponding Mo-O bond in bulk MoO₃ (1.94 Å).^[34] This bond is also very strong, having a calculated bond order of 1.93.^[35] The short Mo-O bonds to non-bridging oxygens are 1.70 Å, which is again very close to the corresponding value for bulk MoO₃ (1.67 Å).^[34] Remarkably, the binding energy of a single MoO₃ unit at the edge is 2.39 eV, so a very large energy input is required to detach MoO₃ groups from the edge, in contrast to the removal of a SO₂ group. The binding energy stems from the strong bonds interconnecting oxygen and molybdenum atoms. The formation of the chainlike MoO₃ structure at

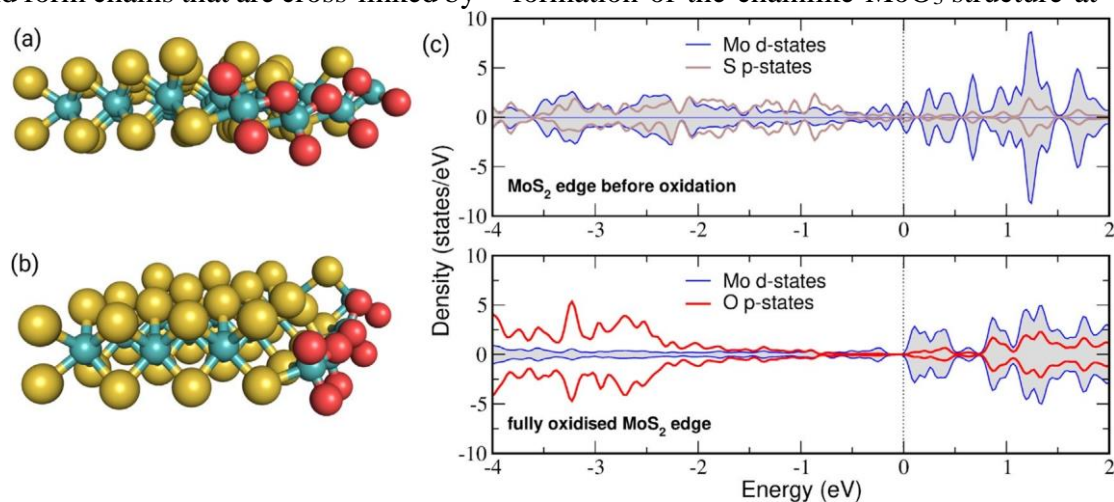


Figure 2. (a, b) The MoO₃-like structure formed at the Mo-edge of MoS₂. (c) the projected density of states of Mo and S atoms at the Mo-edge of MoS₂ covered with unoxidized sulfur atoms (i.e., the edge prior to oxidation) and the projected density of states of Mo and O atoms at the edge after the formation of the chain-like MoO₃ structure.

Chem. Eur. J.

oxygen atoms to form layers, and also feature one short Mo-O bond to a non-bridging oxygen. Figure 2 shows that at the oxidized

the edge also destroys the one-dimensional metal character of the electronic states at the edge (Figure 2).

It should be noted that the lattice of MoO₃ does not match well with that of MoS₂, and our calculations are limited in that the periodic boundary conditions make it impossible to properly describe systems with incommensurate or nearly-incommensurate lattices. Thus, the MoO₃ lattice formed at the edge is compressed to match the lattice of MoS₂. This is the reason for the strong buckling of the Mo-O group at the edge (Figure 2). Experimentally, it seems that the misfit between MoS₂ and MoO₃ makes the MoO₃ layer amorphous,^[36] and may cause the experimentally observed cracking.^[11]

However, the local order at the oxidized edge is probably similar to the fully oxidized structure depicted in Figure 2. X-ray photoemission spectroscopy experiments on oxidized MoS₂ revealed a shift of the Mo 3p and Mo 3d states towards higher binding energies, suggesting that the samples contained MoO₃.^[37,36] To support this hypothesis, we used the Slater–Jan

ak (half-core hole) approach to calculate the core level shifts for Mo atoms in the fully oxidized nanostripe (Figure 2). The binding energies of the 3p and 3d states of molybdenum atoms at the edge are 2 eV higher in energy than the corresponding states of Mo atoms in the middle of the nanostripe, whose local coordination environment is that of MoS₂. The experimental studies indicate a

shift of ≈ 3 eV towards higher binding energies, in good agreement with the calculated value.

Discussion

Our results reveal that the edges of MoS₂ monolayers are susceptible to oxidation even under ambient conditions, as observed experimentally by Gao et al.^[16] The adsorption of O₂ at the Mo-edge facilitates the dissociative splitting of the O₂ molecule. The calculated energetic barrier for this dissociation ranges from 0.3 to 0.5 eV depending on the molecule’s initial position. While the absolute height of the barrier to O₂ dissociation may depend slightly on the chosen exchange-correlation functional, it is clearly lower than that on the MoS₂ surface, which was previously calculated as 1.59 eV.^[17] Our results thus suggest that that oxidation starts at the edges, which agrees well with experimental observations. Ko et al. studied the chemical transformation of crystalline MoS₂ into MoO₃ using an O₂ plasma, and observed that oxidation started at MoS₂ edge sites^[36] and then progressed layer-by-layer, but was much slower in inner layers protected by outer oxides. This passivation by surface oxides may stabilize bulk MoS₂ against further oxidation and explain the generally accepted view that MoS₂ is air-stable. However, the edges of single layer MoS₂ and WS₂ nanostructures are exposed,

allowing oxidation to proceed much more quickly. Gao et al. observed that monolayers of MoS₂ underwent dramatic aging after being exposed to ambient air at room temperature for several months.^[16] They attributed this aging to gradual oxidation along grain boundaries and the adsorption of organic contaminants. It should be noted that organic contaminants may also slow edge oxidation by preferentially adsorbing onto high-energy sites such as edges and surface steps.^[38]

The experimental observation that room temperature oxidation only occurred over a timescale of several months suggests that the real energetic barrier to oxidation is closer to 1 eV than to the range predicted in this work (0.3–0.5 eV). Moreover, electrochemical experiments by Bonde et al. revealed two distinct oxidation peaks for MoS₂ at +0.7 and +0.98 V, which were attributed to the edge and basal planes, respectively.^[39] Therefore, the calculated barrier seems to be slightly lower than that observed experimentally. This may reflect the limitations of the simulated model system—a four-atom-thick nanostripe with a perfectly straight edge, which is certainly a highly simplified representation of the semi-infinite corrugated edges found in experimental samples. However, this discord may also indicate that there is some other factor limiting the rate of oxidation, such as the rate of diffusion of dissociated oxygen

atoms onto empty adsorption sites within a sample.

After the adsorbed oxygen molecule dissociates, the substitution of sulfur atoms by oxygen is thermodynamically preferred to oxygen adsorption at both edge and surface sites. One possible mechanism of substitution involves two dissociated oxygen atoms adsorbing onto an unoxidized sulfur atom to form an SO₂ group, a process whose thermodynamic favourability is roughly equal to that of the adsorption of two oxygen atoms separately. The SO₂ groups are rather weakly bonded to the edge; the energy required to detach them is equal to their binding energy (0.35 eV). The detachment of the SO₂ group leaves a sulfur vacancy at the edge that oxygen atoms can bind to, completing the substitution process. It is extremely difficult to monitor the oxidation of 2D nanomaterials in detail experimentally, requiring the combined use of several experimental and computational techniques.^[40] Nevertheless, the experiments reported by Ko et al. indicate that plasma-generated reactive oxygen species create sub-oxide defects (MoS_xO_{1-x}) on the basal plane of MoS₂ prior to full oxidative conversion into MoO₃,^[36] indicating that substitution is the primary oxidative process. Fleischauer and Lince examined the effect of oxidation on sputtered MoS₂ films,^[4] and found that the majority of the oxygen in the samples was not removed by annealing,

indicating that most of it was tightly bonded within the film. They attributed this observation to the substitution of oxygen into sulfur sites, creating an $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ solid solution.

These experimental results support our conclusion that the primary mechanism of oxidation in MoS₂ is the substitution of sulfur by oxygen. Interestingly, substitution did not degrade the lubricating properties of conventionally sputter deposited films, whereas oxidation occurring after deposition always had a negative effect on lubricating performance.^[4]

After the substitution of all the unoxidized sulfur atoms, the addition of more oxygen atoms continues to be energetically favourable, ultimately producing a one-dimensional chain-like structure resembling that of the bulk MoO₃ at the edge. In this structure, each Mo-atom on the edge is bound to one nonbridging oxygen and another bridging oxygen that links it to an adjacent Mo atom. This structural motif is characteristic of bulk MoO₃. In agreement with our results, Fleischauer and Lince reported that oxidation of sputter-deposited MoS₂ films led to the accumulation of MoO₃ around the edges of the MoS₂ crystals, the liberation of H₂S and eventually, the conversion of the starting silvery-black films into a white powder.^[4] It should be emphasized that the creation of chain-like MoO₃ at edge sites is very exothermic, occurring with a formation energy of -12.30 eV. Thus, the transformation of MoS₂ seems

inevitable if O₂ dissociation at the edge produces enough oxygen atoms. In this respect, it is notable that peaks attributed to MoO₃ have been detected in the spectra of oxidized MoS₂ samples by several different groups.^[4,17,41,42] The chainlike MoO₃ structure at the edge presumably facilitates the spreading of the oxidation over the MoS₂ surface layer, but the exact mechanism of spreading remains to be determined. The presence of MoO_x impurities may also explain a significant discrepancy in the measured onset potentials of MoS₂ towards the hydrogen evolution reaction reported for various MoS₂ samples.^[43] Although MoO_x species may not be present in the original material, they may still appear due to MoS₂ oxidation and affect the catalytic properties of a sample.

It should be noted that the susceptibility to oxidation may potentially go beyond Group 6 dichalcogenides. It was shown that while bulk Group 5 TMDs are stable,^[44] they immediately oxidize after exfoliation in a glove box and subsequent exposure to atmosphere, which has profound effect on their catalysis.^[45]

Conclusion

Our DFT calculations have shown that single-layer MoS₂ structures with exposed edge sites are susceptible to oxidation, as suggested by the recent experimental work of Gao et al.^[16] These results challenge the generally accepted view that MoS₂ is air-stable, at least in its nanostructured forms. Bulk crystalline MoS₂ is less vulnerable to oxidation because it has fewer exposed edges and is protected by a surface oxide layer.

The oxidation proceeds because of the low energetic barrier to the dissociation of molecular oxygen adsorbed at the Mo edge of MoS₂. The barrier at the edge is much lower than that on the MoS₂ (0001) surface, which is why edges and grain boundaries are important sites for oxidation. After an oxygen molecule dissociates, the substitution of sulfur atoms by oxygen is thermodynamically favoured over oxygen adsorption, ultimately leading to the formation of a one-dimensional chain-like structure resembling bulk MoO₃ at the edge. Presumably, this MoO₃ structure facilitates the spread of oxidation over the MoS₂ surface. In addition, the misfit between the MoS₂ and MoO₃ lattices and the associated stress may cause the experimentally observed cracking of MoS₂.

Acknowledgements

Financial support from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic through project LO1305 and the student project IGA PrF 2017 028 of Palacký University is gratefully acknowledged.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: ab initio calculations · density functional theory · MoS₂ · two-dimensional materials

- [1] Z. He, W. Que, *Appl. Mater. Today* 2016, 3, 23–56.
- [2] E. Scalise, M. Houssa, G. Pourtois, V. V. Afanasev, A. Stesmans, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 2014, 56, 416–421.
- [3] F. Reale, K. Sharda, C. Mattevi, *Appl. Mater. Today* 2016, 3, 11–22.
- [4] P. D. Fleischauer, J. R. Lince, *Tribol. Int.* 1999, 32, 627–636.
- [5] B. Hinnemann, P. G. Moses, J. Bonde, K. P. Jørgensen, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 5308–5309.
- [6] X. J. Chua, S. M. Tan, X. Chia, Z. Sofer, J. Luxa, M. Pumera, *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 3169–3177.
- [7] X. Chia, A. Y. S. Eng, A. Ambrosi, S. M. Tan, M. Pumera, *Chem. Rev.* 2015, 115, 11941–11966.
- [8] A. Ambrosi, Z. Sofer, M. Pumera, *Chem. Commun.* 2015, 51, 8450–8453. [9] H.-P. Komsa, A. V. Krashennnikov, *Phys. Rev. B* 2012, 86, 241201.
- [10] D. Y. Qiu, F. H. da Jornada, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* 2013, 111, 216805.
- [11] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, F. Wang, *Nano Lett.* 2010, 10, 1271–1275.
- [12] M. V. Bollinger, J. V. Lauritsen, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, S. Helveg, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87, 196803.
- [13] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Bivio, V. Giacometti, A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* 2011, 6, 147–150.
- [14] V. K. Sangwan, D. Jariwala, I. S. Kim, K.-S. Chen, T. J. Marks, L. J. Lauhon, M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* 2015, 10, 403–406.
- [15] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, H. Zhang, *ACS Nano* 2012, 6, 74–80.
- [16] J. Gao, B. Li, J. Tan, P. Chow, T. M. Lu, N. Koratkar, *ACS Nano* 2016, 10, 2628–2635.
- [17] K. C. Santosh, R. C. Longo, R. M. Wallace, K. Cho, *J. Appl. Phys.* 2015, 117, 135301.
- [18] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 1994, 50, 17953–17979.
- [19] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 1999, 59, 1758–1775.
- [20] J. Klimeš, D. R. Bowler, A. Michaelides, *J. Phys. Condens. Matter* 2010, 22, 022201.
- [21] J. Klimeš, D. R. Bowler, A. Michaelides, *Phys. Rev. B* 2011, 83, 195131.
- [22] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 9901.
- [23] G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 9978–9985.
- [24] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. E. Toulhoat, *J. Catal.* 2002, 207, 76–87.
- [25] L. P. Hansen, Q. M. Ramasse, C. Kisielowski, M. Brorson, E. Johnson, H. Topsøe, S. Helveg, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 10153–10156; *Angew. Chem.* 2011, 123, 10335–10338.
- [26] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* 2000, 189, 129–146.
- [27] P. Lazar, M. Otyepka, *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 4863–4869.
- [28] W. F. Schneider, J. Li, K. C. Hass, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 6972–6979. [29] F. Karlický, P. Lazar, M. Dubecký, M. Otyepka, *J. Chem. Theory Comput.* 2013, 9, 3670.
- [30] D. Feller, K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 8384–8396.
- [31] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868.
- [32] T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, *Science* 2007, 317, 100–102.
- [33] S. M. Tan, A. Ambrosi, Z. Sofer, S. Huber, D. Sedmidubský, M. Pumera, *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 7170–7178.
- [34] I. N. Remediakis, E. Kaxiras, M. Chen, C. M. Friend, *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 6046–6051.
- [35] A. Michalak, K. Hermann, M. Witko, *Surf. Sci.* 1996, 366, 323–336.
- [36] T. Y. Ko, A. Jeong, W. Kim, J. Lee, Y. Kim, J. E. Lee, G. H. Ryu, K. Park, D. Kim, Z. Lee, M. H. Lee, C. Lee, S. Ryu, *2D Mater.* 2017, 4, 014003.
- [37] H. Zhu, X. Qin, L. Cheng, A. Azcatl, J. Kim, R. M. Wallace, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 19119–19126.
- [38] P. Lazar, E. Otyepková, P. Banáš, A. Fargasová, K. Šafářová, L. Lapčák, J. Pechoušek, R. Zborzil, M. Otyepka, *Carbon* 2014, 73, 448–453.
- [39] J. Bonde, P. G. Moses, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Faraday Discuss.* 2009, 140, 219–223.

- [40] J. P. Froning, P. Lazar, M. Pykal, Q. Li, M. Dong, R. Zborzil, M. Otyepka, *Nanoscale* 2017, 9, 119–127.
- [41] T. Liang, W. G. Sawyer, S. S. Perry, S. B. Sinnott, S. R. Phillpot, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 10606–10616.
- [42] P. K. Chow, E. Singh, B. C. Viana, J. Gao, J. Luo, J. Li, Z. Lin, A. L. El&as, Y. Shi, Z. Wang, M. Terrones, N. Koratkar, *ACS Nano* 2015, 9, 3023–3031. [43] N. Mohamad Latiff, L. Wang, C. C. Mayorga-Martinez, Z. Sofer, A. C. Fisher, M. Pumera, *Nanoscale* 2016, 8, 16752–16760.
- [44] X. Chia, A. Ambrosi, P. Lazar, Z. Sofer, M. Pumera, *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 14241–14253.
- [45] Y. Wang, Z. Sofer, J. Luxa, M. Pumera, *Adv. Mater. Interfaces* 2016, 3, 1600433.

Manuscript received: June 21, 2017

Accepted manuscript online: August 3, 2017 Version of record online: August 30, 2017

Příloha B: Atomic-Scale Edge Morphology, Stability, and Oxidation of Single-Layer 2H-TaS₂: A DFT Study

TaS₂ je především známý pro svůj 1T polytyp, u kterého se vyskytuje CDW, avšak v přírodě je možné jej nalézt v podobě 2H polytypu. V naší předchozí studii jsme poukázali na citlivost 2H-MoS₂ vůči kyslíku a popsali celkový proces oxidace pomocí DFT [125]. Nabízí se otázka, zda-li se jedná o vlastnost MoS₂ či všech TMDs?

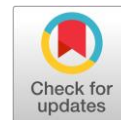
V této práci jsme se nejdříve věnovali strukturnímu zakončení hran 2H-TaS₂, pro její popis jsme využili dvou modelů: a, periodicky se opakující 1D strukturu ideální hrany – nanoproužek a b, model s konečnou velikostí hrany – trojúhelník (**kapitola Mechanismus oxidace monovrstvy 1T a 2H-TaS₂**). Konečný model hrany nám umožnil vypočítat energie různých hran v závislosti na hodnotě chemického potenciálu síry. Volba trojúhelníku nebyla čistě z výpočetních důvodů. Je známo, že tvar nanomateriálů je závislý na metodě, prekurzorech, substrátu atd., nicméně během CVD přípravy 2H-MoS₂ dochází k tvorbě trojúhelníkových klastrů při různém zastoupení chemického potenciálu síry [217]. U TaS₂ jsme zjistili, že nejstabilnější hrana je tantalová a je pokryta z 50 % atomy síry. U konečného modelu je roh pokryt dimerem síry (**obrázek 13 a**). Konstrukcí fázového diagramu energií hran v závislosti na chemickém potenciálu síry dle Wulfovy konstrukce (**obrázek 20**) byly určeny morfologie 2H-TaS₂. V podmínkách bohatých na síru je nejpravděpodobnějším tvarem 2H-TaS₂ deformovaný šestiúhelník, který má Ta-hranu pokrytou S monomery na delších stranách a plně sulfidované S-hrany na kratších stranách. Při nižším obsahu síry je pravděpodobnější morfologie trojúhelníku odhalující pouze Ta-hranu pokrytou sírou z 50 %, **obrázek 20**

Poté jsme se zabývali studiem oxidace na obou výše uvedených modelech se strukturním zakončením Ta-hrany pokryté z 50 % atomy síry. Oxidace hrany je započata adsorpcí kyslíkového atomu do můstkové pozice mezi atomy síry a tantalu, **obrázek 21 a**. Zajímavostí je, že tato pozice je odlišná od adsorbce u 2H-MoS₂, **obrázek 13**. Se zvyšujícím se počtem naadsorbovaných kyslíků docházelo k snížení formační energie počítané dle **rovnice 34, tabulka 2**. Substituce atomů síry kyslíkovými atomy je z termodynamického hlediska výhodnější, a proto by měla následovat po počáteční adsorpci, **tabulka 2**. Otázkou ovšem zůstává, jakým mechanismem by kyslíkové atomy

mohly nahradit atomy síry, protože SO_2 skupiny – produkt pokračující adsorpce- mají silnou vazebnou energii v hraně, 2,39 eV. V případě konečného modelu hrany – trojúhelníku se jako vhodné místo jeví rohový atom síry, který má nízkou vazebnou energii a uvolní koordinálně nenasycené místo tantalu. Lze tedy předpokládat, že k oxidaci bude docházet v rozích a lomech materiálu. Více v kapitole **Mechanismus oxidace monovrstvy 1T a 2H-TaS₂**.

U řady experimentálních studií byla oxidace odhalena i díky XPS analýze. V rámci této práce jsme provedli výpočty XPS s nadějí, že jednotlivé kroky oxidace (adsorpce, vytvoření vakance, substituce) bude možné odhalit touto metodou, výpočtem. Bohužel dané hodnoty XPS energií jsou si pro tyto kroky velice blízké a není možné je od sebe rozpoznat, **obrázek 22**. Avšak počáteční oxidace okraje 2H-TaS₂ by měla být pozorována posunem a symetrií Ta 4f dubletu směrem k vyšším energiím.

Dle našich výsledků podléhá oxidaci, a tedy i degradaci 2H-TaS₂, leč mechanismus se v jistých krocích – vytvoření vakantního místa, značně odlišuje od 2H-MoS₂.



Atomic-Scale Edge Morphology, Stability, and Oxidation of Single-Layer

2H-TaS₂: A DFT Study

Jana Martincová

Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, tř. 17. Listopadu 12, Olomouc 771 46 (Czech Republic) Prof.

Michal Otyepka, Dr. Petr Lazar*

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, tř. 17. Listopadu 12, Olomouc 771 46 (Czech Republic)

*email: petr.lazar@upol.cz

Abstract

Tantalum disulphide belongs to the group of transition metal dichalcogenides (TMDs) and has attracted attention for its unique structural, electronic, and catalytic properties. Herein, we study the properties of edges of single-layer 2H-TaS₂ using density functional theory calculations, because the knowledge of the edge morphology, stability and surface energy is essential for the determination of the shape of nanoparticles and understanding the nature of catalytically active sites. We calculate the grand canonical potential of TaS₂ clusters having various edge morphologies to evaluate the edge energies of the Ta-edge and S-edge terminated surfaces. At S rich conditions, the most likely shape of TaS₂ is deformed hexagon having dominant the Ta-edge covered by S monomers, while the triangular shape is preferred at S poor conditions. Exposed edges of the single-layer TaS₂ are susceptible to oxidation in air because both oxygen adsorption and substitution at the edge are strongly exothermic, -0.96 and -2.20 eV for single O atom, respectively. The XPS calculation shows that specific initial steps of oxidative process (adsorption, vacancy creation, substitution) are unlikely to be distinguished in the XPS spectra due to small shift of respective binding energies, but initial edge oxidation of TaS₂ should be observable by an asymmetry of the Ta 4f doublet towards higher binding energies.

Introduction

Tantalum disulphide, TaS₂, belongs to the attractive family of transition-metal dichalcogenides (TMDs) which promise broad application potential ranging from electronics up to heterogenous catalysis.^[1,2] TMDs have characteristic layered structures in which individual layers are weakly

bound by noncovalent van der Waals forces, making it possible to exfoliate them down to single layers.^[3] A single sheet consists of transition metal atoms sandwiched between two layers of chalcogenide atoms. TaS₂ has exceptionally rich phase diagram as a function of pressure and temperature.^[4–8] The phase diagram contains three different polytypes, trigonal 1T, hexagonal 2H, rhombohedral 3R, and several phases of so-called charge density wave (CDW),^[4] a state of matter in which the symmetry of the underlying nuclear lattice is spontaneously broken by a distortion of the electron density. These phenomena combined with superconductivity under pressure,^[9,10] metal-insulator transition under photoexcitation^[11] made TaS₂ attractive material not only for fundamental material physics research but also for applications in photonic devices,^[12] sensorics^[13] and heterogenous catalysis.^[14–17]

In catalysis, Shi *et al.* synthesized high-quality uniform TaS₂ films and thickness tunable TaS₂ flakes, which showed very high electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction (HER). The overpotential was in the range of 65–150 mV,^[14] better than usual overpotential of the MoS₂ (170–250 mV).^[18,19] Shi and co-workers^[14] also showed that the Tafel slopes of 33–42 mV/dec were close to those of Pt catalyst (31 mV/dec). These very promising results, however, have not been repeated in following studies. Luxa *et al.*^[20] reported that their TaS₂ flakes were unfavourable for HER because of relatively large (~1.22 V) overpotentials needed to obtain the current density of -10 mAcm⁻².^[20] Their samples contained considerable amount of oxygen in the form of surface oxide impurities. Zhang *et al.*^[17] synthesized and fabricated trifunctional 2H-TaS₂ nanoflakes as high-performance electrodes for supercapacitors, HER, and for oxygen evolution reaction (OER). The flakes served as the moderate electrocatalyst with the overpotential 145 mV at -10 mA/cm² and the Tafel slope of 121 mV/dec.^[17] These contrasting results for essentially the same material open a question of the character of the active sites in TaS₂, the role of sample's morphology and their relation to the synthetic procedure used to prepare TaS₂ samples.

The pioneering studies on MoS₂, a prototypical and most common TMD, revealed the key role of edges in electrochemical properties, because the edges of MoS₂ were catalytically active in HER, while the basal plane was inert.^[21–24] MoS₂ was used to establish the direct relation between an atomic structure of the edge and catalytic activity combination of density functional theory (DFT) calculations^[23,25–27], aberration corrected high-resolution (scanning)

transmission electron microscopy (HRTEM)^[23,28,29] and X-ray photoelectron microscopy (XPS). Other TMDs, despite being also catalytically promising, have not been studied at such level of detail and it is not clear if, or to which extent, the results obtained for MoS₂ can be generalized to related TMDs.

In this paper, we employ DFT calculations to study the edge morphology and reactivity of TaS₂. We use both periodic one-dimensional nanostripe modelling ideal straight edge and a triangular cluster as a local model having the finite-size edge. Triangular cluster allows us to calculate the edge energies of various edge terminations and evaluate the most stable edge morphology at given value of the chemical potential of sulphur. The choice of triangular shape is not made purely from computational reasons. Although the shape of TMDs nanoparticles depends in general on the method, precursors and substrates used for their preparation,^[29–32] MoS₂ nanoclusters synthesized by the chemical vapor deposition (CVD) exhibit triangular morphology in contrast to the hexagonal morphology expected for bulk crystals.^[33–35] The triangular nanosheets of MoS₂ are the energetically favorable shape pattern in the different ranges of the chemical potential of sulphur.^[36] For TaS₂, the morphology variation from triangular to hexagonal shape was observed and attributed to the local changes of the Ta:S ratio of precursors.^[14] We construct the phase diagram of the edge energy as a function of the sulphur chemical potential to determine preferred shape at various conditions according to the Wulff construction. We continue by evaluating edge oxidation thermodynamics of the single layer TaS₂. Earlier experimental studies showed that ultra-thin TaS₂ was highly sensitive to oxidation at ambient conditions.^[37,38] Traces of oxidation of as-grown TaS₂ were revealed within hours following growth and TaS₂ nearly fully oxidized to Ta₂O₅ or TaO₂ within three days. It is worth noting that MoS₂ was considered to be fairly stable under ambient conditions^[39–41], but Gao *et al.* recently observed severe aging effects (extensive cracking, changes in morphology) of MoS₂ and WS₂ layers grown by chemical vapor deposition after one-year storage.^[42] Consequent computational study revealed that the Mo-edge of free-standing single-layer MoS₂ tend to oxidize orders of magnitude faster than the basal plane.^[43–45] The triangular cluster allows us to estimate finite-size effect on oxidative behavior per comparison to the ideal straight edge of the nanostripe. We considered the oxidation of the surface, edge, and corner sites on the triangular cluster and the nanostripe. Finally, we calculated XPS binding energies of the Ta 4f doublet to facilitate the identification of specific steps of oxidative process (adsorption, vacancy creation,

substitution) in the experimental XPS spectra. Initial edge oxidation of TaS₂ should be observable by an asymmetry of 4f doublet towards higher binding energies.

Computational methods and models of the edge

All the calculations were performed using DFT method implemented in Vienna ab Initio Simulation Package (VASP), which uses the projector augmented wave (PAW) method.^[46,47] We used the optB86b-vdW^[48] functional which provided balanced description of structural properties of TaS₂ in our previous study.^[6] The energy criterion for the plane wave expansion of the basis set was set to 400 eV. We tested the convergency of the total energy using higher values of the energy cutoff (550, 650 eV) and found that the cutoff of 400 eV provided convergent results.

The XPS binding energies were calculated using the FHI-aims code,^[49] because it is an all-electron full-potential code. XPS calculations were performed using the geometries from preceding VASP calculation, the optB86b-vdW functional and *tight* basis set for each element (Ta, S, and O). Zero-order relativistic approximation was used and spin-orbit splitting of the Ta 4f doublet was calculated using the iterative spin orbit coupling available in FHI-aims. For the calculation of the photoemission process, the final state method was applied. The final state method calculates the XPS binding energy as the difference of the ground state energy and energy of the system with a core hole due to an excited electron.

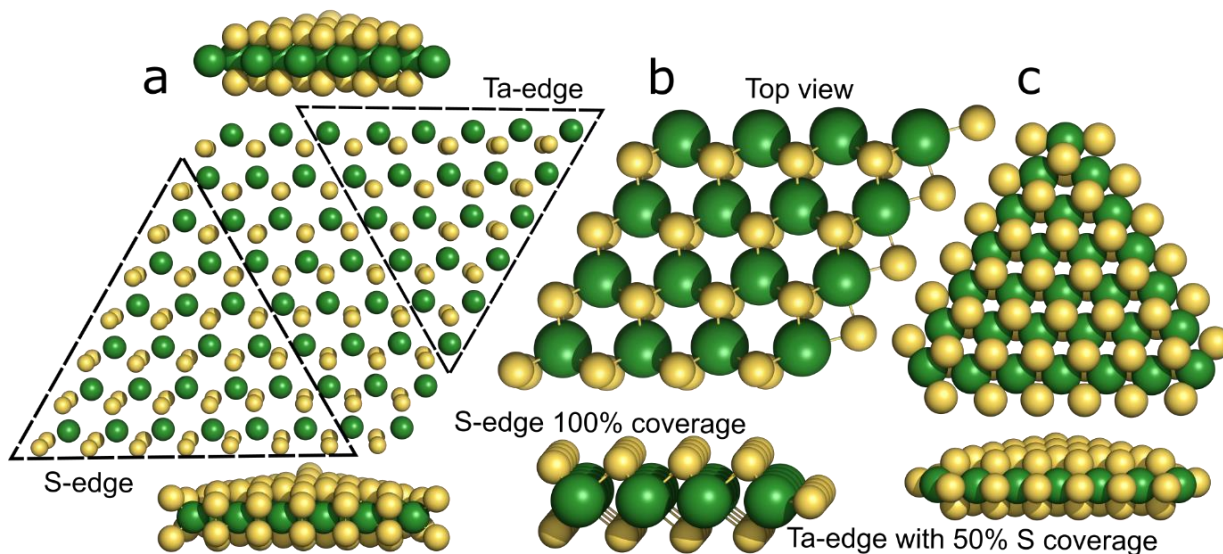


Figure 1: a) Triangular-shaped cluster models cut from the TaS₂ sheet (top-view). Dashed lines define clusters with either the Ta-edge or S-edge. b) Nanostripe model of 2H-TaS₂ containing both type of edges: S-edge (100 %) at the left side and Ta-edge covered by 50 % of sulphur atoms at right. c) The model of triangular-shaped cluster of size $n = 7$ with the Ta-edge covered by the 50 % of sulphur with unoccupied corner (top and side-view). Green color labels Ta atoms, S atoms are in yellow.

An edge is created by cutting a TaS₂ sheet, i.e. the (0001) surface plane, along a certain direction. In the 2H structure, a cut along the low-Miller index (10 $\bar{1}$ 0) direction is energetically the most feasible termination because it cuts the least bonds. VASP employs three-dimensional periodic boundary conditions, which dictate how the edges can be modelled. One possibility is to retain the periodicity in one-dimension and construct a nanostripe. Other option is to build a cluster for which the periodicity is completely lifted.

Nanostripe model

The nanostripe is created by cutting the TaS₂ sheet along the (10 $\bar{1}$ 0) direction on one side and along the (1010) direction on the other. By virtue of this construction, there is inevitably a Ta-edge and a S-edge at respective side of the nanostripe. The nanostripe is periodic in the direction along the edge, so it models an ideal straight edge. Our model nanostripe is cut out from the 4×4 supercell of the 2H-TaS₂ monolayer (Figure 1b) by including vacuum layer of 10 Å along the y and z -direction to separate its periodically repeated images. Thus, the periodicity is retained only along the x direction and we used 3×1×1 k-points to sample resulting one-dimensional Brillouin zone.

The morphology of an edge depends on the chemical potential of sulphur. The as-cut Ta edge exposes a row of Ta atoms leaving the Ta edge atoms coordinated to four S atoms only. Thus, the clean Ta edge is not stable energetically and the Ta edge atoms prefer to be saturated by the adsorption of additional atoms. Since the synthesis usually involves S vapours, we assume that the sulphur atoms can be readily chemisorbed onto the Ta edge of the TaS₂ crystallites. The edge morphology is therefore influenced by the sulphur chemical potential in the environment. Since the nanostripe exposes both the Ta-edge and S-edge at respective side of the nanostripe, the nanostripe calculation always yields the average surface energy of both types of edges. Consequently, it is not possible to calculate the energy of individual edge morphologies and estimate relative stability between the S edge and Ta edge.

Triangular cluster model

Figure 1a shows how a triangular cluster can be cut from the monolayer of 2H-TaS₂ to expose either the Ta edge or the S edge. The cluster was separated from its periodic images by 15 Å of vacuum along the *x*-direction, 14 Å along the *y* direction, and 12 Å along the *z* direction. All calculations with this model were carried out with the Gamma point only in the reciprocal space. The cluster allows us to evaluate the edge energy of each edge independently. The edge energy of both edges can be calculated by varying the cluster size *n*.^[50] We constructed a series of triangular-shaped cluster models having sizes *n* = 4,5,6 and 7, where the *n* refers to the number of Ta atoms along the edge of the cluster (e.g. the cluster has size *n* = 7 in Figure 1c). The grand canonical potential of the TaS₂ cluster of size *n* can be defined as

$$\Omega = E_{TaSx} - n^{tot_{Ta}} E_{TaS2} - n_s \mu_s \quad (1),$$

where E_{TaSx} is the energy of the triangular cluster of a size *n*, $n^{tot_{Ta}}$ is total number of the Ta atoms in the cluster, E_{TaS2} the energy of the TaS₂ unit cell, μ_s the chemical potential of sulphur, and n_s stands for the excess or lack of sulphur atoms compared to the bulk stoichiometry

$$n_s = 2n^{tot_{Ta}} - n_s^{tot} \quad (2),$$

where n_s^{tot} is the total number of sulphur atom in the triangular cluster. The n_s depends on the size and morphology of the cluster and can be positive or negative. The reversible work for creating a small edge unit dn at constant μ is proportional to the edge energy $\sigma(\mu)$

$$d\Omega(n, \mu) = \sigma(\mu) dn \quad (3).$$

The edge energy is an equivalent of the surface energy of bulk material and allows to compare thermodynamic stability of various edge morphologies. The morphology differs mainly in the coverage of edges by sulphur atoms. We use the terminology in which the percentage is relative to the bulk stoichiometry, i.e. 100 % and 50 % sulphur coverage correspond to two sulphur and one S atoms per Ta edge atom. The grand canonical potential Ω of the cluster contains also a contribution of the corner energy, $\varepsilon(\mu_s)$. The Ω of the triangular cluster with the size *n* is expressed by

$$\Omega(n, \mu_s) = 3(n - 1)\sigma(\mu_s) + 3\varepsilon(\mu_s) \quad (4).$$

The Ω can be plotted as a function of the size n and the slope of the $\Omega(n)$ yields the edge energy for each edge termination. We note that we did not observe to develop any CDW phase within the clusters, thus the calculated results were not affected by a CDW formation.

Thermodynamics of oxidation

In order to provide a complete picture of possible edge morphology, oxidative reactions at the edge are examined. We calculate the thermodynamic stability of oxygen atoms at various sites on the edge. The thermodynamic stability is assessed by the formation energy for oxygen adsorption and substitution processes, E_{ads} and E_{sub} , calculated as

$$E_{ads} = E_{TaS_2+n*O} - E_{TaS_2} - n_o * \mu_o \quad (5),$$

$$E_{sub} = E_{TaS_2+n_o*O-n*s} - E_{TaS_2} - n_o\mu_o + n_o\mu_s \quad (6).$$

$E_{TaS_2+n_o*O}$ is the total energy of the oxidized system (cluster or nanostripe) with n_o adsorbed O atoms, and, in turn, $E_{TaS_2+n_o*O-n*s}$ is the energy of the system in which n_o sulfur atoms were substituted by oxygens. E_{TaS_2} is the total energy of the clean, unoxidized model (cluster or nanostripe), μ_o and μ_s are the chemical potentials of the oxygen and sulphur, The μ_o is calculated as a half of the energy of the molecular oxygen, while μ_s is calculated as the energy difference between H_2S and H_2 molecules. In other words, we assume that sulphur leaves the system in the form of the evolution of H_2S rather than in the form of solid sulphur precipitates. The negative values of E_{ads} and E_{sub} indicate that the process is thermodynamically exothermic.

Results and discussion

The structure of the edge of TaS₂

We construct the triangular clusters of TaS₂ having the size $n = 4, 5, 6,$ and 7 (n refers to the number of Ta atoms along the edge of the cluster, e.g. the cluster having $n = 6$ is shown in Figure 1c) to determine of the edge energy of various edge morphologies according to Eq. 4. The number of Ta atoms composing the clusters is Ta₁₀S_x, Ta₁₅S_x, Ta₂₁S_x, and Ta₂₈S_x, where the S content x varies depending on the edge type and S coverage. In addition to various edge morphologies (sulphur coverage), we consider diverse corner types when a cluster has several

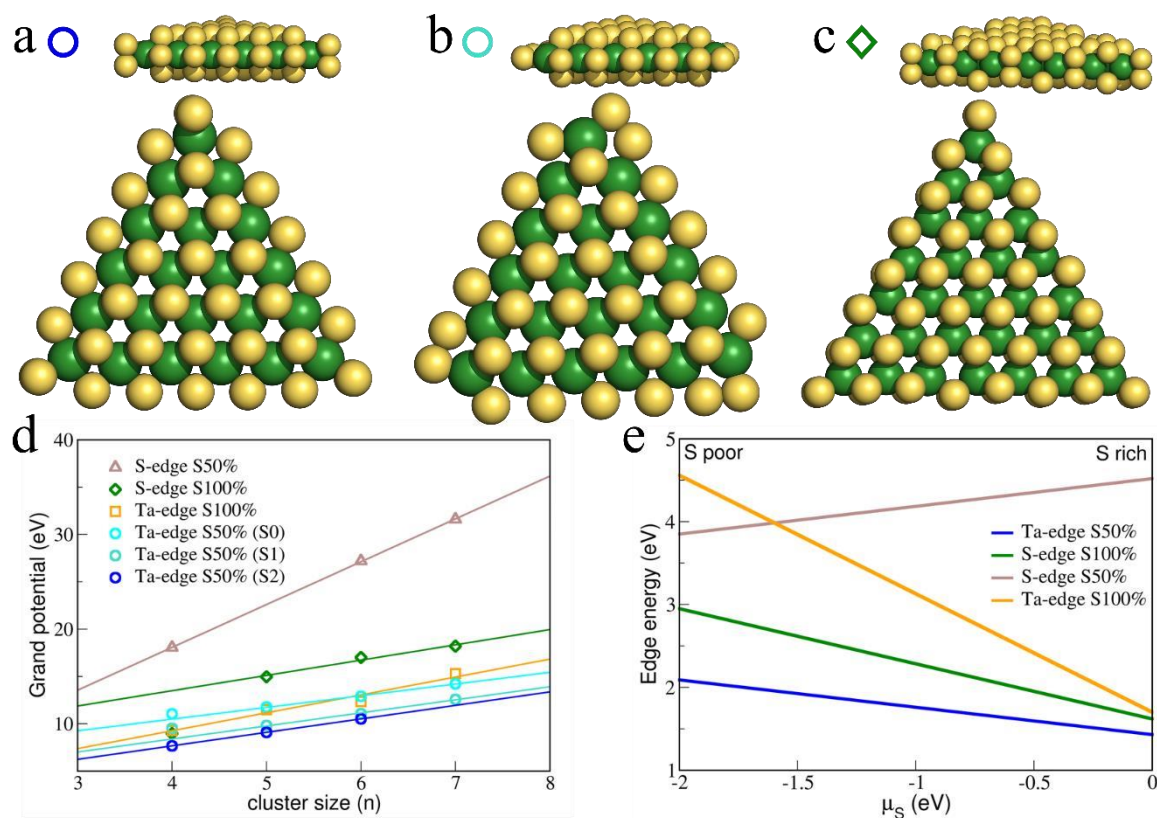


Figure 2: The models of the edges of the TaS₂ triangular-shaped cluster: the Ta-edge S50 % with the corner occupied by a) sulphur dimer, b) single sulphur atom, c) the S-edge S100 % exhibiting dimer reconstruction, d) the grand canonical potential Ω as a function of the cluster size n , e) the edge energy as a function of the sulphur chemical potential.

possible corner terminations. The calculated values of the grand canonical potential Ω as a function of the size n are fitted by linear regression (Figure 2d) to obtain the edge energy.

The most stable morphology is the Ta-edge covered by sulphur monomers (Figure 2d). This edge allows several plausible arrangements of S atoms at the corner of the cluster. The most stable corner is a sulphur dimer indexed S2 (Figure 2a), followed by a single sulphur atom (S1, Figure 2b), while the least favourable is direct termination by Ta atoms (S0). The sulphur dimer is preferred because it well saturates undercoordinated Ta atoms at the corner. S2 dimers at the corner do not align symmetrically with respect to the upper and lower layer of sulphur atoms but bend towards one of these layers during relaxation (Figure S5). This behavior is similar to that of the triangular clusters of 2H-MoS₂.^[51] In the S1 corner, the apex S atoms do not sit as symmetric continuation of the edge but relax towards one of the edges, resulting in creation of S dimer-like structure at the edge termination at the corner (Figure 2b). We tested several initial

placements of the corner S atom but they either resulted in the same geometry or were considerably higher in the energy. The size n (for $n = 4-7$) of the cluster did not have any influence on the geometry of the S1 corner, because the dimer-like structures formed during the geometry optimization regardless the size of the cluster (Figure S4). Nevertheless, specific corner structure has no influence of the edge energies, because the Ω as a function of the cluster size n has the same slope of the Ta-edge 50 % for any corner (Figure 2d). That also justifies our physical model of the edge energy expressed by equation 4.

The second most stable edge is the Ta-edge covered by 100 % sulphur atoms (Figure S6). The sulphur dimers at the edge are shifted by half lattice spacing with respect to the positions of sulphur monomers (S50% coverage). The dimers do not reconstruct, and their S-S bond lengths are very uniform, in a narrow range of 2.0-2.1 Å. Interestingly, in 2H-MoS₂, the analogical edge morphology (the Mo-edge covered by 100 % S atoms) was found to be the most stable at the strong sulfuring conditions^[50,52] with a transition to Mo-50% at around $\mu_s \sim -0.2$ eV. Notably, the preference of either Mo-100 % or Mo-50 % edge depended not only on the sulphur's chemical potential but also on the substrate (particularly in the case of Au supported MoS₂ nanoparticles) and on the cluster size.^[51] In TaS₂, the Ta-S50% edge is the most stable at any value of μ_s .

The S-edge is less stable than both types of Ta-edge. The S-edge strongly prefers to be covered by 100 % sulphur atoms and forms a reconstruction of the sulphur atoms at the edge (Figure 2c). The short-bonded dimers alternate with long-bonded ones along the edge. The respective S-S bond lengths are ~ 2.12 Å and ~ 3.37 Å. The tendency to form such reconstruction of S-edge is present for all cluster sizes considered (Figure S1). The reconstruction could help to distinguish the S-edge and Ta-S100% edge in HRTEM experiments. Although the S-edge is less stable than the Ta-edges, significant size-effect is observed for the smallest clusters ($n = 4$) - the grand potential of the S-edged cluster almost equals that of the Ta-50% edge (Figure 2d).

The cluster shape in two dimensions is determined by the ratio $\sigma_{\text{Ta}}(\mu)/\sigma_{\text{S}}(\mu)$; the ratio equal to 1 results in the perfect hexagon, whereas the ratio greater than 2 or smaller than 0.5 yields a triangular shape. The edge energies of the Ta-edge S50%, S-edge S100%, and Ta-edge S100% are at sulphur rich conditions ($\mu_s \approx 0$ eV) very close (Figure 2e). Therefore, deformed hexagonal cluster having abundant the Ta-edge S50% is the most likely shape of TaS₂ at sulphur

rich conditions. At S poor conditions, the triangular shape clusters exposing solely the Ta-edge S50% should become the more likely morphology (Figure S3). TaS₂ nanoplatelets were prepared by laser ablation and subsequent transmission electron microscopy (TEM) images revealed that hexagonal nanoplatelets were the dominant product.^[37] The high laser power density during ablation created the Ta metal nanoparticles engulfed in hot chalcogenide vapor, which corresponded to the S rich conditions. Our theoretical results are therefore in line with the observed hexagonal-shaped nanoplatelets. It is worth noting that MoS₂ layers are more dominantly terminated by the Mo-edge and MoS₂ has therefore preference for the triangular shape of its nanostructures.^[28,52]

Oxidation of 2H-TaS₂

Having established the likely edge morphology, we can investigate ambient stability of 2H-TaS₂ nanoparticles by calculating their susceptibility to oxidation. The oxidation is assumed to initiate at the edge, in accordance with recent experimental and theoretical evidence.^[37,42,43,53–55] Here, we consider both the one dimensional nanostripe as well as the triangular cluster. For both models, we consider oxidation of the Ta-edge covered by 50 % sulphur atoms, which is found to be the most stable edge in previous section. Comparison of the nanostripe oxidation to the Ta-edge terminated triangular cluster (size $n=6$) allows us to estimate finite-size effects on thermodynamics of oxidation.

The adsorption energy of the single oxygen atom at the nanostripe's edge is -0.96 eV and the S-O bond length is 1.69 Å. The oxygen atom prefers to bond at the bridge-like position between edge S and Ta atoms (Figure 3a). The S-O and O-Ta bond lengths are 1.69 and 1.95 Å and sulfur atom is displaced from its initial position at the edge due to the bond to O. On the triangular cluster, the adsorption geometry is very similar to that on the nanostripe. Oxygen migrates into the bridge position between the Ta and S edge atoms during geometry relaxation. The adsorption energy depends on the position of the adsorbed oxygen along the edge of the cluster. The lowest adsorption energy of -1.27 eV is found for the adsorption site in the middle of the edge (Figure S11c). If the oxygen atom adsorbs closer to the corner, the adsorption energy increases to -0.95 eV and the value of -1.15 eV is obtained at the corner S atom (Figure 3b and 3c). Nevertheless, the changes of the adsorption energies are not related solely to the finite-size

effects, because oxygen adsorption causes strong relaxation of sulphur monomer atoms at the edge, which in turn influences the values of calculated adsorption energies. The adsorption energy at the corner depends on the corner saturation by S atoms (Figure 3c). It is worth noting that preferred bridge-like position of O is different from that of MoS₂, where oxygen adsorbed to the S edge atom directly and the S-O bond was directed perpendicular to

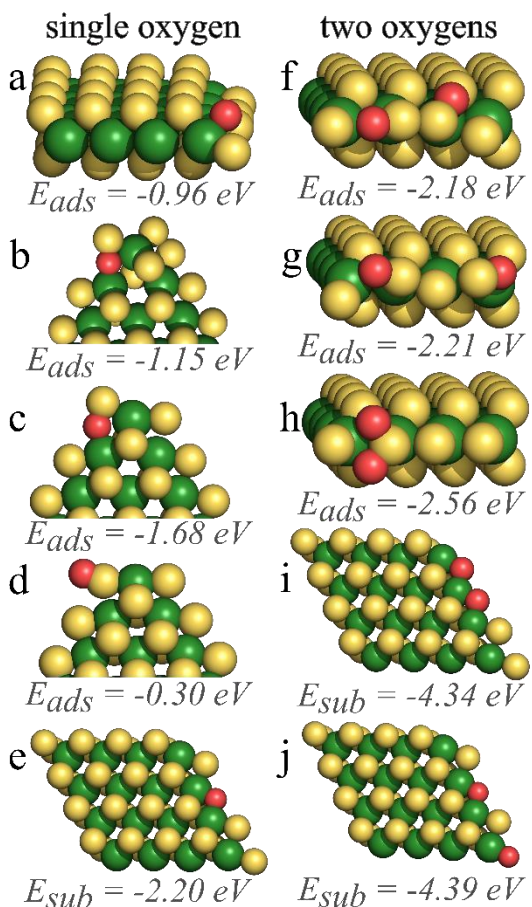


Figure 3: Oxidation at different positions at two models of 2H-TaS₂, nanostripe and triangular-shaped cluster: a-d) various position for the adsorption of a single oxygen a) into the bridge position between Ta and S edge atoms of the nanostripe b) the bridge position near S1 corner of the cluster c) the bridge position near S0 corner of the cluster d) directly onto edge S monomer. Substitution (e) of single oxygen at the Ta-edge 50 % of the nanostripe. f-h) Adsorption of two oxygen on the nanostripe: f) at two neighboring S-edge atoms, g) at two S-edge atoms separated by one non-interacting sulfur atom and h) adsorbed on the one sulfur atom creating the SO₂ group. i) Substituted two oxygen atoms instead of two neighboring sulfur atoms. Two oxygen atoms substituting i) two neighboring S monomers and j) two S atoms separated by the one non-interacting S atom. The corresponding formation energy is plotted below each structure. Tantalum, sulfur and oxygen are represented by green, yellow and red spheres, respectively.

the edge.^[43] Such position is possible on TaS₂ but results in less favorable adsorption energy (-0.30 eV on the cluster, Figure 3d, or -0.39 eV on the nanostripe, Figure S8c).

Calculation of the adsorption of two oxygen atoms becomes more complex because several mutual positions of oxygens are possible. The nanostripe is composed of four unit cells along the edge and has therefore four sulphur monomer sites along the edge. There are three possible configurations: a) oxygens adsorb on two adjacent sulphur atoms, b) oxygens are adsorbed on two sulphur atoms which are separated by one vacant S atom, and c) oxygens gather on one of

sulphur monomers creating SO₂ group at the edge. The adsorption energies are -2.18, -2.21 and -2.56 eV, respectively (Figure 3f, g, h). The length of S-O bonds is 1.65 Å, shorter than the bond of single adsorbed O. The SO₂ group at the edge has the S-O bonds of 1.61 Å, longer than the bonds in the gas-phase SO₂ molecule (1.48 Å).^[56] The dihedral angle is narrower, 98.2°, than that of the isolated molecule (119°).^[56] The tendency to create SO₂ at the edge strengthens as the number of oxygen atoms adsorbed on the edge of 2H-TaS₂ increases (Table S1) .

Oxygen substitution of a sulphur atom at the edge is energetically more favorable process than oxygen adsorption. The formation energy of the substituted oxygen atom is two times lower, -2.20 eV, than that of the adsorbed oxygen atom, and remains favorable when more sulphur atoms are substituted (Figure 3e). Substitution of the second O can proceed in two positions: a) substitution of neighboring S atom (Figure 3i) or b) substitution of more distant S atom (Figure 3j). The respective formation energies are very uniform, -4.34 or -4.39 eV. Oxygen atoms sit at the bridge position between edge Ta atoms, similar to the position of the S monomer they replace. The Ta-O bonds are 1.96 Å, shorter than the corresponding Ta-S bonds. The bands of the edge states before and after substitution of S monomers at the Ta-edge by oxygens are shown in Figure S14.

The substitution is therefore thermodynamically preferred to the adsorption. The question remains, by which mechanism could O replace S atoms. In 2H-MoS₂, the SO₂ groups are weakly bonded to molybdenum atoms at the edge (their binding energy is 0.39 eV)^[43] and can be therefore easily removed. The detachment of SO₂ from the edge of MoS₂ creates a vacant site into which an additional oxygen can adsorb. As a result, the oxygen substitutes sulfur atoms at the edge while SO₂ evaporates, and this mechanism is an important step of oxidative degradation of MoS₂ into MoO₃.^[43] Contrary to that scenario, the SO₂ group is strongly bonded to 2H-TaS₂ edge; the energy for its detachment is 2.39 eV (calculated as the total energy difference between SO₂ bonded to the TaS₂ edge and SO₂ shifted into the vacuum). Consequently, vacancies are less likely to be created by SO₂ evaporation from the edge of 2H-TaS₂. The oxidation of 2H-TaS₂ may thus proceed differently than that of 2H-MoS₂.

Available experimental observations suggested that TaS₂ interacts strongly with oxygen; Enomoto *et al.* pointed out that top layer of thin 2H-TaS₂ prepared by van der Waals growth on

the surface of the Ag/BN substrate at 300°C oxidized in air,^[8] 2H-TaS₂ nanosheets prepared by electrochemical lithium intercalation showed surface oxidation after synthesis^[57] and surface oxidation hampered expected electrocatalytic performance of the 2H-TaS₂ catalyst.^[20]

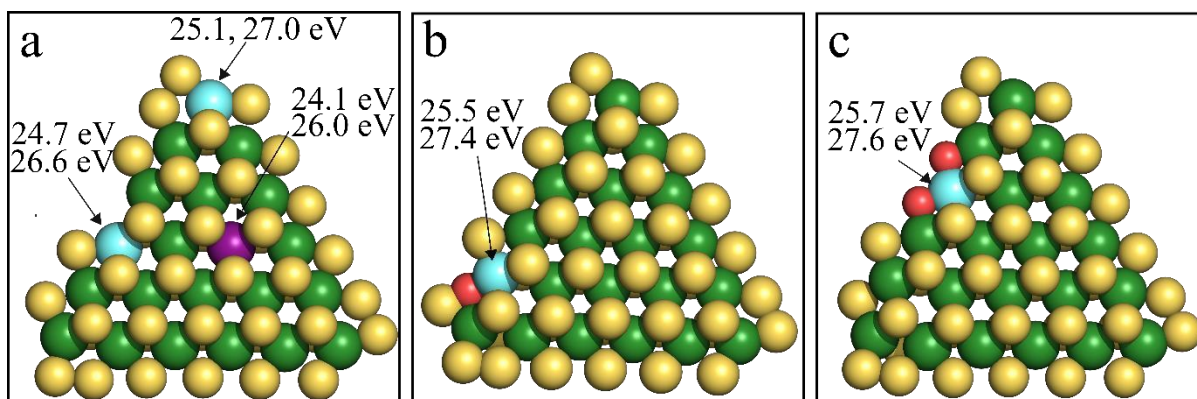


Figure 4: The cluster models used for calculation of the Ta 4f XPS binding energies: a) the edge having one sulphur-edge vacancy; b) the having single oxygen atom adsorbed at the bridge position between S and Ta atoms and c) the edge at which two oxygen atoms substituted two S-edge atoms. The sulphur atoms are plotted in yellow and tantalum atoms in green. The Ta atoms selected for XPS calculations are distinguished by blue and violet colors.

In fact, traces of oxidation were found even on freshly exfoliated TaS₂ flakes inserted into XPS chamber within 2 min after exfoliation.^[58] After the flakes were heated to 300°C for 3 hours in air, the Ta⁴⁺ doublet of TaS₂ completely disappeared manifesting chemical transformation into Ta₂O₅.^[58]

Given the strong interaction of TaS₂ with oxygen, it is plausible that some mechanism of sulfur vacancy creation and oxygen substitution is present. Our results for the TaS₂ cluster in previous section point to further possibility how vacancies can be created. The corner of the triangular cluster is likely covered by the S dimer (S₂) or S monomer (S₁), but the cluster having S vacancies at the corner (S₀) has just slightly higher grand potential. Thus, rather low energy is needed to remove the S atom from the corner and such corner will expose a coordinatively unsaturated Ta site which will attract oxygen. Such mechanism is not restricted to TaS₂ clusters. The edges of real materials deviate from ideal straight model and contain kinks which similar in character to the corner site of the cluster. Corner and kink vacancies might thus play a strong role in the oxidation of TaS₂ samples. For the 2H-MoS₂, Schweiger *et al.* showed that creation of the one sulfur vacancy at the edge or on the corner is possible under conditions typical for hydrodesulfurization reaction.^[50] Finally, it should be noted that (single- and double-sulphur) vacancies are the simplest and most abundant defect observed experimentally in TMDs^[59–63]

and their presence can facilitate substitution and further conversion into Ta₂O₅.^[20,58] Kang *et al.* demonstrated the importance of a sulphur vacancy as a starting point at which the oxidation initiated and then continued by the formation of the triangular area at the surface of the WS₂ monolayer.^[64] The same process was observed on the surface of MoS₂.^[53]

XPS fingerprints of edge oxidation

X-ray photoemission spectroscopy is one of the experimental methods which could trace initial steps of oxidation, i.e. creation of edge S vacancies and substitution of sulphur by oxygen. First, we calculate the XPS binding energies of the Ta 4f orbitals for the tantalum atom at different positions within the unoxidized TaS₂ cluster having the Ta-edge S50%. The binding energy of Ta atom in the middle of the cluster edge is 24.1 eV and 26.0 eV (4f orbitals are split into the 4f_{7/2} and 4f_{5/2} doublet by the spin-orbit interaction). The corresponding energies of the edge and corner atoms are increased by 0.6 eV and 1.0 eV (Figure 4a), respectively. In this respect, Bruix *et al.*^[28] utilized ambient pressure XPS to investigate core level shifts on a MoS₂ nanocluster *in situ*. Interestingly, the 3d doublet peaks for Mo atoms at the edge were red-shifted with respect to the basal plane atoms. The unexpected shift to lower binding energy at the edge was traced back to the metallic character of the MoS₂ edge.

The initial phase of oxidation is an adsorption of an oxygen atom at the edge. The oxygen is bonded at the bridge position between edge S and Ta atoms (Figure 4b) and the 4f binding energy of bridging tantalum is shifted by 1.4 eV. The shift caused by substitution of single S by O is less pronounced, 1.0 eV (Figure 4c). Nevertheless, when adjacent S gets further substituted, the Ta atom is bonded to two oxygens and its 4f binding energy is shifted by 1.6 eV. Therefore, specific steps of oxidative process (adsorption, vacancy creation, substitution) can be hardly distinguished due to the proximity of their XPS energies. Nevertheless, initial edge oxidation of TaS₂ should be observable by a shift and asymmetry of the Ta 4f doublet towards higher binding energies.

Experimentally, Chamlagain *et al.*^[58] utilized thermal oxidation of TaS₂ to produce Ta₂O₅ dielectric film. They measured XPS spectrum of freshly exfoliated TaS₂ flakes (inserted into XPS chamber within 2 min after exfoliation) and the peaks of 4f doublet showed pronounced asymmetry towards higher binding energies, in agreement with our prediction. This indicates immediate oxidation through barrierless dissociation of oxygen molecules at the edge,

which has been recently revealed for 1T-TaS₂.^[65] The flakes were then stored at ambient temperature in air for one day; the asymmetry towards higher energies became more pronounced and weak new peaks corresponding to the Ta⁵⁺ doublet of Ta₂O₅ appeared. The transformation to Ta₂O₅ was completed by heating the samples at 300 °C (confirmed by a change of material's color in AFM and by complete disappearance of the Ta⁴⁺ doublet).^[58] Shi *et al.*^[14] have recently synthesized uniform, ultrathin TaS₂ films and well-defined TaS₂ flakes on an Au foil. XPS spectra of TaS₂ flakes were dominated by Ta⁴⁺ 4f_{7/2} and 4f_{5/2} peaks at 22.7 and 24.7 eV in agreement with the standard XPS data of TaS₂, but spectra also contained additional peaks at 26.9 and 28.4 eV revealing the presence of Ta⁵⁺ in material. Luxa *et al.* synthesized the high quality 2H-TaS₂ flakes which also contained oxygen in the form of surface oxide impurities. The XPS spectrum contained the Ta⁵⁺ doublet at 26.3 and 28.3 eV, while the Ta⁴⁺ peak was found at 22.8 and 24.6 eV.^[20] These studies indicate that spontaneous initial oxidation in air affects both exfoliated and as-synthesized TaS₂.

Conclusions

In this paper, we employ DFT calculations to study the edge morphology and reactivity of 2HTaS₂. We make use the periodic one-dimensional nanostripe modelling an ideal straight edge and the triangular clusters modelling finite-size edges. The cluster model exposes either the Ta-edge or the S-edge, which allows to determine their edge energies and assess their relative stability. The most stable morphology is the Ta-edge covered by sulphur monomers (Ta edge S50%). The corner of this edge model is the most likely terminated by sulphur dimer. The edge energy as a function of the sulphur's chemical potential shows that the S-edge is less stable than the Ta-edges under any conditions. The most likely shape of TaS₂ at sulphur rich conditions is deformed hexagon having the Ta-edge covered by S monomers at longer sides and fully sulphided S-edges at shorter sides. At S poor conditions, the triangular clusters exposing solely the Ta-edge S50% should become the likely morphology.

The edge oxidation starts by adsorption of oxygen atoms. The oxygen atom prefers to bond at the bridge position between edge S and Ta atoms (Figure 3a). Sulfur atom is displaced from its initial position at the edge due to the bond to O. It is worth noting that preferred bridgelike position of O is different from oxygen adsorption geometry on MoS₂. The

substitution of S by oxygen is thermodynamically preferred to the adsorption and should therefore follow after initial adsorption. The question remains, by which mechanism could O replace S atoms. The SO₂ group, the product of continuing adsorption, is strongly bonded to the edge as the energy for its detachment is 2.39 eV. Consequently, vacancies cannot be created by SO₂ evaporation from the edge of 2H-TaS₂. The energy needed to remove S atom from the corner is low and the corner will expose a coordinatively unsaturated Ta site once the S atom is detached. Possible mechanism of substitution may thus be removal of S atoms from the corner and kink sites of the material's edges. Our XPS calculation shows that specific initial steps of oxidative process (adsorption, vacancy creation, substitution) cannot be distinguished in the XPS spectra due to the proximity of their XPS energies. Nevertheless, initial edge oxidation of TaS₂ should be observable by a shift and asymmetry of the Ta 4f doublet towards higher binding energies. Our results demonstrate that although transition metal dichalcogenides are commonly susceptible to oxidation in air, the mechanisms of their oxidative degradation differ, which offers an opportunity for an individually tuned prevention of oxidation.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the support of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and the Operational Programme for Research, Development and Education of the European Regional Development Fund (Project No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000754), and by Internal Student Grant Agency of the Palacký University in Olomouc (IGA_PrF_2020_022). **Keywords**

density functional theory • edge morphology • oxidation • transition metal dichalcogenides • X-ray photoelectron microscopy

References

- [1] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699–712.
- [2] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3766–3798.
- [3] G. Cunningham, M. Lotya, C. S. Cucinotta, S. Sanvito, S. D. Bergin, R. Menzel, M. S. P. Shaffer, J. N. Coleman, *ACS Nano* **2012**, *6*, 3468–3480.
- [4] J. A. Wilson, F. J. Di Salvo, S. Mahajan, *Adv. Phys.* **2001**, *50*, 1171–1248.

- [5] R. He, Z. Ye, G. Ye, H. Anderson, X. Dai, X. Wu, J. Hu, Y. Liu, W. Lu, Y. Sun, A. N. Pasupathy, A. W. Tsen, *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 201108.
- [6] P. Lazar, J. Martinová, M. Otyepka, *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 224104.
- [7] M. Abdel-Hafiez, X. M. Zhao, A. A. Kordyuk, Y. W. Fang, B. Pan, Z. He, C. G. Duan, J. Zhao, X. J. Chen, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 31824.
- [8] H. Enomoto, T. Kawano, M. Kawaguchi, Y. Takano, K. Sekizawa, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **2004**, *43*, 123–126.
- [9] J. Pan, C. Guo, C. Song, X. Lai, H. Li, W. Zhao, H. Zhang, G. Mu, K. Bu, T. Lin, X. Xie, M. Chen, F. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4623–4626.
- [10] L. J. Li, W. J. Lu, Y. Liu, Z. Qu, L. S. Ling, Y. P. Sun, *Phys. C Supercond.* **2013**, *492*, 64–67.
- [11] C. E. Sanders, M. Dendzik, A. S. Ngankeu, A. Eich, A. Bruix, M. Bianchi, J. A. Miwa, B. Hammer, A. A. Khajetoorians, P. Hofmann, *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 081404.
- [12] Y. Liao, Q. Ma, Y. Shan, J. Liang, X. Dai, Y. Xiang, *J. Alloys Compd.* **2019**, *806*, 999–1007.
- [13] Y. Feng, S. Gong, E. Du, K. Yu, J. Ren, Z. Wang, Z. Zhu, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 9284–9292.
- [14] J. Shi, X. Wang, S. Zhang, L. Xiao, Y. Huan, Y. Gong, Z. Zhang, Y. Li, X. Zhou, M. Hong, Q. Fang, Q. Zhang, X. Liu, L. Gu, Z. Liu, Y. Zhang, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–9.
- [15] L. Najafi, S. Bellani, R. Oropesa-Nuñez, B. Martín-García, M. Prato, L. Pasquale, J. K. Panda, P. Marvan, Z. Sofer, F. Bonaccorso, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3313–3325.
- [16] Y. Liu, J. Wu, K. P. Hackenberg, J. Zhang, Y. M. Wang, K. Keyshar, J. Gu, T. Ogitsu, R. Vajtai, J. Lou, M. Pulickel, B. C. Wood, B. I. Yakobson, *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17127.
- [17] M. Zhang, Y. He, D. Yan, H. Xu, A. Wang, Z. Chen, S. Wang, H. Luo, K. Yan, *Nanoscale* **2019**, *11*, 22255–22260.
- [18] D. Voiry, M. Salehi, R. Silva, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V. B. Shenoy, G. Eda, M. Chhowalla, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 6222–6227.
- [19] H. Li, C. Tsai, A. L. Koh, L. Cai, A. W. Contryman, A. H. Fragapane, J. Zhao, H. S. Han, H. C. Manoharan, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, X. Zheng, *Nat. Mater.* **2015**, *15*, 48–53.
- [20] J. Luxa, V. Mazánek, M. Pumera, P. Lazar, D. Sedmidubský, M. Callisti, T. Polcar, Z. Sofer, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 8082–8091.
- [21] J. Bonde, P. G. Moses, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Faraday Discuss.* **2009**, *140*, 219–231.

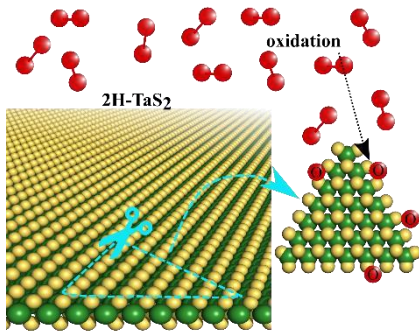
- [22] B. Hinnemann, P. G. Moses, J. Bonde, K. P. Jorgensen, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5308–5309.
- [23] T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, *Science* **2007**, *317*, 100–102.
- [24] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 263–275.
- [25] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2000**, *189*, 129–146.
- [26] P. Lazar, M. Otyepka, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 4863–4869.
- [27] X.-L. Fan, Y. Yang, P. Xiao, W.-M. Lau, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 20545–20551.
- [28] A. Bruix, H. G. Füchtbauer, A. K. Tuxen, A. S. Walton, M. Andersen, S. Porsgaard, F. Besenbacher, B. Hammer, J. V. Lauritsen, *ACS Nano* **2015**, *9*, 9322–9330.
- [29] S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 951–954.
- [30] Y. Shi, W. Zhou, A. Y. Lu, W. Fang, Y. H. Lee, A. L. Hsu, S. M. Kim, K. K. Kim, H. Y. Yang, L. J. Li, J. C. Idrobo, J. Kong, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2784–2791.
- [31] J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, V. Nymølle, D.- Lyngby, *Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13950–13958.
- [32] J. V. Lauritsen, M. V. Bollinger, E. Lægsgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, *J. Catal.* **2004**, *221*, 510–522.
- [33] R. Lv, H. Terrones, A. L. Elias, N. Perea-Lopez, H. R. Gutierrez, E. Cruz-Silva, L. P. Rajukumar, M. S. Dresselhaus, M. Terrones, *Nano Today* **2015**, *10*, 559–592.
- [34] J. You, M. D. Hossain, Z. Luo, *Nano Converg.* **2018**, *5*, 26.
- [35] Y. H. Lee, X. Q. Zhang, W. Zhang, M. T. Chang, C. Te Lin, K. Di Chang, Y. C. Yu, J. T. W. Wang, C. S. Chang, L. J. Li, T. W. Lin, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2320–2325.
- [36] S. Zhu, Q. Wang, *AIP Adv.* **2015**, *5*, 107105.
- [37] K. Y. Chick, M. Nath, B. A. Parkinson, *J. Mater. Res.* **2006**, *21*, 1243–1247.
- [38] R. Zhao, B. Grisafe, R. K. Ghosh, S. Holoviak, B. Wang, K. Wang, N. Briggs, A. Haque, S. Datta, J. Robinson, *2D Mater.* **2018**, *5*, 025001.
- [39] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 263–75.
- [40] Y. Li, Z. Zhou, S. Zhang, Z. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16739–16744.
- [41] G. H. Lee, X. Cui, Y. D. Kim, G. Arefe, X. Zhang, C. H. Lee, F. Ye, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, J. Hone, *ACS Nano* **2015**, *9*, 7019–7026.
- [42] J. Gao, B. Li, J. Tan, P. Chow, T. M. Lu, N. Koratkar, *ACS Nano* **2016**, *10*, 2628–2635.

- [43] J. Martincová, M. Otyepka, P. Lazar, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 13233–13239.
- [44] R. C. Longo, R. Addou, K. C. Santosh, J. Y. Noh, C. M. Smyth, D. Barrera, C. Zhang, J. W. P. Hsu, R. M. Wallace, K. Cho, *2D Mater.* **2017**, *4*, 025050.
- [45] K. C. Santosh, R. C. Longo, R. M. Wallace, K. Cho, *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*, 135301.
- [46] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- [47] G. Kresse, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [48] J. Klimeš, D. R. Bowler, A. Michaelides, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 195131.
- [49] V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X. Ren, K. Reuter, M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* **2009**, *180*, 2175–2196.
- [50] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. E. Toulhoat, *J. Catal.* **2002**, *207*, 76–87.
- [51] A. Bruix, J. V. Lauritsen, B. Hammer, *Prepr. arXiv1805.01244* **2018**.
- [52] D. Cao, T. Shen, P. Liang, X. Chen, H. Shu, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4294–4301.
- [53] J. Wu, H. Li, Z. Yin, H. Li, J. Liu, X. Cao, Q. Zhang, H. Zhang, *Small* **2013**, *9*, 3314–3319.
- [54] P. Budania, P. Baine, J. Montgomery, C. McGeough, T. Cafolla, M. Modreanu, D. McNeill, N. Mitchell, G. Hughes, P. Hurley, *MRS Commun.* **2017**, *7*, 813–818.
- [55] G. Mirabelli, C. McGeough, M. Schmidt, E. K. McCarthy, S. Monaghan, I. M. Povey, M. McCarthy, F. Gity, R. Nagle, G. Hughes, A. Cafolla, P. K. Hurley, R. Duffy, *J. Appl. Phys.* **2016**, *120*, 125102.
- [56] W. F. Schneider, J. Li, K. C. Hass, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6972–6979.
- [57] Z. Zeng, C. Tan, X. Huang, S. Bao, H. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 797–803.
- [58] B. Chamlagain, Q. Cui, S. Paudel, M. M. Cheng, P. Chen, Z. Zhou, *2D Mater.* **2017**, *4*, 031002.
- [59] H. Liu, N. Han, J. Zhao, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 17572–17581.
- [60] H.-P. Komsa, A. V. Krasheninnikov, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 125304.
- [61] Z. Lin, B. R. Carvalho, E. Kahn, R. T. Lv, R. Rao, H. Terrones, M. A. Pimenta, M. Terrones, *2D Mater.* **2016**, *3*, 022002.
- [62] H. Qiu, T. Xu, Z. Wang, W. Ren, H. Nan, Z. Ni, Q. Chen, S. Yuan, F. Miao, F. Song, G. Long, Y. Shi, L. Sun, J. Wang, X. Wang, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2642.
- [63] W. Zhou, X. Zou, S. Najmaei, Z. Liu, Y. Shi, J. Kong, J. Lou, P. M. Ajayan, B. I. Yakobson, J. C. Idrobo, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2615–2622.
- [64] K. Kang, K. Godin, Y. D. Kim, S. Fu, W. Cha, J. Hone, E. H. Yang, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603898.

[65] J. Martincová, M. Otyepka, P. Lazar, *2D Mater.* **2020**, 7, 45005.

Table of Contents entry

A DFT study shows that TaS₂ clusters should form deformed hexagons at S rich conditions and the triangular shape at S poor conditions. Nanoclusters and single-layers of 2H-TaS₂ are susceptible to oxidation in air, because both oxygen adsorption and substitution are strongly exothermic at their exposed edges. Initial edge oxidation of TaS₂ should be observable in Xray photoemission spectrum as an asymmetry of the Ta 4f doublet towards higher binding energies.



Příloha C: Oxidation of metallic two-dimensional transition metal dichalcogenides: 1T-MoS₂ and 1T-TaS₂

MoS₂ a TaS₂ jsou významnými zástupci skupiny chalkogenidů přechodných kovů. V přírodě je lze nelézt v podobě 2H polytypu, nicméně jsou často syntetizovány jako 1T polytyp, který hraje významnou roli jako katalyzátor pro OER a HER.

U obou materiálů jsme se zaměřili na podrobný popis oxidace jak z termodynamického, tak kinetického hlediska. U obou materiálů byla sledována oxidace počínající na hraně (více v **kapitole Mechanismus oxidace monovrstvy 1T-MoS₂** a **Mechanismus oxidace monovrstvy 1T a 2H-TaS₂**). Je vhodné zdůraznit, že v případě 1T polytypu je zakončení hrany vždy stejné na rozdíl od 2H polytypu a nabízí možnosti adsorpce nejenom na atomy síry, ale také na atomy kovu, **obrázek 10**. Výsledky formačních energií počítaných dle **rovnice 34 a 35** pro adsorpci a substituci jednotlivých atomů kyslíku na 1T hraně byly při jakémkoliv pokrytí kyslíkem exotermické. Energeticky je substituce výhodnější než jakákoliv adsorpce u obou materiálů. Navíc u obou materiálů dochází v průběhu oxidace k vytvoření SO₂ skupin a je možná jejich evaporace v důsledku níž vznikne vakance v hraně. Stejný mechanismus termodynamiky oxidace byl popsán i u 2H-MoS₂ [125], **kapitola Mechanismus oxidace monovrstvy 2H-MoS₂**. Zásadní rozdíl u 1T-MoS₂ a 1T-TaS₂ byl pozorován v kinetické části oxidace na jejich hranách.

Dle našich výsledků bude oxidace 1T-TaS₂ probíhat spontánně, protože existuje zanedbatelná bariéra pro disociaci molekuly kyslíku; O₂ disociuje přímo na atomech síry na hraně materiálu, **obrázek 23**. Tento závěr byl potvrzen i ab initio simulací molekulární dynamiky, která ukázala, že při disociaci bude výsledným produktem SO₂ molekula na hraně 1T-TaS₂. Oxidace materiálu by pak mohla pokračovat odpařováním SO₂, což by na hraně vytvořilo vakanci síry a umožnilo tak substituci kyslíku za síru. Tento proces je však pro 1T-TaS₂ nepravděpodobný, protože vazebná energie SO₂ v hraně je příliš vysoká (1,2 eV).

Na rozdíl od 1T-TaS₂ je u 1T-MoS₂ bariéra pro uvolnění molekuly SO₂ daleko nižší (0,66 eV) a v průběhu oxidace se nejspíše bude tvořit vakance touto cestou. Počátek oxidace tkví v disociaci molekuly kyslíku. Reakce pro 1T-MoS₂ je spontánní jako v případě 1T-TaS₂; aktivační

energie je 0,15 eV. V průběhu reakce dochází k rozštěpení molekuly kyslíku a následné adsorpci atomů kyslíku na atomy molybdenu hrany za vzniku intermediární struktury S-O-Mo, **obrázek 16, 17**. K tomu dochází ihned, když je hrana vystavena vzduchu v důsledku nízké bariéry pro disociaci molekuly kyslíku; 0,15 eV. 1T-MoS₂ podléhá zcela jistě oxidaci avšak dle našich výpočtů je dále schopna katalyzovat HER (**kapitola Mechanismus oxidace monovrstvy 1T-MoS₂**, protože ΔG je i při vysokém pokrytí H termoneutrální, viz **obrázek 11**).

Oba materiály podléhají oxidaci ihned po jejich vystavení na vzduch, nicméně oxidační proces je limitován v případě 1T-TaS₂ vysokou bariérou pro evaporaci SO₂ skupiny.

2D Materials



PAPER

Oxidation of metallic two-dimensional transition metal dichalcogenides: 1T-MoS₂ and 1T-TaS₂

Jana Martincová¹, Michal Otyepka^{1,2} and Petr Lazar²

¹ Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, tř. 17. Listopadu 12, Olomouc 77146, Czech Republic

² Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University Olomouc, Šlechtitelů 27, Olomouc 78371, Czech Republic

E-mail: petr.lazar@upol.cz

Keywords: oxidation, MoS₂, TaS₂, air stability

Supplementary material for this article is available [online](#)

Abstract

Molybdenum disulphide (MoS₂) and tantalum disulphide (TaS₂) are well-known members of the transition metal dichalcogenide (TMD) family. They occur naturally in hexagonal (2H) forms but can also be synthesized in metallic trigonal (1T) phases that are active hydrogen evolution catalysts and exhibit interesting phenomena such as superconductivity and charge density waves. Sparse experimental evidence indicates that 2D crystals of metallic TMDs degrade rapidly in air via an unknown oxidation mechanism. Here we present a computational study on oxidation at the edges and surfaces of 1T-MoS₂ and 1T-TaS₂ monolayers based on density functional theory calculations. Our results suggest that both 1T-MoS₂ and 1T-TaS₂ are very susceptible to oxidation because there are negligible energetic barriers to the dissociation of oxygen molecules at edge sites. However, further oxidation requires the substitution of sulphur atoms by oxygen, the rate of which is limited in the case of 1T-TaS₂ because the detachment of SO₂ groups is disfavored by 1.2 eV. Conversely, oxygen molecules adsorbed on 1T-MoS₂ dissociate directly at molybdenum atoms at the edge, forming intermediate S-O-Mo structures that facilitate the subsequent formation and detachment of SO₂. Oxidation is not harmful to the catalysis of the hydrogen evolution reaction on 1T-MoS₂ but is detrimental to that on 1T-TaS₂, which explains some apparently inconsistent experimental results. These results provide new insights into the mechanism of ambient oxidative degradation of metallic TMDs and the effect of oxidation on their catalytic properties.

1. Introduction

Transition metal dichalcogenides (TMDs) are among the most extensively studied layered two-dimensional materials because of their remarkable physicochemical properties, which can be exploited in (opto)electronics and catalysis [1]. TMDs have characteristic layered structures in which individual layers are weakly bound by noncovalent van der Waals forces, making it possible to exfoliate them down to single layers. A single TMD sheet consists of transition metal atoms sandwiched between two chalcogenide layers. TMDs can exist with crystal structures of trigonal, hexagonal, and rhombohedral symmetry (denoted T, H, and R, respectively). In T polytypes, each metal atom is surrounded by six S atoms in an octahedral arrangement, whereas in H phases

the metal atom is coordinated to six neighbouring S atoms in trigonal prismatic symmetry.

One TMD, MoS₂, has drawn particular attention because of its promising catalytic properties, high carrier mobility, tunable bandgap[2], and relatively high natural abundance. Additionally, MoS₂ monolayers have unique properties that differ from those of the bulk material and which make them promising candidates for next-generation catalytic [3], electronic [4], and optoelectronic [5, 6], systems. For example, an MoS₂ monolayer has a direct band gap of 1.8 eV due to quantum confinement, but bulk MoS₂ is an indirect semiconductor [7–9]. Consequently, MoS₂ monolayers could be used to construct a new generation of interband tunnel field effect transistors [10]. MoS₂ could also have applications in memristors (two-terminal memory devices whose internal

resistance depends on the history of the external bias voltage) and photoelectronic devices.

Most of the applications proposed for MoS₂ to date use its 2H form; the 1T phase has been studied less extensively. 1T-MoS₂ is metallic [11], which may be beneficial in electrocatalytic applications such as the hydrogen evolution reaction (HER) or oxygen reduction reaction (ORR). In this context, it is noteworthy that Luxa *et al* reported that phase engineering of TaS₂ from 2H to 1T tuned its electrocatalytic activity towards the ORR [12], in contrast to previous reports on the behaviour of Group 6 layered TMDs [13]. Voiry *et al* observed that 1T-MoS₂ nanosheets exhibited great catalytic activity towards the HER, with a low Tafel slope of 40 mV dec⁻¹. The HER activity of the semiconducting 2H-MoS₂ phase in itself might not be different from that of the 1T phase, but is limited by its high electrical resistance [14]. The catalytic activity is also strongly influenced by many other factors, including the electronic structure of the used material as well as its purity, morphology, and surface properties. We note that the 1T phase of MoS₂ is metastable and converts easily to distorted 1T structure denoted as 1T'. Recently, Peng *et al* demonstrated that high phase-purity 1T'-MoS₂ monolayers with

large lateral size could be produced [15] which highlighted the potential of the material for proposed applications. Moreover, the 1T' edges have lower energy than the edges of 2H-MoS₂, thus 1T' can become stable even with respect to the ground-state 2H below certain thickness of a nanostructure [16].

In contrast to MoS₂, 1T-TaS₂ has attracted a lot of attention even though the natural form of this species is 2H. 1T-TaS₂ exhibits exotic electronic states that make it superconductive when pressurized [17] and which form a so-called charge density wave (CDW) [18], a state in which the electron density breaks the symmetry of the lattice. It has a rich phase diagram including incommensurate (IC), nearly commensurate (NC), and commensurate (C) CDW phases. In the CCDW phase, thirteen Ta atoms form an unusual structure called a Star-of-David cluster [19].

Until recently, the stability of single-layer TMDs under ambient conditions has not been studied thoroughly [20, 21]. However, a recent investigation by Gao *et al* showed that MoS₂ and WS₂ monolayers exhibit severe aging effects including extensive cracking, changes in morphology, and quenching of the direct gap photoluminescence after one

year[22].The aging effect was attributed to gradual oxidation starting at the edges and grain boundaries. Density functional theory (DFT) calculations were performed to rationalize these experimental observations, revealing that MoS₂ layers with exposed edge sites are indeed susceptible to oxidation because there is only a low energetic barrier to the dissociation of molecular oxygen at the edge of the MoS₂ monolayer [23]. The metallic trigonal polytypes are also susceptible to oxidation: a recent study reported rapid oxidation of two-dimensional 1T-TiSe₂ under ambient conditions, which significantly affected its charge-density wave behaviour [24].

This work investigates the mechanism of 1T-MoS₂ and 1T-TaS₂ oxidation at the atomic scale using quantum mechanical DFT calculations. DFT calculations can provide unique insight into the details of reaction mechanisms, revealing important reaction steps and intermediates that are often impossible to probe experimentally. We focus on the interactions of atomic and molecular oxygen with the surfaces and particularly the edges of single-layered materials. We calculate the formation energies of edges with oxygen adsorbed on sulphur atoms, adsorbed on metal atoms, and with oxygen substituted for sulphur.

Substitution is shown to be thermodynamically preferred to either form of oxygen adsorption for both MoS₂ and TaS₂. However, the oxidation kinetics of the two materials differ significantly. The oxidation of 1T-TaS₂ proceeds spontaneously because the barrier to the dissociation of molecular oxygen is negligible; the molecule dissociates directly on the sulphur atoms that cover the edge of the material. On 1T-MoS₂, dissociation on sulphur atoms covering the edge is blocked by a low activation barrier of 0.18 eV; the calculations indicate that dissociation is more likely on molybdenum atoms at the edge, where the barrier to overcome is only 0.15 eV. As a result, 1T-MoS₂ oxidizes by adsorption of oxygen atoms on molybdenum atoms at the edge, which creates an intermediate S-O-Mo edge structure. This intermediate structure is thermodynamically metastable and forms immediately after the edge is exposed to air due to the material's low oxygen dissociation barrier. We also considered a pathway for further substitutive oxidation by evaporation of SO₂ from the edge, which only appears to be important in MoS₂. In TaS₂, the SO₂ group is strongly bound to the edge and its detachment is unlikely because it has a positive formation energy of 1.2 eV. Finally, we evaluated the influence of oxidation on the

materials' HER performance and discuss our findings in relation to the available experimental data.

2. Computational methods

First-principles DFT calculations were performed in VASP (the Vienna *ab initio* simulation package), which makes use of the projector augmented wave (PAW) [25, 26] method. The cutoff energy of the plane-wave basis was set to 350 eV. We used the optB86b-vdW functional [27, 28], because it accurately reproduced the structural properties of TaS₂ in our previous study [29] and it accounts for van der Waals forces, which are important for initial reaction steps such as O₂ physisorption. Calculations of reaction barriers and transition state identification were performed using the nudged elastic band (NEB) method [30, 31]. The edge was modeled as a one-dimensional nanostripe cut from a monolayer of the 1T structure. The nanostripe was constructed from a 4 × 4 supercell, i.e. the supercell was four unit cells thick and had four unit cells along the edge. Its Brillouin zone was sampled at 1 × 3 × 1 kpoints with the three k-points being aligned along the y direction in which the cell was periodically repeated. The test showed that this k-point mesh provided well converged total energy (figure

S1(<https://stacks.iop.org/2DM/7/045005/mmmedia>)). Nanostripes were separated from their periodic images by at least 10 Å of vacuum in both nonperiodic directions. We note that the 1T polytype has the same edge geometry on both sides of the nanostripe due to the inversion symmetry of its zigzag edge. Conversely, in the 2H polytypes, the cut creates a metal-terminated edge on one side and a sulphur-terminated edge on the other. The formation energy for oxygen adsorption was calculated as:

$$E_{ads} = E_{MS_2+n*O} - E_{MS_2} - n*\mu_O. \quad (1)$$

Here, E_{MS_2} corresponds to the total energy of the clean (unoxidized) nanostripe, E_{MS_2+n*O} is the total energy of the nanostripe containing n adsorbed oxygen atoms, and μ_O is the chemical potential of an oxygen atom (calculated as half the energy of the oxygen molecule). M represents a transition metal atom (Mo or Ta). The formation energy for substitution of sulphur by oxygen was calculated as:

$$E_{subst} = E_{MS_2+n*O-n*S} - E_{MS_2} - n*\mu_O + n*\mu_S. \quad (2)$$

Here, $E_{MS_2+n*O-n*S}$ is the total energy of a nanostripe in which n atoms of sulphur have been substituted by n atoms of oxygen. μ_S is the chemical potential of sulphur, calculated as the energy difference between the total

energies of H₂S and H₂. In other words, we assume that sulphur leaves the system via H₂S evolution rather than in the form of solid sulphur precipitates. Negative values of E_{ads} and E_{subst} indicate thermodynamically favourable adsorption and substitution processes, respectively.

The HER activity of the oxidized edges was assessed by computing the differential free energy of atomic hydrogen adsorption (ΔG) [32]. According to Sabatier's principle, the ΔG of an ideal HER catalyst should be as close to zero as possible. The differential energy of hydrogen adsorption ΔE was calculated as

$$\Delta E = E_{H^*} - E_{MS_2} - \frac{1}{2}E_{H_2}, \quad (3)$$

where E_{H^*} is the total energy of an adsorbed hydrogen atom, E_{MS_2} is the total energy of the MoS₂ or TaS₂ nanostripe, and E_{H_2} is the total energy of the hydrogen molecule. The differential free energy of atomic hydrogen (ΔG_H) adsorption was obtained as

$$\Delta G_H = \Delta E + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S_H + \frac{1}{2} RT \quad (4)$$

where ΔE_{ZPE} and ΔS_H are the differences in zero-point energy and entropy, respectively, between the adsorbed hydrogen and hydrogen in the gas phase. These thermal corrections were found to be independent of the choice of adsorption site, so ΔG_H under standard

conditions was equal to ΔE plus a thermal correction constant of 0.29 eV [33].

3. Results

3.1. Thermodynamic stability of edge oxidation

We initially evaluated the thermodynamic stability of oxygen atoms at various possible edge sites, starting with a system having a single oxygen atom chemisorbed on the edge of the 1T structures. Thermodynamic stability was assessed in terms of the formation energy of adsorption, which was estimated using equation (1). An oxygen atom could adsorb at several distinct edge sites, forming a bond to either a metal atom or a sulphur atom. Consequently, oxygen adsorption on 1T-MoS₂ edges is subject to steric factors that are absent in the 2H structure [23]. In the 2H polytype, the metal-terminated edge is covered by additional sulphur atoms that saturate under coordinated metal atoms at the edge during synthesis [34], and oxygen atoms adsorb exclusively onto these sulphur atoms, regardless of their initial position [23]. In the 1T polytype, the edge is formed by cutting the bonds between S-Mo-S units, which preserves their coordination (see, e.g. figure 1(a)). The relaxation of sulphur atoms at the edge slightly disrupts the units' trigonal

prismatic coordination but still leaves metal atoms at the edge that are rather open and amenable to adsorption. We explored all possible configurations of O for each oxygen coverage (figures S2 to S9).

The formation energy of an adsorbed oxygen atom thus depends on the material and adsorption site. The formation energies for systems with O adsorbed at an edge sulphur atom on 1T-MoS₂ (figure 1(a)) and 1T-TaS₂ were -1.37 and -1.47 eV, respectively; these systems have S-O bond lengths of 1.60 Å and 1.72 Å, respectively. The formation energies for systems in which O instead adsorbs to a metal atom at the edge (figure 1(b)) are lower than those for adsorption on sulphur: -2.62 eV for 1T-MoS₂ and -2.57 eV for 1T-TaS₂. The metal atoms bonded to O are displaced from their original positions on the edge. The length of the Mo-O bond is 1.71 Å while that of the Ta-O bond 1.73 Å. These bond lengths and adsorption energies indicate that the bonds formed between the oxygen and metal atoms are very strong.

When a second oxygen atom is adsorbed at the edge, several adsorption geometries are possible depending on how the oxygens are distributed over the edge. For 1T-MoS₂, the formation energy of a system in which the two oxygens are adsorbed on neighbouring

metal atoms (figure 1(e)) is -4.17 eV, while that for a system where the adsorbed oxygen atoms are separated by the Mo atom is -3.93 eV.

For 1T-TaS₂, the corresponding formation energies are more negative (−4.62 and −4.66 eV, respectively), indicating that TaS₂ has a greater affinity for oxygen adsorption. The adsorption of the second oxygen also causes pronounced structural distortion of the MoS₂ nanostripe. This is due to the

metastability of the 1T phase, which transforms into the 1T' phase [11, 35]. This phase transformation changes the material's character, making it semiconducting rather than metallic [36]. In the bulk 1T' phase, Mo atoms dimerize resulting in two different Mo-Mo distances along the *x* direction (3.79 and

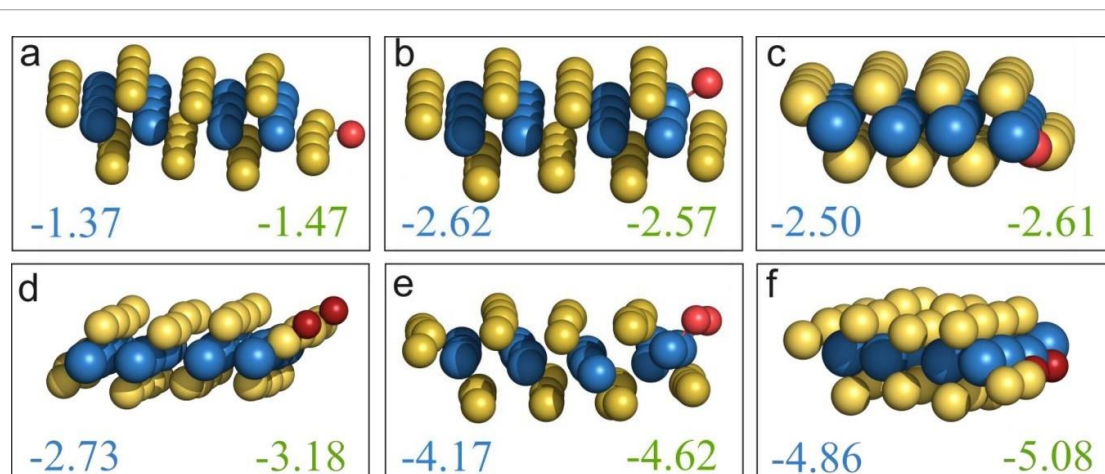


Figure 1. The geometries and respective formation energies (MoS₂ in blue and TaS₂ in green) of the most favourable configuration of oxygen atom at various edge sites of 1T(1T')-MoS₂: (a) adsorbed on the sulphur-edge atom, (b) adsorbed on the molybdenum atom, (c) oxygen atom substituting sulphur-edge atom. Adsorption geometries of two oxygen atoms: (d) two oxygen atoms adsorbed to two sulphur-edge atoms separated by one non-interacting sulphur atom, (e) two oxygens adsorbed on two neighbouring molybdenum atoms, and (f) two oxygen atoms substituting sulphurs separated by one non-interacting sulphur atom. Mo, S, and O atoms are represented by blue, yellow, and red spheres, respectively.

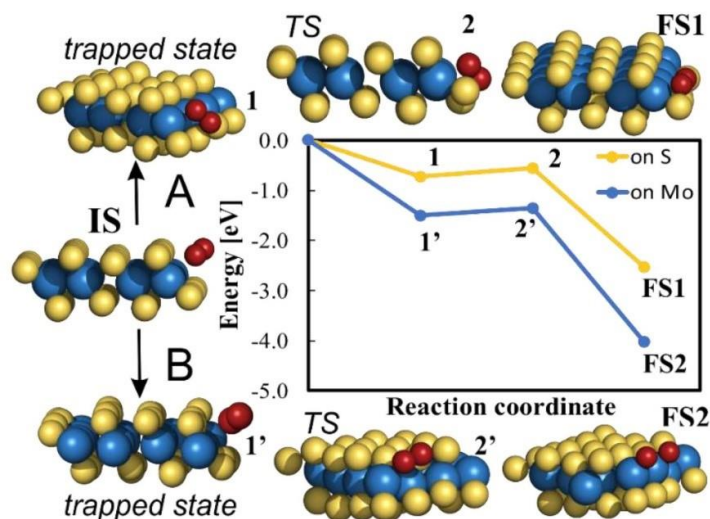


Figure 2. Pathways for molecular O₂ dissociation at the edge of a 1T-TaS₂ monolayer. Pathway A involves dissociation of O₂ on sulphur edge atoms, while pathway B involves dissociation on molybdenum edge atoms. The inset shows the energies corresponding to the individual dissociation steps from the initial state (IS) to the final state (FS).

2.76 Å) [35]. The Mo-Mo distances agree well with the corresponding values observed in our nanostripe after oxidation induced distortion into 1T' (3.75 and 2.79 Å along x direction). While the Mo and S layers in the 1T structure are flat, in the 1T' structure each of the layers is rippled, changing the coordination of the S atoms: Mo-S bonds of lower S atoms are 2.47–2.50 Å long whereas for higher S atoms the bonds are in the range of 2.39–2.42 Å [35]. We obtain very similar values in the oxidized nanostripe; Mo-S bonds are 2.41–2.48 Å and 2.39–2.43 Å, respectively. Based on this structural analysis, we do explicitly distinguish between the 1T and 1T' phases in the following sections.

When two oxygens adsorb on sulphur atoms, three configurations are possible: *a*, in which

energies of these configurations on 1T'-MoS₂ are -2.73, -2.68, and -3.08 eV, respectively. For 1T-TaS₂, the corresponding energies are -2.82, -3.18 and -2.75 eV. The S-O bond length and the O-S-O angle in the SO₂ group on MoS₂ (1.45 Å and 120°) are very similar to those for an isolated SO₂ molecule [37]. Conversely, SO₂ groups formed on TaS₂ are asymmetric, with SO bond lengths of 1.65 and 1.46 Å, and a bond angle of only 114°. The binding energy of the SO₂ group, i.e. the energy needed for its removal from the edge, is 0.66 for 1T'-MoS₂ and 1.20 eV for 1T-TaS₂. The binding energy of the SO₂ group was calculated by removing/shifting the SO₂ group into the vacuum region of the supercell as the total energy difference (between shifted and adsorbed SO₂).

An earlier study on 2H-MoS₂ [23] identified

Table 1. Formation energies (in eV) for the most stable configuration for the oxygen adsorption and substitution of sulphur by oxygen at edge sites of 1T-MoS₂ and 1T-TaS₂. The nanostripe (the supercell model of the edge) contains four metal and four sulphur atoms along the edge. The number of oxygen atoms adsorbed/substituted is indicated in the first row.

Number of O atoms	1		2		3		4	
	MoS ₂	TaS ₂	MoS ₂	TaS ₂	MoS ₂	TaS ₂	MoS ₂	TaS ₂
<i>Adsorption onto sulphur atoms</i>	-1.37	-1.47	-2.73	-3.18	-5.17	-4.45	-5.86	-5.61
<i>Adsorption onto metal atoms</i>	-2.62	-2.57	-4.17	-4.66	-5.87	-6.31	-7.26	-7.56
<i>Substitution</i>	-2.50	-2.61	-4.86	-5.08	-6.60	-7.51	-8.37	-9.81

O is adsorbed on two edge S atoms separated by one noninteracting sulphur atom (figures 1(d)); *b*, where the two O atoms sit on two neighbouring S atoms; and *c*, where the oxygens both bind to the same edge S atom and form an SO₂ group. The formation

the detachment of SO₂ groups from the edge as a viable mechanism for the formation of sulphur vacancies that could enable substitutive oxidation of the edge. This mechanism was indirectly corroborated by the experimental data of Budania *et al* [38]

who used energy-dispersive x-ray (EDX) spectroscopy to study mechanically exfoliated MoS₂ flakes after long-term storage in vacuum and in air. They observed that oxidation began along the flake boundary, forming beads of decomposed amorphous material along the edges. The EDX spectra suggested that oxidized MoS₂ sites had elevated concentrations of Mo atoms due to the evaporation of sulphur dioxide and formation of MoO₃. This scenario is less likely in the 1T phases considered here for two reasons: the SO₂ groups are metastable with respect to adsorption onto metal atoms at the edge and are also less easily removed from the edge because of their relatively high binding energy. It should be noted that chalcogen vacancies are often present in experimental samples to some degree; the ratio of metal to chalcogen in TMDs is often lower than the value of 1:2 that would be expected given the stoichiometric formula MX₂ [39, 40].

The presence of sulphur vacancies at the edge will expose metal atoms and enable the substitution of sulphur by oxygen (figure 1(c)). According to equation (2), the formation energy for the substitution of a single sulphur by an oxygen atom in 1T structures is -2.50 eV for 1T-MoS₂ and -2.61 eV for 1T-TaS₂. For a single O atom, the

formation energy for substitution is lower than that for the corresponding adsorptive process in 1T-TaS₂ but not in 1T-MoS₂. However, substitution becomes the process with the lowest formation energy in both materials if further sulphur atoms are replaced by oxygen. The formation energies for a double substitution of sulphur atoms by oxygen are -4.86 eV for 1T-MoS₂ and -5.08 eV for 1T-TaS₂; both of these values are lower than the corresponding energies for the adsorption of two oxygen atoms onto metal atoms at the edge (table 1). Substituted oxygen atoms bind at the bridge position between two metal atoms of the edge in both dichalcogenides. Due to the distortion of the 1T structure, the Mo-O bonds are slightly asymmetric, with lengths of 1.82 Å and 2.10 Å. Conversely, the Ta-O bonds are symmetrical with a bond length of 1.95 Å. In MoS₂, oxygens prefer to substitute neighbouring sulphur atoms at the edge, whereas the energies of the different substituted edge configurations are almost identical in TaS₂. Note that there are clear structural differences between adsorption and substitution of oxygens on metal atoms at the edge of 1T polytypes, both in terms of the position of the oxygen and the length of the bond (figures 1(b), (c)). Adsorption displaces molybdenum atoms out of the Mo sheet by

0.5 Å relative to their initial position at the edge whereas substitution causes no appreciable change in the positions of the metal atoms.

The interaction of additional oxygen atoms with the edge is also exothermic, indicating that further oxidation is thermodynamically favourable (table 1). Overall, substitution continues to be the thermodynamically preferred process as the degree of oxygen coverage increases. Based on the calculated formation energies, adsorption on metal atoms is less favourable than substitution but more favourable than the formation of SO₂ groups at the edge, and adsorption on sulphur atoms is the least favourable of the considered processes (table 1). It may be that after the substitution of all sulphur atoms at the edge, the addition of more oxygen atoms would still be energetically favourable, ultimately producing a one-dimensional chain-like structure resembling that of bulk MoO₃ at the edge [23].

3.2. Kinetics of 1T-MoS₂ surface oxidation

The formation energies presented above show that edge oxidation is an exothermic process, but reaction barriers determine the kinetics of chemical processes. The rate of the

first step of the oxidative reaction may be limited by the barrier to dissociative adsorption of molecular oxygen. In principle, O₂ dissociation could occur both on the basal-plane surface and at edges. Previous studies on 2H-MoS₂ suggested that the basal plane was stable and environmentally inert, and that oxidation of a defect-free basal plane would have a relatively high kinetic barrier of 1.69 eV [41]. Oxidation has been observed experimentally at edges and grain boundaries; theoretical studies suggested that this is because the barrier to dissociative O₂ splitting at the edge (0.3 eV) is much lower than that on the surface [23]. It was recently observed that the basal planes of MoS₂ monolayers underwent oxidation via O substitution reactions when exposed to the atmosphere for extended periods; a barrier of 1.0 eV for this process was reported [42]. The activation barrier for oxygen splitting on the MoS₂ basal plane was very recently determined experimentally by plotting the logarithm of the rate of substitutional oxygen formation as a function of 1/T; the barrier was 0.79 ± 0.2 eV [43]. These results show that the basal plane of 2H-MoS₂ can undergo ultraslow oxidation but that oxidation is likely to proceed much more rapidly at edges and/or grain boundaries.

The adsorption of an oxygen adatom on the basal plane of 1T-MoS₂ is thermodynamically favourable with respect to the pristine surface and gaseous O₂ ($E_{form} = -1.04$ eV per O atom) but less favourable than adsorption on the edge (table 1). Adsorbed oxygen adatoms are located on top of the underlying sulphur atom. In the initial state, the oxygen molecule is located above the surface at the physisorption distance. Nudged elastic band (NEB) calculations indicated that the kinetic barrier along the minimum energy path connecting this initial state to the final state (i.e. the state with O adatoms adsorbed on the surface) is 1.40 eV. This barrier is only slightly lower than that calculated for the surface of the 2H phase [41], indicating that surface oxidation is also an ultraslow process for the 1T polytype. Transition state theory predicts that at room temperature, such kinetic barriers will only be surmounted on a timescale of years. We therefore conclude that 1T-MoS₂ oxidation is not initiated at the basal-plane surface.

3.3. Kinetics of 1T-MoS₂ edge oxidation

We therefore investigated the dissociative splitting of an O₂ molecule on the edges of 1T structures. To evaluate the barrier to this process, we considered two pathways with

different initial states (i.e. states with a physisorbed O₂ molecule) and final states (i.e. states with two O atoms adsorbed on the edge). We initially considered a dissociation pathway analogous to that established for 2H-MoS₂ [23] in which the final state features two oxygen atoms adsorbed on neighbouring S atoms at the edge (figure 1(d)). In the initial state of this pathway, the oxygen molecule is near the edge and remains at the distance corresponding to physisorption (2.5–3.5 Å) after relaxation. Although the molecule is weakly bound in this state (its binding energy is -0.14 eV), it does not stay parallel to edge. We considered several other placements of O₂ molecule with respect to the edge including O₂ positioned vertically, but it always relaxed to the position in which its axis was tilted at an angle of about 50° with respect to the edge. The net magnetic moment of the system is 2 μ_B , indicating that physisorbed O₂ is still in the triplet state.

NEB calculations suggest that oxygen dissociation proceeds in two steps (figure 2): the O₂ molecule is first trapped on a sulphur atom, forming the 1.65 Å S-O bond (the O-O bond is stretched to 1.45 Å). This step is almost spontaneous because there is a negligible energetic barrier to the orientation of O₂ parallel to the edge and its subsequent inclination towards the edge sulphur atom. In

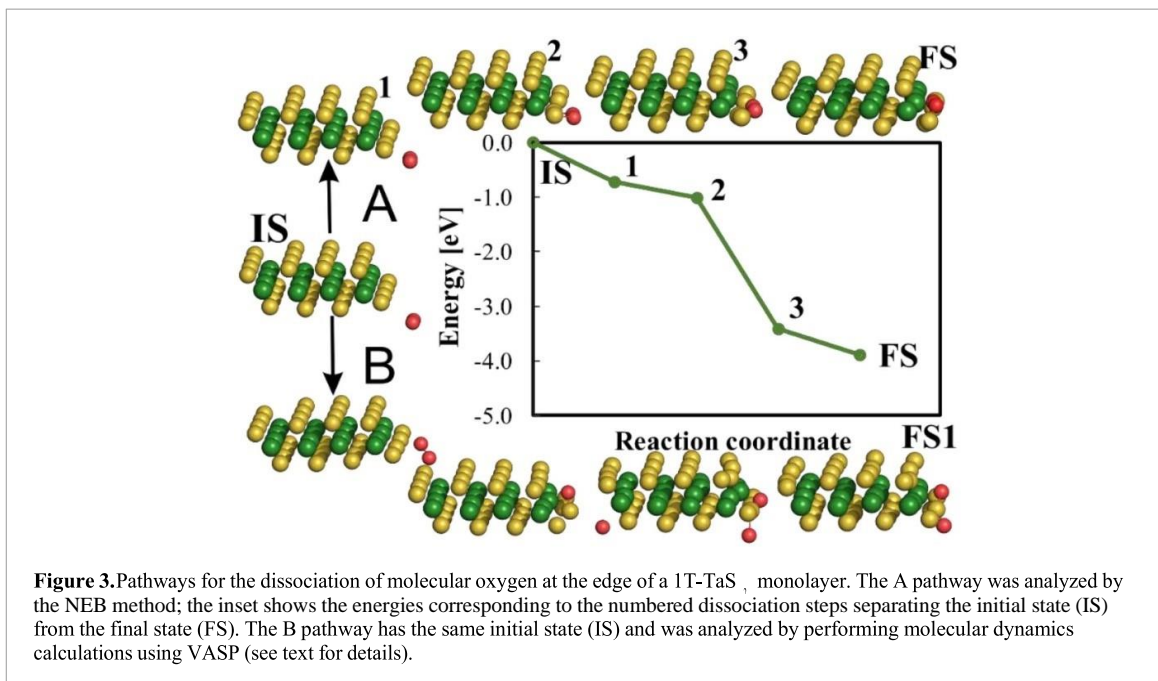
the second step, which has a barrier of 0.18 eV, the O₂ bond is further stretched and a new bond to the other edge S atom is created. Note that while the final state on the NEB path features two oxygen atoms adsorbed on neighbouring S atoms, these oxygen atoms could drift towards adsorption sites on molybdenum atoms because the state with adsorption on Mo is lower in energy (table 1). We therefore investigated the NEB path from O adsorbed on S (initial state) to O adsorbed on Mo (final state), which was found to be barrierless. Dissociated oxygen atoms will thus diffuse towards Mo sites and the only barrier (0.18 eV) that slows the whole process is the splitting of O₂ from the trapped state.

The structure of the 1T polytype also allows oxygen atoms to adsorb directly on metal atoms at the edge. Therefore, an alternative dissociation pathway can be constructed in which the final state features two oxygens adsorbed on Mo atoms at the edge and the initial state features an oxygen molecule at a distance corresponding to physisorption in the vicinity of metal atoms at the edge. The barrier to this pathway is also low (0.15 eV). In the first part of the path, the oxygen molecule goes from its initial state to being close to an edge Mo atom and is also reoriented such that one oxygen atom is closer to that Mo atom. An intermediate state

is then reached where the molecule is bound to a single Mo atom at the edge. This state is 1.50 eV lower in energy than the initial state, and the NEB calculations indicate that there is no barrier between it and the initial state. The resulting O-Mo bond is 2.08 Å long, the O-O bond is stretched to 1.32 Å, and the distance to the second Mo atom is 2.88 Å. The intermediate state is separated from the final state by a transition state corresponding to the splitting of the O₂ molecule.

The combination of a low barrier to dissociation and thermodynamic stability suggests that the initial oxidation should proceed via direct oxidation of molybdenum

Removal of this SO_2 group is also thermodynamically favoured because it reduces the energy further (by -0.63 eV). Note that in contrast, the removal of S atoms



atoms at the edge. Adsorptive oxidation of edge S atoms is also possible, but less likely. In both scenarios, oxidation should occur almost instantly once a sample is exposed to air, resulting in the formation of an intermediate S-O-Mo structure at the edge. This edge structure enables further oxidation via sulphur vacancy formation. If further oxygen atoms react with the S-O-Mo edge, they can adsorb at one of the sulphur atoms and form edge-bound SO_2 . The formation energy of this species is strongly negative (-3.38 eV).

from the pristine edge has a positive reaction energy ($+0.66$ eV). Removal of volatile SO_2 species thus only becomes possible after the initial oxidative formation of the S-O-Mo edge structure, which creates S vacancies at the edge and thereby enables further oxidative conversion.

3.4. Kinetics of oxidation 1T-TaS₂

Since the thermodynamics of O_2 dissociation at MoS_2 and TaS_2 edges were similar, the corresponding pathways were also expected to be similar. As in the case of MoS_2 , we considered two pathways: one involving

oxygen dissociation on edge Ta atoms and the other involving dissociation on edge S atoms. NEB calculations indicate that in the final state of the former pathway, two oxygen atoms are adsorbed on two neighbouring Ta atoms at the edge. In the initial state, the oxygen molecule is close to the edge at a distance corresponding to physisorption. The geometry of the physisorbed O₂ molecule is very similar to that for physisorption on MoS₂. Unlike MoS₂, TaS₂ does not effectively catalyse oxygen dissociation at edge metal atoms because the barrier to this process is 0.77 eV.

The final state of the second pathway studied using the NEB method features two oxygen atoms adsorbed at two neighbouring edge sulphur atoms. As in the previous case, the initial state is a 1T-TaS₂ edge with a physisorbed oxygen molecule. In this case, there is no energetic barrier to the dissociation of the oxygen molecule on the edge. Note that the corresponding barrier for the analogous pathway (O₂ dissociation onto sulphur edge atoms) on 1T-MoS₂ was 0.18 eV. The O₂ molecule does not fall into the trapped state observed on MoS₂ but orients itself parallel to the edge such that both oxygen atoms simultaneously approach the S atoms to which they eventually bond, quickly forming the O-S bonds. Figure 3 shows the geometries

of the structures obtained along the NEB path. To verify this result, we tested the convergence of the NEB method by initiating NEB calculations using three images (intermediate states) and gradually increasing the number of images. The energy of each image was lower than that of its precursor (figure 3 inset). The same trend was observed when using five or seven intermediate images from the NEB path. Moreover, the dissociation does not appear to have appreciable steric requirements because it proceeds with no barrier for several different choices of the position of the physisorbed O₂ molecule in the initial state. The absence of steric requirements translates into a higher probability that a molecule in the gas phase will fall into the dissociation pathway. Based on these results and arguments, we assume that the dissociation of molecular oxygen on 1T-TaS₂ proceeds instantly and spontaneously on S monomers at edge sites.

It should be noted that fully barrierless dissociation should in principle cause spontaneous dissociation of O₂ during the geometric relaxation of the initial structure, which did not occur in our calculations. This may be because a small barrier exists but the NEB method fails to find the transition state. To resolve this apparent inconsistency, we performed an *ab initio* molecular dynamics

simulation at 300 K (figure 3, path B). The initial state in this simulation was the same as in the NEB calculations (physisorbed O_2 near the edge) but the system was allowed to evolve in time for 10 000 steps, with a time step of 0.1 fs. The molecule dissociated after only 900 steps, corroborating the hypothesis of near-spontaneous dissociation. Dissociated oxygen atoms tended to form SO_2 groups at edge sites during the molecular dynamics simulations. This tendency seems to be independent of the physisorbed O_2 molecule's initial position. Note also that the binding energy of the SO_2 groups at the edge is 1.20 eV (see the section on the thermodynamic stability of edge oxidation). Their detachment creates S vacancies at the edge and thus enables further edge oxidation by O substitution. Therefore, SO_2 detachment is the rate-limiting step of 1T-TaS₂ oxidation.

3.5. Hydrogen evolution reaction at the edge of oxidized 1T-MoS₂

The results in preceding section show that both 1T-MoS₂ and 1T-TaS₂ undergo rapid initial oxidation. In the case of 1T-MoS₂, this initial oxidation creates S-O-Mo structures at the edge. The presence of edge sites oxidized in this way could affect the experimental assessment of catalytic activity in the hydrogen evolution/oxygen reduction

reaction and may explain the wide variation of the reported experimental results [44, 45]. We therefore investigated the effects of edge oxidation on HER catalysis. The HER activity of a site can be assessed by computing its hydrogen adsorption free energy, ΔG_H , which is essentially a measure of the free energy needed to increase the coverage by one hydrogen atom. Materials with thermoneutral ΔG_H values (i.e. $\Delta G_H \approx 0$ eV) are expected to be effective HER catalysts [32], because an optimal catalyst would bind H neither too strongly nor too weakly. The edge in our nanostripe model contains four sulphur adsorption sites, so we could compute ΔG_H values for hydrogen coverage levels of 0.25, 0.5, 0.75, and 1.0 ML at the edge. The resulting values were -0.64, -0.12, -0.04, and -0.07 eV, respectively. Hydrogen binds more strongly to the oxidized edge than to the bare edge at all coverage levels (figure 4(a)). This may be because edge oxidation causes the emergence of resonant bonding states at -0.7 eV below the Fermi level (figure 4(b)). The states of the molybdenum, oxygen, and sulphur atoms at the edge are strongly hybridized (figure 4(c)), which affects the bonding of hydrogen to edge S atoms. Despite binding hydrogen more strongly, the oxidized edge has near-thermoneutral ΔG_H values at higher hydrogen

coverage levels. Therefore, even slightly oxidized edges should catalyse hydrogen evolution. Experimental observations indirectly support these results: Lukowski *et al* reported dramatically enhanced HER catalysis after conversion of 2H-MoS₂ into the 1T phase via lithium intercalation, as well as a low decay of the electrocatalytic current density after 1000 cycles of continuous operation [46].

Additionally, Ambrosi *et al* observed the 2H-1T phase transition during chemical exfoliation of MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂, and their HER measurements revealed a strong correlation between the catalytic performances of the four exfoliated materials and the presence of the 1T phase [44]. It should be noted that the surfaces are predicted to be more catalytically active in 1T-MoS₂ [33, 47], whereas edges are the more important active sites in the 2H polytype [48–50]. Experiments conducted by Voiry *et al* indicated that oxidation had no effect on the HER activity of 1T-MoS₂ nanosheets, again suggesting that the active sites in this material are located in the basal plane [14].

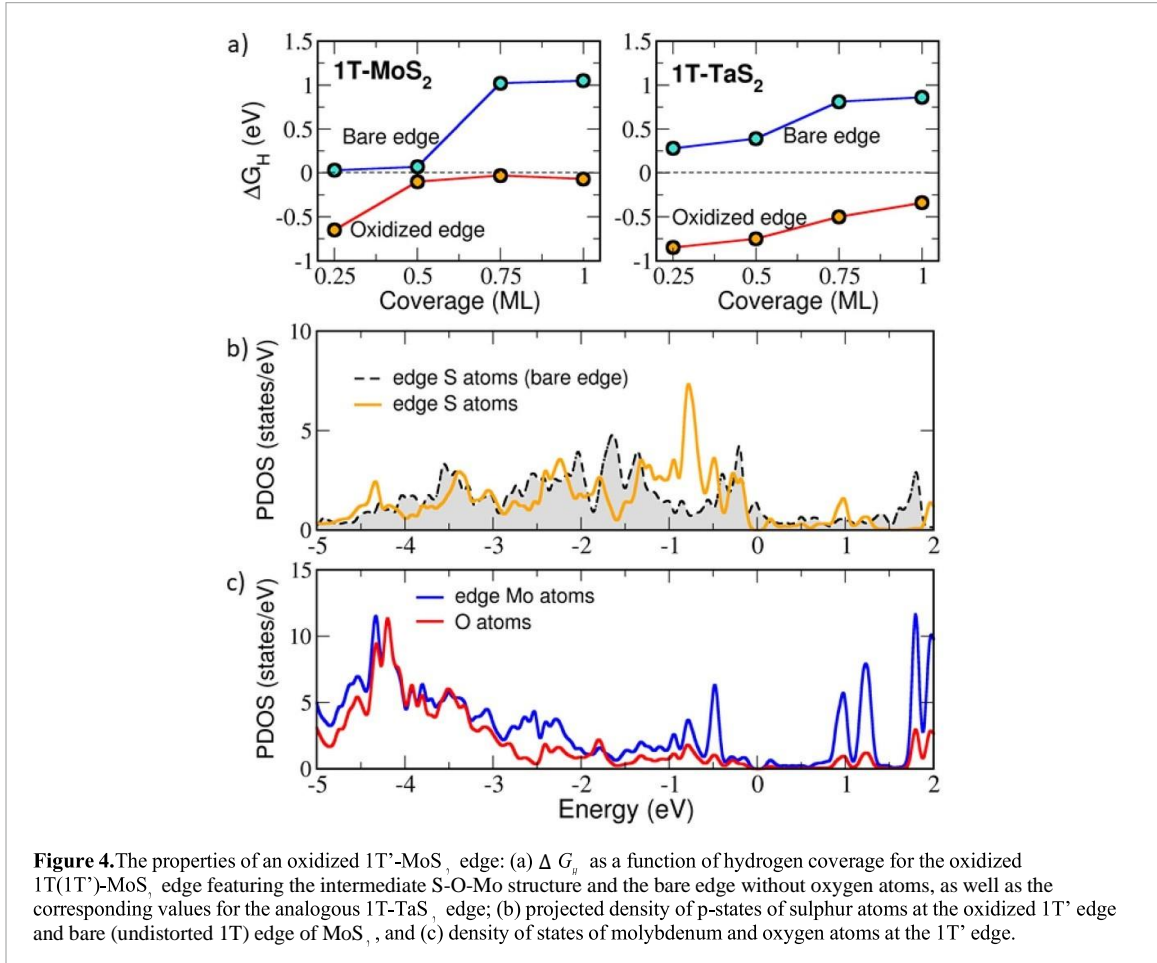
1T-TaS₂ undergoes spontaneous oxidation, and our calculations suggest that this is detrimental to its HER efficiency. Oxygen atoms adsorbed at the Ta sites strengthen

hydrogen binding, and this material's ΔG_H values are strongly negative for all hydrogen coverage levels (figure 4(a)). Therefore, oxidized 1T-TaS₂ would bind hydrogen too strongly to permit release of molecular hydrogen. This may be why experimental studies have found 1T-TaS₂ to be a mediocre HER catalyst even though computational studies have predicted both its edges and its basal plane to be catalytically active in this reaction [47]. Specifically, Luxa *et al* reported that 1T-TaS₂ required a large overpotential of -0.77 V versus a reversible hydrogen electrode to achieve a current density of -10 mAcm⁻² [12]. HER performance was improved by synthesizing vertically aligned sheets of 1T-TaS₂ with abundant edge sites, but even this intricate system had a moderate overpotential of 249 mV and a Tafel slope of 75 mV dec⁻¹ [51]. Chen *et al* performed HER measurements of liquid-phase-exfoliated 1T-TaS₂ and reported that TaS₂ decorated with atomic scale-pores introduced by oxygen plasma treatment exhibited superior catalytic activity to the conventional form [52]. However, the reported HER performance was still worse than that of 1T-MoS₂.

4. Discussion

The results presented here suggest that the edges of both single-layer 1T-MoS₂ and 1T-

TaS₂ are susceptible to oxidation in air because the reaction of the edge with molecular oxygen is thermodynamically favourable even at high degrees of oxidation, when oxygen atoms fully substitute edge sulphur atoms. However, the two species have different oxidation mechanisms (figure 5). On 1T-TaS₂, molecular oxygen dissociates spontaneously on edge sulphur atoms. This oxidation process preserves the original crystal lattice because it leads to adsorptive oxidation of edge sulphur atoms.



TaS₂ are susceptible to oxidation in air because the reaction of the edge with molecular oxygen is thermodynamically favourable even at high degrees of oxidation, when oxygen atoms fully substitute edge sulphur atoms. However, the two species have different oxidation mechanisms (figure 5). On 1T-TaS₂, molecular oxygen dissociates spontaneously on edge sulphur atoms. This oxidation process preserves the original crystal lattice because it leads to adsorptive oxidation of edge sulphur atoms.

This SO₂ group has a positive formation energy of 1.2 eV and is thus strongly bound to the edge, making its detachment unlikely.

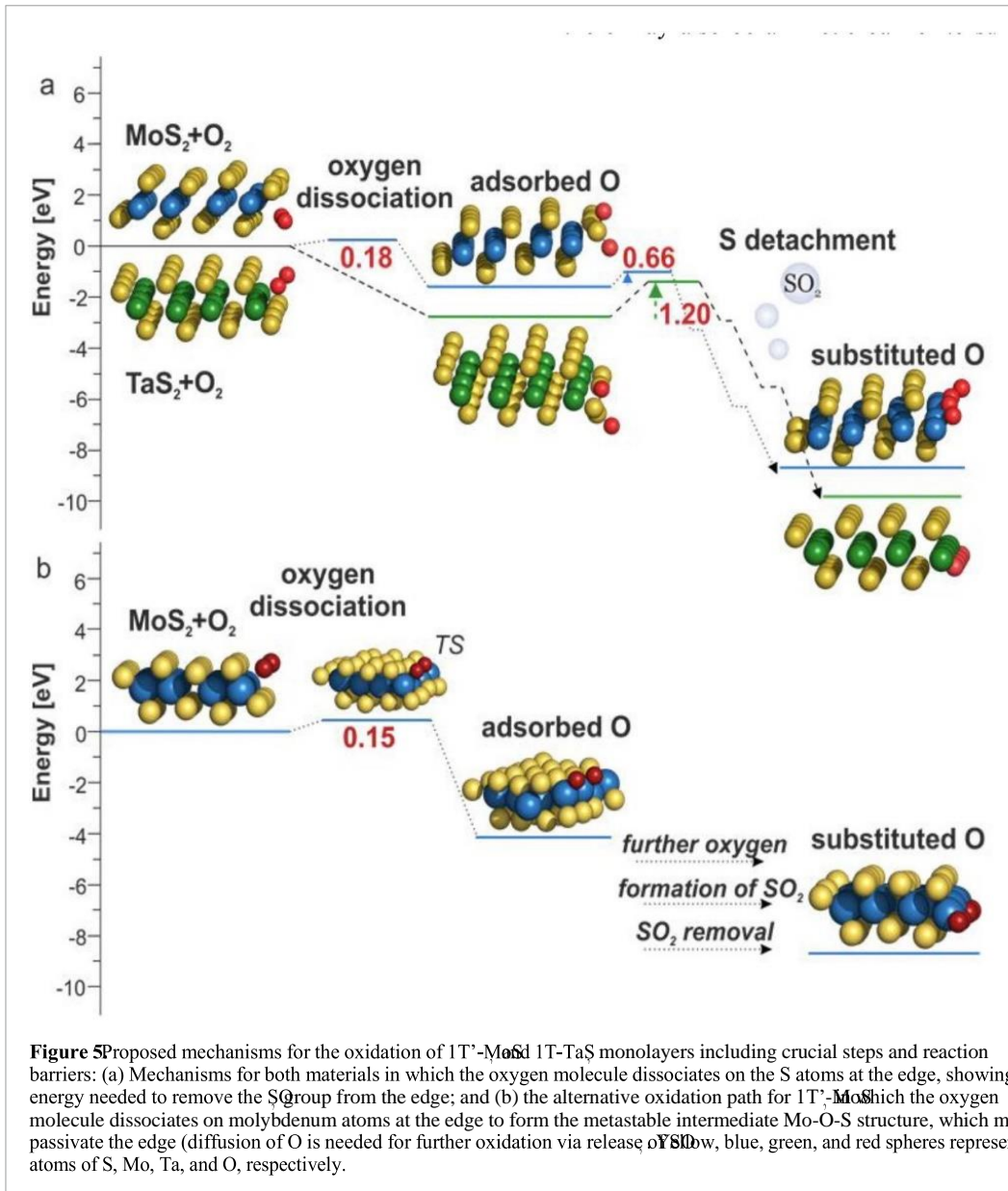
Sulphur dioxide emission is therefore thermodynamically disfavoured, which hinders the formation of S vacancies by oxidation. Edge S vacancies must be created to enable further substitutional oxidation of the 1T-TaS₂ edge. The spontaneous initial oxidation of 1T-TaS₂ may thus passivate the

edge and protect the material against further, more severe oxidative transformation. These results agree qualitatively with experimental data showing that few-layered 1T-TaS₂ is a stable material but has a significant oxygen content. Tsen *et al* found that exfoliated 1T-TaS₂ flakes with thicknesses below 5 nm were spontaneously oxidized on both surfaces under ambient conditions, leading to a loss of CDW superlattice phonons [53]. Luxa *et al* who studied the ORR activity of 1T-TaS₂, also detected traces of oxygen in TMD in the form of surface oxide impurities [12]. XPS experiments reported by Wang *et al* revealed the presence of small quantities of Ta₂O₅ on a flake of 1T-TaS₂ formed by surface oxidation [54]. The facile oxidation of 1T-TaS₂ is also demonstrated by the results of Wang *et al* who successfully synthesized high-quality 1T-TaS₂ sheets ranging from monolayers to thicker films. Even though these sheets were synthesized by reacting TaCl₅ with S in a furnace that had been pumped down and backfilled with Ar, the samples exhibited detectable damage due to oxidation during their preparation [55].

In 1T-MoS₂, the initial dissociation of O₂ on edge S atoms (which is spontaneous in TaS₂) is limited by an energetic barrier of 0.18 eV. Although this barrier is low enough for dissociation to proceed within picoseconds,

the calculations indicate that a more favourable reaction path exists in which O₂ dissociates directly on molybdenum atoms at the edge. This dissociation path is limited by a lower barrier of 0.15 eV and leads to a thermodynamically preferred state with an intermediate S-O-Mo structure at the edge (figure 5(b)). It should be noted that barrier heights are often underestimated by (semi-)local functionals such as those based on the GGA [56], and the same applies also for the optimized van der Waals functional optB86b-vdW [57, 58]. This is due to the self-interaction error, which is significant for transition states with stretched bonds over which electrons are shared. In order to assess reliability of our result, we performed single-shot calculation of the barrier height using various DFT functionals including hybrid and screened hybrid functionals (B3LYP and HSE06), which usually provide better estimates of the activation barriers. The barrier heights ranged from 0.04 to 0.19 eV (table S1), confirming the conclusion that molecular oxygen readily dissociates on the 1T-MoS₂ edge.

Based on the computed energetics, the difference in formation energy between the



oxidation of 1T'-MoS₂ should continue by the removal of sulphur atoms from the edge because the oxygen substituted product has a lower energy than the intermediate structure (table 1). The removal of sulphur (in the form of SO₂) from the pristine edge requires an energy input that is at least equal to the

sulphur-bound state and the state with free SO₂, which is 0.66 eV. This value should be taken as a lower bound on the required energy input because the removal of sulphur is also a kinetic barrier to sulphur removal. The formation of the intermediate S-O-Mo structure at the edge facilitates the formation of a sulphur vacancy

via SO_2 removal because the formation energy for the process is negative (-0.63 eV). Of course, this mechanism necessitates dissociation of O_2 after the formation of the S-O-Mo edge, or the diffusion of oxygen atoms from other parts of a sample. These might be limiting steps in the substitutional oxidation of the edge, so future research in this area will include a detailed analysis of substitutional oxidation and oxygen diffusion. It should be noted that the susceptibility of edge S atoms to oxidation may depend on the experimental conditions and the sulphur coverage of the edge. In this respect, it is notable that a recent experimental study by Grønberg *et al* showed that 2H-MoS_2 islands on an Au(111) substrate were less susceptible to oxidation at the edges than on the basal plane [43]. This surprising observation was explained by suggesting that additional S might be adsorbed on the under-coordinated edge sites during the *in situ* synthesis in H_2S , and that more sulphur-rich edges were less prone to oxidation.

To the best of our knowledge, there have been no detailed experimental studies on the 1T polytypes of MoS_2 and TaS_2 whose results could be used to corroborate the mechanism suggested by our calculations. However, Sun *et al* [24] conducted experimental studies on the oxidation of ultra-thin flakes of the

isostructural dichalcogenide 1T- TiSe_2 and obtained several results that agree well with our hypothesis. First, sub-10 nm thick TiSe_2 is unstable in air and its oxidation strongly affects its CDW phase transition behaviour. Second, XPS data for the O 1s peak in oxidized TiSe_2 indicate the presence of an intermediate Se-O-Ti structure. Third, the peaks associated with this intermediate structure can be resolved even in the spectra of freshly exfoliated surfaces, so oxidation starts immediately after the surface is exposed to air. Finally, one of the oxidation products is selenium, which is observed at the edges of the partially oxidized TiSe_2 flakes, indicating that oxidation starts from the edges. It thus seems that (almost) spontaneous oxidation and the formation of intermediate chalcogen-oxygen-metal edge structures are characteristic behaviours of 1T transition metal dichalcogenides. However, the stability of this intermediate phase towards further substitutive oxidation seems to differ between TMDs, as suggested by our results and the experimentally observed differences between molybdenum sulphides and selenides [42].

Both 1T'- MoS_2 and 1T- TaS_2 thus undergo spontaneous oxidation, but its effect on their HER efficiency is different. In 1T'- MoS_2 , lightly oxidized edges should still catalyse hydrogen evolution. Oxidation strengthens

the binding of hydrogen, but the material's ΔG_H value remains near-neutral; its catalytic activity is thus shifted to a high hydrogen coverage regime. Conversely, oxidation of 1T-TaS₂ reduces its HER efficiency because its ΔG_H values are strongly negative at all hydrogen coverage levels. Therefore, the oxidized edges of a 1T-TaS₂ catalyst will bind hydrogen too strongly to permit H₂ release. This may be why 1T-TaS₂ is a mediocre HER catalyst in experiments [12, 51, 52], even though theoretical calculations predict that both its edges and basal-planes are active sites for HER [47].

5. Conclusion

We studied the thermodynamics and kinetics of oxidation at the edges of the metallic TMDs 1T-MoS₂ and 1T-TaS₂. The basal-plane surface is resistant to direct oxidation because the activation barrier for O₂ dissociation is 1.40 eV at the 1T-MoS₂ surface. Nevertheless, both single-layer 1T-MoS₂ and 1T-TaS₂ are oxidized at their edges upon exposure to oxygen/air. The reaction of the edge with oxygen remains thermodynamically favourable even when the material's oxygen content is high. The substitution of sulphur by oxygen is energetically preferred to any kind of oxygen

adsorption for both MoS₂ and TaS₂. Additionally, adsorbed oxygen can form SO₂ groups on both 1T'-MoS₂ and 1T-TaS₂. Evaporation of SO₂ then leaves a vacant sulphur site at the edge, which can attract further oxygen atoms that effectively substitute sulphur atoms at the edge.

The oxidation kinetics of 1T-MoS₂ and 1T-TaS₂ differ significantly. The oxidation of 1T-TaS₂ can proceed spontaneously because there is a negligible barrier to the dissociation of physisorbed molecular oxygen; O₂ dissociates directly on the sulphur atoms at the edge of the material. This conclusion was corroborated by an *ab initio* molecular dynamics simulation, which showed that a physisorbed O₂ molecule will dissociate within picoseconds, and that the resulting oxygen atoms will form an SO₂ group at the edge. The material's oxidation could then continue by the evaporation of SO₂, which would leave a vacant sulphur site at the edge and thus enable an oxygen-for-sulphur substitution. However, this process is unlikely for 1T-TaS₂, because the binding energy of SO₂ at the edge is too high (1.2 eV). Consequently, dissociated oxygen atoms may form a protective 'shell' at the edge, preventing more severe oxidative degradation of the material. On the other hand, oxygen atoms adsorbed at the Ta sites strengthen

hydrogen binding, which reduces the HER performance of 1T-TaS₂. Oxidized 1T-TaS₂ binds hydrogen too strongly to permit the release of H₂, which is the final step of the catalytic cycle. This may explain the poor-to-mediocre HER performance of 1T-TaS₂ in experimental studies [12, 51, 52].

On 1T-MoS₂, oxygen dissociation proceeds on exposed edge Mo atoms. The reaction is spontaneous as in the case of 1T-TaS₂, but the activation energy of 0.15 eV is lower. Consequently, 1T'-MoS₂ is oxidized by the adsorption of oxygen atoms on molybdenum atoms at the edge, creating an intermediate S-O-Mo edge structure. This intermediate structure forms immediately when the edge is exposed to air due to the low oxygen dissociation barrier. The sulphurs of the S-O-Mo structure bind hydrogen more strongly than those on the bare edge. Despite this, the differential hydrogen binding energies at high H coverage are almost thermoneutral, so the edge remains capable of catalysing hydrogen evolution. This is consistent with experiments showing that the HER performance of 1T'-MoS₂ exceeds that of 2H-MoS₂ and 1T-TaS₂. The S-O-Mo edge is not the final product of the reaction because it is thermodynamically metastable with respect to the substitution of sulphur by oxygen. The energy needed to remove SO₂ from a pristine edge is 0.66 eV,

making this the rate-limiting step in the substitutive oxidation process.

In conclusion, single-layer forms of the metallic dichalcogenides MoS₂ and TaS₂ are vulnerable to very rapid oxidation at their edges upon exposure to oxygen. This oxidation is not harmful to hydrogen evolution catalyst is in 1T'-MoS₂ but may adversely affect other interesting functionalities and phenomena observed in metallic TMDs. In this respect, it is worth mentioning that oxidation can be prevented by cleavage, transfer, alignment, and encapsulation of air-sensitive 1T TMD crystals inside a controlled inert atmosphere [59]. On the other hand, if the edge oxidation could be controlled, for instance by passivating the fully sulfided edges [43], it might be possible to tune the properties of metallic TMDs by targeted substitutional oxidation [60].

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the support of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under Project LO1305, the Operational Programme for Research, Development and Education of the European Regional Development Fund (Project CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000754), the support from the ERC (project 683024 from the European Union's Horizon 2020) and from the Internal Student Grant Agency of the Palacký University in Olomouc, Czech Republic (IGA_PrF_2020_022).

ORCID iDs

Michal Otyepka  <https://orcid.org/0000-0002-1066-5677>

Petr Lazar  <https://orcid.org/0000-0002-7312-3656>

References

- [1] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, Li L-J, Loh K P and Zhang H 2013 The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets *Nat. Chem.* **5** 263–75
- [2] Tang Q and Jiang D-E 2015 Stabilization and band-gap tuning of the 1T-MoS₂ monolayer by covalent functionalization *Chem. Mater.* **27** 3743–8
- [3] Gates B C 1992 *Catalytic Chemistry* (New York: Wiley) [4] Mortazavi M, Wang C, Deng J, Shenoy V B and Medhekar N V 2014 Ab initio characterization of layered MoS₂ as anode for sodium-ion batteries *J. Power Sources* **268** 279–86
- [5] Jeong H Y *et al* 2016 Visualizing point defects in transition-metal dichalcogenides using optical microscopy *ACS Nano* **10** 770–7
- [6] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N and Strano M S 2012 Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides *Nat. Nanotechnol.* **7** 699–712
- [7] Komsa H-P and Krashennnikov A V 2012 Effects of confinement and environment on the electronic structure and exciton binding energy of MoS₂ from first principles *Phys. Rev. B* **86** 241201
- [8] Qiu D Y, Da Jornada F H and Louie S G 2013 Optical spectrum of MoS₂: many-body effects and diversity of exciton states *Phys. Rev. Lett.* **111** 216805
- [9] Splendiani A *et al* 2010 Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂ *Nano Lett.* **10** 1271–5
- [10] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V and Kis A 2011 Single-layer MoS₂ transistors *Nat. Nano* **6** 147–50
- [11] Kim J *et al* 2017 Phase conversion of chemically exfoliated molybdenum disulfide *Curr. Appl. Phys.* **17** 60–65
- [12] Luxa J *et al* 2017 2H→1T phase engineering of layered tantalum disulfides in electrocatalysis: oxygen reduction reaction *Chem. - A Eur. J.* **23** 8082–91
- [13] Eng A Y S, Ambrosi A, Sofer Z, Šimek P and Pumera M 2014 Electrochemistry of transition metal dichalcogenides : strong dependence on the metal-to-chalcogen composition and exfoliation method *ACS Nano* **8** 12185–98
- [14] Voiry D *et al* 2013 Conducting MoS₂ nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction *Nano Lett.* **13** 6222–7
- [15] Peng J *et al* 2019 High phase purity of large-sized 1T'-MoS₂ monolayers with 2D superconductivity *Adv. Mater.* **31** 1–7
- [16] Zhou S, Han J, Sun J and Srolowitz D J 2017 MoS₂ edges and heterophase interfaces: energy, structure and phase engineering *2D Mater.* **4** 025080
- [17] Sipos B, Kusmartseva A F, Akrap A, Berger H, Forró L and Tut E 2008 From Mott state to superconductivity in-1T-TaS₂ *Nat. Mater.* **7** 960–5
- [18] Wilson J A, Di Salvo F J and Mahajan S 2001 Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides *Adv. Phys.* **50** 1171–248
- [19] Ritschel T *et al* 2015 Orbital textures and charge density waves in transition metal dichalcogenides *Nat. Phys.* **11** 328

- [20] Longo R C *et al* 2017 Intrinsic air stability mechanisms of two-dimensional transition metal dichalcogenide surfaces: basal versus edge oxidation *2D Mater.* **4** 2
- [21] Li Q, Zhou Q, Shi L, Chen Q and Wang J 2019 Recent advances in oxidation and degradation mechanisms of ultrathin 2D materials under ambient conditions and their passivation strategies *J. Mater. Chem. A* **7** 4291–312
- [22] Gao J, Li B, Tan J, Chow P, Lu T-M and Koratkar N 2016 Aging of transition metal dichalcogenide monolayers *ACS Nano* **10** 2628–35
- [23] Martincová J, Otyepka M and Lazar P 2017 Is single layer MoS₂ stable in the air? *Chem. - A Eur. J.* **23** 13233–9
- [24] Sun L *et al* 2017 Suppression of the charge density wave state in two-dimensional 1T-TiSe₂ by atmospheric oxidation *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 8981–5
- [25] Blöchl P E 1994 Projector augmented-wave method *Phys. Rev. B* **50** 17953–79
- [26] Kresse G 1999 From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method *Phys. Rev. B* **59** 1758–75
- [27] Klimeš J, Bowler D and Michaelides A 2010 Chemical accuracy for the van der Waals density functional *J. Phys. Condens. Matter* **22** 022201
- [28] Klimeš J, Bowler D R and Michaelides A 2011 Van der Waals density functionals applied to solids *Phys. Rev. B* **83** 195131
- [29] Lazar P, Martincová J and Otyepka M 2015 Structure, dynamical stability, and electronic properties of phases in TaS₂ from a high-level quantum mechanical calculation *Phys. Rev. B* **92** 224104
- [30] Jónsson H, Mills G and Jacobsen K W 1998 Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (Singapore: World Scientific) pp 385–404
- [31] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H and Henkelman G 2011 A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [32] Hinnemann B *et al* 2005 Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution *J. Am. Chem. Soc.* **127** 5308–9
- [33] Tang Q and Jiang D 2016 Mechanism of hydrogen evolution reaction on 1T-MoS₂ from first principles *ACS Catal.* **6** 4953
- [34] Schweiger H, Raybaud P and Toulhoat H E 2002 Promoter sensitive shapes of Co(Ni)MoS nanocatalysts in sulfo-reductive conditions *J. Catal.* **212** 33–38
- [35] Fan X-L, Yang Y, Xiao P and Lau W-M 2014 Site-specific catalytic activity in exfoliated MoS₂ single-layer polytypes for hydrogen evolution: basal plane and edges *J. Mater. Chem. A* **2** 20545–51
- [36] Alexiev V, Prins R and Weber T 2000 Ab initio study of MoS₂ and Li adsorbed on the (10 $\bar{1}$ 0) face of MoS₂ *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 1815–27
- [37] Schneider W F, Li J and Hass K C 2001 Combined computational and experimental investigation of SO_x adsorption on MgO *J. Phys. Chem. B* **105** 6972–9
- [38] Budania P *et al* 2017 Long-Term stability of mechanically exfoliated MoS₂ flakes *MRS Commun.* **7** 813–8
- [39] Wu Z and Ni Z 2017 Spectroscopic investigation of defects in two-dimensional materials *Nanophotonics* **6** 1219–37
- [40] Li L J, Lu W J, Liu Y, Qu Z, Ling L S and Sun Y P 2013 Influence of defects on charge–density–wave and superconductivity in 1T-TaS₂ and 2H-TaS₂ systems *Physica C* **492** 64–67
- [41] Santosh K C, Longo R C, Wallace R M and Cho K 2015 Surface oxidation energetics and kinetics on MoS₂ monolayer *J. Phys. D: Appl. Phys.* **117** 135301–8
- [42] Petö J *et al* 2018 Spontaneous doping of the basal plane of MoS₂ single layers through oxygen substitution under ambient conditions *Nat. Chem.* **10** 1246–51
- [43] Grönberg S S *et al* 2019 Basal plane oxygen exchange of epitaxial MoS₂ without edge oxidation *2D Mater.* **6** 45013
- [44] Ambrosi A, Sofer Z and Pumera M 2015 2H → 1T phase transition and hydrogen evolution activity of MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ strongly depends on the MX₂ composition *Chem. Commun.* **51** 8450–3
- [45] Yu Y *et al* 2018 High phase-purity 1T'-MoS₂- and 1T'-MoSe₂-layered crystals *Nat. Chem.* **10** 638–43
- [46] Lukowski M A, Daniel A S, Meng F, Forticaux A, Li L and Jin S 2013 Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets *J. Am. Chem. Soc.* **135** 10274–7
- [47] Tsai C, Chan K, Nørskov J K and Abild-Pedersen F 2015 Theoretical insights into the hydrogen evolution activity of layered transition metal dichalcogenides *Surf. Sci.* **640** 133–40
- [48] Jaramillo T F, Jørgensen K P, Bonde J, Nielsen J H, Hørch S and Chorkendorff I 2007 Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts *Science* **317** 100–2

- [49] Kong D *et al* 2013 Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers *Nano Lett.* **13** 1341–7
- [50] Tan S M, Ambrosi A, Sofer Z, Huber Š, Sedmidubský D and Pumera M 2015 Pristine basal- and edge-plane-oriented molybdenite MoS₂ exhibiting highly anisotropic properties *Chem. - A Eur. J.* **21** 7170–8
- [51] Huan Y *et al* 2018 Vertical 1T-TaS₂ Synthesis on nanoporous gold for high-performance electrocatalytic applications *Adv. Mater.* **30** 1705916
- [52] Li H *et al* 2016 Atomic-sized pores enhanced electrocatalysis of TaS₂ nanosheets for hydrogen evolution *Adv. Mater.* **28** 8945–9
- [53] Tsen A W *et al* 2015 Structure and control of charge density waves in two-dimensional 1T-TaS₂ *Proc. Natl Acad. Sci.* **112** 15054–9
- [54] Fu W *et al* 2016 Controlled synthesis of atomically thin 1T-TaS₂ for tunable charge density wave phase transitions *Chem. Mater.* **28** 7613–8
- [55] Wang X *et al* 2018 Chemical growth of 1T-TaS₂ monolayer and thin films: robust charge density wave transitions and high bolometric responsivity *Adv. Mater.* **30** 1800074
- [56] Karlický F, Lazar P, Dubecký M and Otyepka M 2013 Random phase approximation in surface chemistry: water splitting on iron *J. Chem. Theory Comput.* **9** 3670–6
- [57] Martin-Gondre L, Juaristi J I, Blanco-Rey M, Díez Muiño R and Alducin M 2015 Influence of the van der Waals interaction in the dissociation dynamics of N₂ on W(110) from first principles *J. Chem. Phys.* **142** 74704
- [58] Yuan D, Liao H and Hu W 2019 Assessment of van der Waals inclusive density functional theory methods for adsorption and selective dehydrogenation of formic acid on Pt(111) surface *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 21049–56
- [59] Cao Y *et al* 2015 Quality heterostructures from two-dimensional crystals unstable in air by their assembly in inert atmosphere *Nano Lett.* **15** 4914–21
- [60] Addou R *et al* 2018 One dimensional metallic edges in atomically thin WSe₂ induced by air exposure *2D Mater.* **5** 25017

Příloha D: Silver Covalently Bound to Cyanographene Overcomes Bacterial Resistance to Silver Nanoparticles and Antibiotics

Moderní medicína posledních let poukázala na významný problém rezistence bakterií nejenom vůči antibiotikům, ale také vůči nanočásticím stříbra. Bakterie se brání produkcí proteinu flagellinu, který způsobuje agregaci Ag nanočástic a tím pádem jejich deaktivaci.

V této experimentální práci se kolegové zaměřili na experimentální výzkum antibakteriální aktivity stříbra kovalentně vázaného na kyanografenu (*cyanographene GCN*). U takto funkcionalizovaného kyanografenu byla pozorována nejenom antibakteriální účinnost srovnatelná s účinností koloidního stříbra (10 nm) či volných iontových částic proti multirezistentním kmenům, ale také dlouhodobá cytokompatibilita s lidskými buňkami.

Právě stabilita materiálu hraje výraznou roli v jeho použití v praxi. Kolegové sledovali možné vyplavování iontů stříbra Ag^+ po dobu šesti měsíců skladování. Materiál byl shledán za stabilní díky svým několikanásobným dativním vazbám mezi nanočásticemi stříbra a nitrilovými skupinami kyanografenu, které jsme podpořili našimi výpočty (viz **kapitola 4.2.**).

Teoretické výpočty potvrdily silnou imobilizaci iontů Ag^+ na GCN s adsorpční energií $-2,00$ eV, což ukazuje na tvorbu vazby mezi iontem Ag^+ a dusíkovým atomem nitrilových skupin, **obrázek 25**. Dle Mulliken-Hirshfeldovy nábojové analýzy byl prokázán přenos náboje z GCN na 5s orbitaly Ag^+ , což má za následek zlomkový náboj 0,5e na Ag iontu, jedná se tedy o silně polarizovanou kovalentní vazbu. Vypočítaná délka vazby 2,13 Å byla v souladu s typickou koordinační vazbou N–Ag (2,1–2,4 Å) [218,219].

Při agregaci Ag atomů do kovových AgNP a jejich následné funkcionalizaci na GCN bylo zjištěno výrazné snížení adsorpční energie ($-3,80$ eV) a to díky vícenásobné vazbě mezi atomy AgNP a GCN (**obrázek 25**). S tím souvisí i změna parciálních nábojů na AgNP ($+0,51e$ na AgNP). Vzhledem k velikosti AgNP a hustotě pokrytí skupin CN na grafenu (≈ 14 %) v této práci je pravděpodobné, že každý AgNP může vytvořit několik vazeb na nitrily, a proto je naším závěrem, že AgNP se velmi silně váže na GCN.

FULL PAPER

Silver Covalently Bound to Cyanographene Overcomes Bacterial Resistance to Silver Nanoparticles and Antibiotics

*David Panáček, Lucie Hochvaldová, Aristides Bakandritsos,*Tomáš Malina, Michal Langer, Jan Belza, Jana Martincová, Renata Veřceřová, Petr Lazar, Kateřina Poláková, Jan Kolařík, Lucie Válková, Milan Kolář, Michal Otyepka, Aleš Panáček,* and Radek Zbořil**

D. Panáček, M. Langer, Dr. K. Poláková, Prof. M. Otyepka, Prof. R. Zbořil
Regional Centre of Advanced Technologies and Materials
Czech Advanced Technology and Research Institute
Palacký University Olomouc
Křížkovského 511/8, Olomouc 779 00, Czech Republic
E-mail: radek.zboril@upol.cz

D. Panáček, L. Hochvaldová, T. Malina, M. Langer, J. Belza, J. Martincová,
Dr. A. Panáček
Department of Physical Chemistry
Faculty of Science
Palacký University Olomouc
17. listopadu 1192/12, Olomouc 771 46, Czech Republic
E-mail: ales.panacek@upol.cz



The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/advs.202003090>

© 2021 The Authors. Advanced Science published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The ability of bacteria to develop resistance to antibiotics is threatening one of the pillars of modern medicine. It was recently understood that bacteria can develop resistance even to silver nanoparticles by starting to produce flagellin, a protein which induces their aggregation and deactivation. This study shows that silver covalently bound to cyanographene (GCN/Ag) kills silver-nanoparticle-resistant bacteria at concentrations 30 times lower than silver nanoparticles, a challenge which has been so far unmet. Tested also against multidrug resistant strains, the antibacterial activity of GCN/Ag is systematically found as potent as that of free ionic silver or 10 nm colloidal silver nanoparticles. Owing to the strong and multiple dative bonds between the nitrile groups of cyanographene and silver, as theory and experiments confirm, there is marginal silver ion leaching, even after six months of storage, and thus very high cytocompatibility to human cells. Molecular dynamics simulations suggest strong interaction of GCN/Ag with the bacterial membrane, and as corroborated by experiments, the antibacterial activity does not rely on the release of silver nanoparticles or ions. Endowed with these properties, GCN/Ag shows that rigid supports selectively and densely functionalized with potent silver-binding ligands, such as cyanographene, may open new avenues against microbial resistance.

DOI: 10.1002/advs.202003090

Introduction

Antimicrobial resistance threatens the very core of modern medicine,^[1] undermining the humankind's discoveries of the last century against many routinely treated bacterial infections. According to a 2016 report by the United Nations General Assembly, it may be estimated that if bacterial resistance continues to grow at the same rate, untreatable infections caused by multidrugresistant bacteria will become the primary cause of death by 2050.^[2] It is therefore vital to adequately address this issue systematically, or the probability of returning to the pre-antibiotic era, when a simple infection was fatal, may alarmingly increase.^[3]

Inorganic^[4-9] and carbon-based nanomaterials,^[9-12] polymers and peptides,^[13,14] as well as light-activated nanomaterials^[15,16] have emerged as promising antimicrobial agents for treatment and prevention of infectious diseases. Particularly silver colloids can inhibit growth of pathogens at very low concentrations.^[17-19]

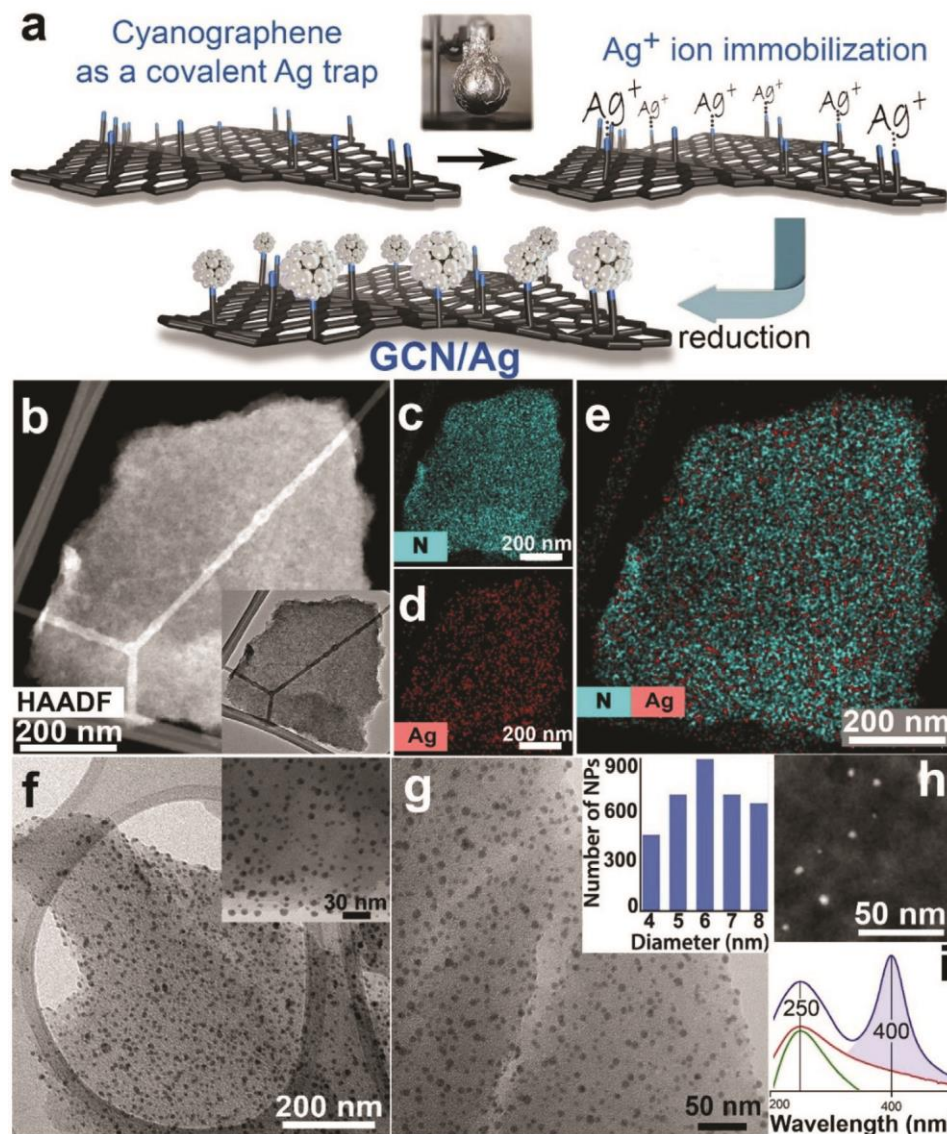


Figure 1. a) Reaction scheme for the preparation of silver nanoparticles bonded on the nitrile groups of cyanographene (GCN/Ag). b) HAADF-STEM image (and TEM image, inset) of a GCN flake after interaction with AgNO₃. EDS chemical mapping of c) nitrogen and d) silver. e) Combined chemical mapping of nitrogen and silver on the flake shown in panel (b). f, g) TEM images of GCN/Ag and size distribution of the AgNPs (inset in panel (g)). h) HAADF-STEM image of GCN/Ag showing the AgNPs as bright spots. i) Light absorption spectra of the starting GCN (bottom green curve), the GCN/Ag⁺ precursor (middle red curve), and after reduction, the GCN/Ag product (top blue curve).

However, the development of resistance even to silver nanoparticles (AgNPs) was demonstrated,^[20] whereby bacteria started to secrete a protein (flagellin) which induced coagulation of the AgNPs and reduced dramatically their antibacterial activity. Only after administration of additional molecular substances the release of flagellin was blocked and AgNPs restored their antibacterial activity. These results highlight the risk of entering another race for the discovery of antiflagellin substances faster than the development of resistance from bacteria to them. Although methods to increase colloidal stability of AgNPs via surface modification have been applied to prevent aggregation and preserve antibacterial activity, they were insufficient against flagellin-

induced aggregation.^[20] Graphene oxide (GO) has been used as a rigid support for AgNP immobilization to bypass aggregation,^[10–12,21–23] but its surface is chemically inhomogeneous with many different oxygen-containing groups,^[24,25] preventing a strong and selective surface chemistry for silver binding. Furthermore, according to the hard-soft acidbase theory, oxygen functionalities are poor coordination ligands

for silver.^[26,27]

To tackle such issues, we used a densely functionalized graphene (cyanographene, GCN^[28]), which proved a very efficient covalent trap for silver ions, exploiting the high coordination proclivity of nitrile groups toward silver.^[26,27] The trapping of single Ag ions allowed the high-quality purification of the GCN/Ag⁺ precursor and the subsequent reduction of only those Ag ions that remained coordinated on GCN (**Figure 1a**, and Methods in the Supporting Information). The strong covalent

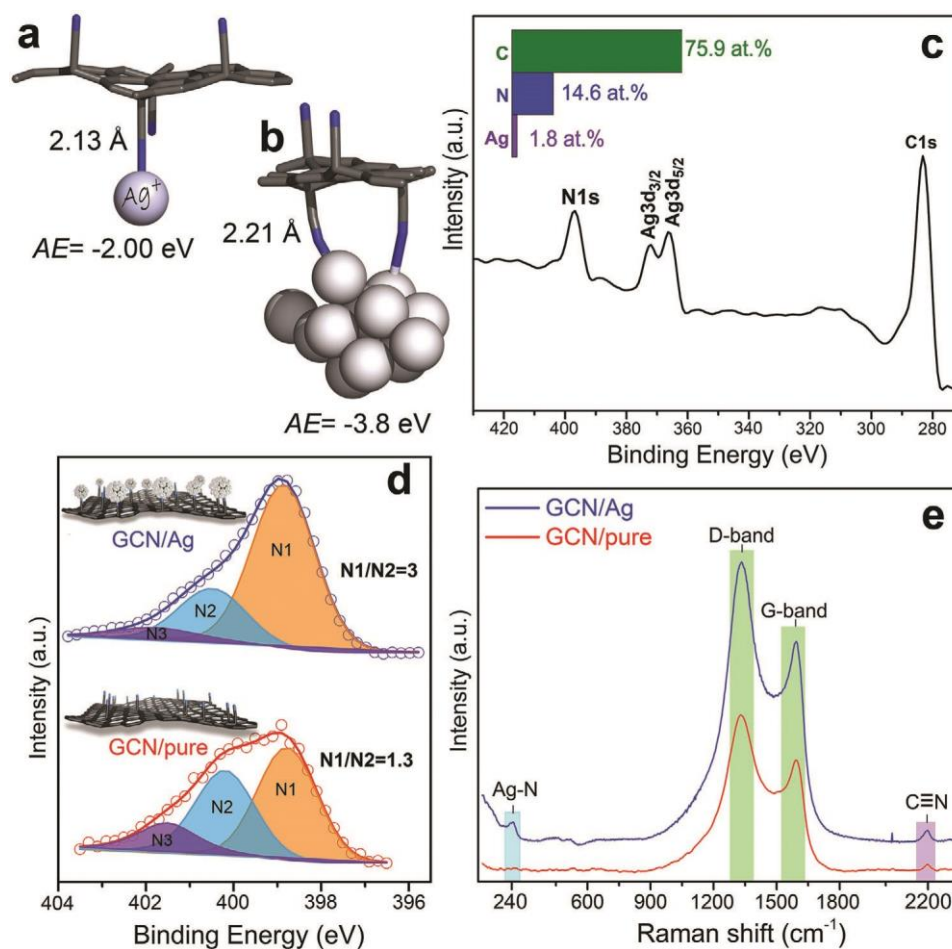


Figure 2. Theoretical models of GCN interacting a) with one silver cation and b) with a silver nanoparticle; 2.21 Å corresponds to the shorter bond.

c) XPS survey spectrum of the GCN/Ag. d) Deconvoluted N1s HR-XPS of the starting GCN and the GCN/Ag product. e) Raman spectra for GCN and GCN/Ag.

immobilization afforded a material with groundbreaking properties: i) potent antibacterial activity, similar to free ionic silver, even against multidrug-resistant bacterial strains, ii) minimum bactericidal concentrations against AgNP-resistant bacterial strains 30-fold lower than free AgNPs (benchmarked under identical conditions), and iii) very low leaching of silver ions or AgNPs, ascribing very high cytocompatibility to healthy human cells, which is a very critical asset for practical applications.

Results and Discussion

The GCN/Ag⁺ precursor (prepared in the dark, Figure 1a) comprised flakes of GCN free from AgNPs, as high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADFSTEM) imaging revealed (Figure 1b). Higher resolution images of the ionic GCN/Ag⁺ precursor (Figure S1, Supporting Information) further confirmed the absence of AgNPs and elemental chemical mapping (Figure 1c–e) evidenced the dense and homogeneous coverage of the flakes by Ag, as well as by the nitrogen atoms of the nitrile groups. After removing any unbound silver ions by thorough washing, reduction with NaBH₄ afforded the final GCN/Ag product, comprising small AgNPs (Figure 1f–h) with diameter from 4 to 8 nm (Figure 1g, inset). Optical absorption of the GCN/Ag⁺ precursor and of GCN/Ag revealed the characteristic surface plasmon resonance of metallic AgNPs at 400 nm^[29] only after the reduction (Figure 1i), verifying the synthetic pathway (the full UV-vis. absorption spectra are available in Figure S3, Supporting Information). The Ag content in the hybrid was 13 wt%, according to atomic absorption spectroscopy analysis. A control experiment with GO, following the same synthetic protocol, resulted in large size variations of the grown AgNPs with irregular topological distribution (Figure S2, Supporting Information), highlighting the role of the GCN support.

Theoretical calculations confirmed the strong immobilization of Ag⁺ ions on GCN with adsorption energy (AE) of −2.00 eV, indicating bond formation between the Ag⁺ ion and the N atom of the nitrile groups (**Figure 2a**). Electron localization function of the Ag–N bond remained localized on individual atoms (Figure S4, Supporting Information). However, Mulliken and Hirshfeld charge analyses showed significant charge transfer from GCN to the 5s orbitals of Ag⁺

resulting in the fractional charge of $0.5 e$ on the Ag ion. Therefore, the Ag–N bond can be characterized as a strongly polarized covalent bond. The calculated bond length of 2.13 \AA was in line with a typical N–Ag coordination bond ($2.1\text{--}2.4 \text{ \AA}$).^[30,31] When Ag atoms aggregated into metallic AgNPs, the *AE* strengthened (-3.80 eV) owing to multiple bonding (Figure 2b). Silver donated electrons to GCN, because the Hirshfeld partial charge was $+0.51 e$ on the AgNP, from which $0.19 e$ was localized on the silver atom bonded to nitrogen. Considering the size of the AgNPs and the coverage density of the CN groups on graphene ($\approx 14\%$), it is plausible that each AgNP can establish several bonds to the nitriles and, therefore, attach very strongly to GCN (a GCN area of $10 \times 14 \text{ \AA}$ may contain five nitrile groups on one side, with a mean distance of less than 1 nm).

The predicted strong interactions were verified experimentally with high-resolution X-ray photoelectron (HR-XPS) and Raman spectroscopies. XPS showed the overall composition from carbon, nitrogen, and silver (Figure 2c), while the N1s region revealed intriguing area redistribution of the N1 and N2 components after immobilization of silver (Figure 2d). In particular, the area of the lower binding energy (BE) N1 component increased significantly at the expense of the higher BE N2 component, reflecting an increase of the electron density of N atoms after their bonding with metallic silver. This was in agreement with the electron donation from AgNPs identified from the calculations, and with previous reports on BE reduction of N or O upon interaction with AgNPs.^[32,33] Raman spectroscopy (Figure 2e) more clearly confirmed such a N–Ag bonding, by the appearance of the band at 240 cm^{-1} .^[34] Theoretical calculations (see Methods and Computations in the Supporting Information) indeed showed a frequency for the N–Ag stretching vibration at 230 cm^{-1} . The nitrile groups were also evident in Raman and in Fourier transform infrared (FTIR) before and after AgNPs immobilization (Figure S5, Supporting Information), indicating their preservation after the reaction. The strong bonding was probably responsible for the formation of uniform and small-diameter AgNPs, unlike the case of the control experiment with GO (Figure S2, Supporting Information).

Recently, Panacek et al. reported that Gram-negative bacteria (which are increasingly becoming untreatable by modern antibiotics)^[35] can develop resistance even to initially highly active AgNPs.^[20] Exposure of 20 bacterial generations to subinhibitory concentrations of AgNPs induced flagellin production and aggregation/deactivation of AgNPs.^[20] Therefore, bacterial resistance

even to AgNPs poses a serious threat. While the antibacterial activity of silver and silver composites range at quite low minimum inhibitory concentrations (MIC), i.e., 0.2– 3.4 mg_{Ag} L⁻¹ (Tables S1 and S2, Supporting Information), there are no reports for antibacterial agents against AgNP-resistant bacteria. Studies against ionic Ag⁺-resistant strains, mediated by the Ag⁺ efflux pump, reported MIC for AgNPs of 70 mg_{Ag} L⁻¹.^[36] With the focus on addressing the alarming implications of bacterial resistance,^[3] GCN/Ag was evaluated against antibiotic-susceptible, but also against multidrug- and AgNP-resistant bacteria (AgNP-resistant *Escherichia coli* and AgNP-resistant *Pseudomonas aeruginosa* were developed as recently reported;^[20] see Methods in the Supporting Information for detailed description of the bacterial strains and Table S2 (Supporting Information) for the detailed results for the eight tested bacterial strains). As shown in **Figure 3a** and Table S2 (Supporting Information), the MIC₁₀₀ (i.e., MIC for 100% growth inhibition) values of GCN/Ag ranged at ultralow levels, from 0.2 to 7.2 mg_{Ag} L⁻¹ (or 1.8–59.7 mg L⁻¹ with respect to the total GCN/Ag mass),

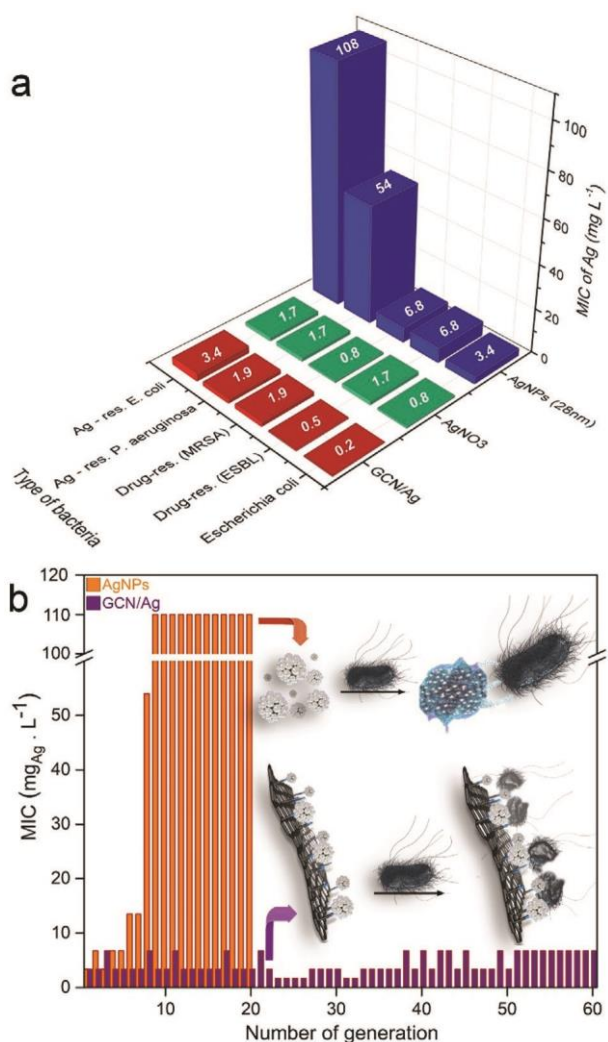


Figure 3. a) Comparative graph of MIC₁₀₀ values for GCN/Ag, colloidal silver nanoparticles (AgNPs) and ionic silver (AgNO₃) for different bacterial strains. MIC₁₀₀ values of GCN/Ag refer to the Ag content only, for appropriate comparison with AgNO₃ and AgNPs. In Table S2 (Supporting Information), MIC₁₀₀ values with respect to the total GCN/Ag mass are also available. ^{a)}MRSA: methicillin-resistant *S. aureus*; ^{b)}ESBL: extended-spectrum β -lactamases producing *Klebsiella pneumoniae*. MIC₁₀₀ values were determined according to the European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing,^[42] as described in the section Methods in the Supporting Information. MIC₁₀₀ for GCN/Ag with error bars is available in Figure S6 (Supporting Information). b) *E. coli* treated for several generations (serial passages) at subinhibitory concentrations with the GCN/Ag hybrid (violet) and with colloidal AgNPs (orange). Bacteria developed resistance and inactivated AgNPs, but not GCN/Ag. The serial passages with colloidal AgNPs were performed in the frame of a previous publication^[20] from some of the authors of this work; here these data are plotted for the first time.

while pure GCN and GO did not show any antibacterial activity at concentration as high as 1880 and 1500 mg L⁻¹, respectively (Table S2, Supporting Information). AgNPs of 28 and 10 nm diameter were synthesized and evaluated under similar testing conditions. The MIC₁₀₀ values of GCN/Ag against several bacterial strains were lower than 28 nm AgNPs (Figure 3a) and similar

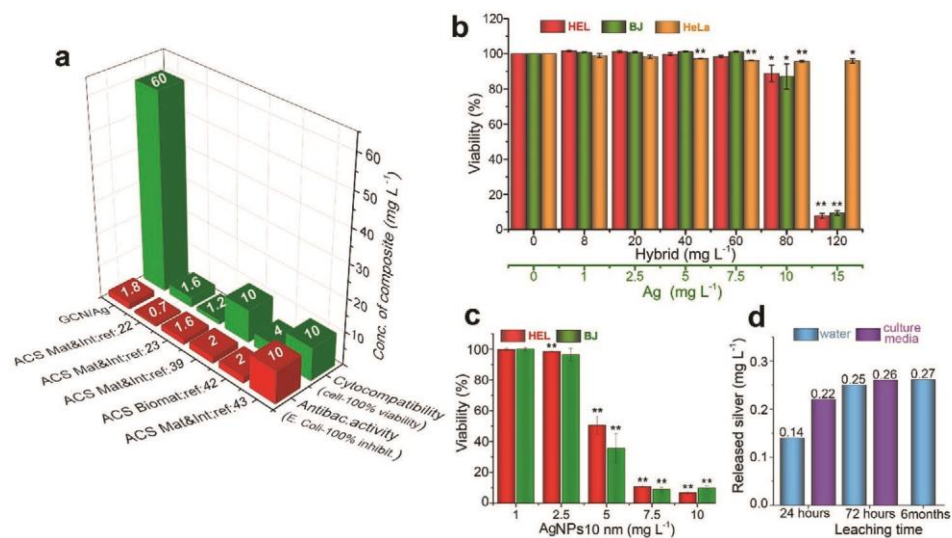


Figure 4. a) Comparative graph of the antibacterial activity and cytocompatibility of GCN/Ag in healthy human cells compared to representative examples from literature; in the latter case obtained on human cancer cell lines. Extended comparisons are also available in Table S1 (Supporting Information). b) Viability of human lung fibroblasts *HEL*, human skin fibroblasts *BJ*, and cancer HeLa cells treated with GCN/Ag, expressed in terms of hybrid (black line) and in terms of silver content (green line) ($n = 3$). c) Viability of *HEL* and *BJ* cells ($n = 3$) treated with 10 nm AgNPs. d) Leaching test of silver from GCN/Ag in water and in cell-culture medium after 24, 72 h, and six months. The concentrations on the columns correspond to 0.07%, 0.11%, 0.13%, 0.13%, and 0.14% of Ag leached from the total amount of Ag (200 mg L^{-1} of Ag) that was initially contained in GCN/Ag which was added in the solution for the leaching test. * $p \leq 0.05$; ** $p \leq 0.01$.

to those of ionic silver (Figure 3a) or 10 nm AgNPs (Table S2, Supporting Information). Interestingly, they remained highly potent even against severely resistant strains, such as extended-spectrum β -lactamase (ESBL)-producing *K. pneumoniae*^[37] and methicillin-resistant *S. aureus*.^[38] Impressively, GCN/Ag was ≈ 30 times more effective against AgNP-resistant bacteria than both 28 and 10 nm colloidal AgNPs and similar to AgNO_3

(Figure 3a and Table S2, Supporting Information). However, free silver ions are severely limited by their generic toxicity^[39] and are subjective to the resistance mechanisms which microorganisms developed during their 3–4 billion years of natural evolution and occasional exposure to toxic metal-rich environments.^[26] To unequivocally prove the persistence of the high antibacterial activity of GCN/Ag, serial passages^[40] were performed for 60 *E. coli* bacterial generations (Figure 3b). The MIC_{100} for GCN/Ag increased only marginally, from 3.4 to 7 mg L^{-1} . When the same bacteria were treated with conventional colloidal AgNPs under the exact same conditions, *E. coli* developed resistance on the 20th generation from 3.4 to $\approx 108 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Figure 3b). These results verified our hypothesis that the very strong binding of silver on GCN can bypass the key resistance mechanism (induction of aggregation) of these bacteria against AgNP colloids. GCN/Ag appears

to open the doors to a so far unmet challenge, bypassing the bacterial resistance mechanisms of some of the most threatening microorganisms, such as *E. coli* and *P. aeruginosa*.^[41]

Considering the applicability of antimicrobial agents, their biocompatibility is an equally important asset, as silver exerts a generic cytotoxic effect.^[43] Therefore, the cytocompatibility of GCN/Ag was investigated with flow cytometry (using propidium iodide and calcein fluorescent probes, Supporting Information) on human skin fibroblasts, because of the potential application of antibacterial agents on skin, and on human lung fibroblasts (HEL 12469) for further establishment of the cytocompatibility profile. It was very gratifying to observe that GCN/Ag was fully tolerated by both cell lines up to 60 mg L^{-1} (or $7.5 \text{ mg}_{\text{Ag}} \text{ L}^{-1}$, **Figure 4a,b**), which was $\approx 4\text{--}37$ times higher than its antibacterial MIC_{100} values (Figure 3a). Such a high cytocompatibility combined with potent antibacterial activity against multidrug-resistant strains and, strikingly, even against AgNP-resistant strains, may introduce new thrust in the field. This is also evident by the comparisons in Figure 4a, showing that the cytocompatibility of GCN/Ag is significantly better than that of other graphene/silver hybrids with similarly potent antibacterial activities.^[22,23,39,44,45] These works were selected because of their very low MIC_{100} values and of the fine distribution of small AgNPs on the graphene sheets. It should be noted though, that in most of the reports, cancer cells (HeLa) were commonly used,^[39,44,45] which are significantly more tolerant to Ag than the healthy cell lines (Figure 4b). The latter were used in this study, as a more rigorous evaluation method. More comparisons with literature are available in Tables S1 and S3 (Supporting Information), where the differences in cell lines are also reported. The high cytocompatibility of GCN/Ag was further demonstrated by the comparison with 10 nm AgNPs colloids, whose cytocompatibility was limited to $2.5 \text{ mg}_{\text{Ag}} \text{ L}^{-1}$ (Figure 4c), as opposed to the $7.5 \text{ mg}_{\text{Ag}} \text{ L}^{-1}$ for the case of GCN/Ag (Figure 4b). Unequivocally, the high safe dose is the second key benefit of GCN/Ag, probably stemming from the strong bonding of silver on the surface of GCN.

The robust immobilization of silver on GCN was experimentally supported by TEM measurements of a GCN/Ag dispersion in water after six months of storage (Figure S7, Supporting Information), whereby immobilized AgNPs fully retained their original shape and size. Leaching tests for released silver further substantiated the strong binding, as after 72 h of storage in water or

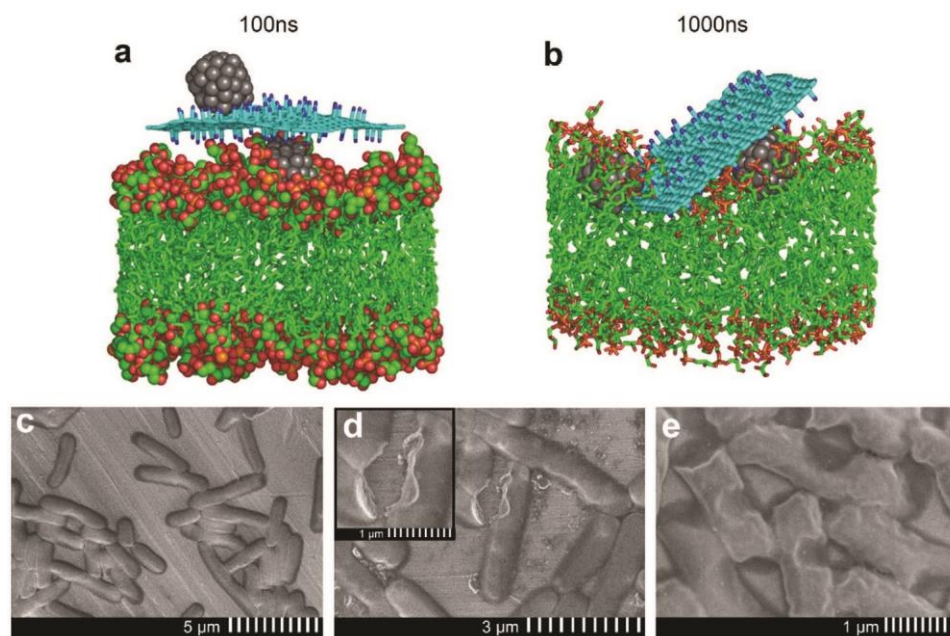


Figure 5. Snapshots taken from MD simulation at a) 100 ns and b) 1.0 μ s show the interaction of GCN/Ag with the phospholipid membrane. More snapshots are shown in Figures S9 and S10 (Supporting Information) (color coding: cyan and green – carbon; red – oxygen; blue – nitrogen; gray – silver; orange – phosphorus, water molecules, ions, and hydrogen atoms are omitted for clarity); c) SEM image of native *E. coli* and d,e) treated with GCN/Ag at subinhibitory concentration (0.2 mg mL⁻¹).

in cell culture media, leaching of silver reached 0.26 mg L⁻¹ (Figure 4d), well below the toxic levels of GCN/Ag (10–15 mg_{Ag} L⁻¹, Figure 4b) or of 10 nm AgNPs colloids (\approx 5 mg L⁻¹, Figure 4c). The leached amount of Ag corresponded to 0.14% from the total amount of Ag initially contained in GCN/Ag which was added in the solution for the leaching test. Even after six months of storage in water, leaching remained practically the same (0.27 mg L⁻¹ or 0.14%). To investigate further the release of silver, the MIC₁₀₀ values of GCN/Ag were compared with free AgNPs and Ag⁺ ions with and without the addition of a silver-ion complexing molecule^[46] (thioglycolate, NATG, Table S4, Supporting Information). Results showed that MIC₁₀₀ values significantly increased in presence of NATG only for the case of AgNO₃ (16 times) and for AgNPs (eight times), while for the case of GCN/Ag, the MIC₁₀₀ increased only four times. Although this increase can also be affected by the binding of NATG on the AgNPs themselves, the comparative results corroborate the minor role of released Ag⁺ ions from GCN/Ag and its different mechanism of action.

For better understanding the GCN/Ag–bacterial interface, we modeled by molecular dynamics (MD) simulations the interactions of GCN/Ag with a simplified model of bacterial plasma membrane consisting of a double layer of negatively charged 1-palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-

phosphoglycerol (POPG) lipids (see the Supporting Information for more details). The hybrid stayed in contact with the membrane floating flat on its surface (**Figure 5a**) for 0.1 μ s without any sign of desorption, demonstrating a high affinity of the GCN/Ag to the membrane. Progressively (**Figure S8**, Supporting Information), GCN/Ag submerged into the polar headgroup region of POPG after 1 μ s (**Figure 5b**), penetrating only slightly the hydrophobic part of the membrane, but generating a significant perturbation to its structure. MD simulations of GCN and AgNPs alone (**Figure S9a,b**, Supporting Information) also showed a very small extent of penetration to the hydrophobic membrane; both GCN/Ag and AgNPs were partly covered with the polar head groups (red spheres) of the lipids. On the contrary, MD simulations with graphene showed full penetration in the hydrophobic membrane compartment (**Figure S9c**, Supporting Information). Additional MD simulation of a mixed membrane consisted of 1-palmitoyl2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine (POPE):POPG in the proportion 3:1 demonstrated the same behavior as the simulation with homogeneous POPG membrane (**Figures S9 and S10**, Supporting Information). The above results indicated that the antibacterial activity of GCN/Ag initiates on the extracellular level, as the internalization of the whole hybrid entities is less probable owing to the strong interactions with the outer membrane layer of the cell walls.

Certainly, the binding of AgNPs, or hybrids thereof, on the cell membrane can cause a cascade of events, culminating in degradation of the cell function and production of reactive oxygen species,^[43,47] as it was also confirmed in the present case (**Figure S11**, Supporting Information). It is known that AgNPs bind to –SH groups of cell-membrane proteins, altering their structure and function.^[17] They also interact with the proteoglycan-rich bacterial biofilm, inhibiting its formation^[48] and altering proteoglycan expression.^[49] It is indicative that in the case of the Gram-positive bacteria, tested in the present work (**Table S2**, Supporting Information), which express a proteoglycan extracellular matrix, GCN/Ag remained potent (**Table S2**, Supporting Information). Membrane-wall damage has been suggested as a result of AgNPs binding (direct or indirect it is not known). For instance, *E. coli* were treated with subinhibitory concentration of AgNP colloids, and scanning electron microscopy (SEM) showed the formation of pits on the bacterial walls.^[50] In the present case as well, SEM characterization of *E. coli* incubated in absence (**Figure 5c**) and presence of GCN/Ag at subinhibitory concentrations (**Figure 5d,e**), whereby the bacterial population remains alive, also revealed significant membrane damage. The observed pits were rather severe in comparison to the previous report,^[50] despite the much lower Ag concentration

which was used in our case (0.2 mg L^{-1}). In the case of different antibacterial agents (i.e., carbon dots), the membrane walls presented very different morphology.^[51] Lack of significant wall damage in *E. coli* was also observed after treatment with antibacterial peptides^[52] and natural antimicrobial molecular agents.^[53,54] Therefore, the particularly defective shape of alive *E. coli* cells observed in the present case could be ascribed to the action of GCN/Ag. SEM analyses on AgNP-resistant *E. coli* and on multiresistant *S. aureus* are also available in Figures S12 and S13 (Supporting Information). It will be interesting to unveil in future the effects of protein binding of AgNPs that are already firmly grafted on a substrate (as in GCN/Ag). In such a case, the proteins' motion and function might be more restricted than when bound to free/colloidal AgNPs. This hypothesis becomes more intriguing considering that bacteria require considerably higher membrane fluidity for normal growth and function^[55,56] than eukaryotic cells,^[57] a matter that could also be related to the lower toxicity of the GCN/Ag to human cell lines.

Conclusions

In this work, a densely and selectively functionalized graphene was used as a trap for silver, exploiting its strong coordination with the nitrile groups of GCN. The binding energies approached values of covalent bonding, even surpassing them in case of multiple binding of one AgNP to several $-\text{CN}$ groups, owing to the dense and homogeneous functionalization of GCN. This work also shows that bacteria which have developed resistance to AgNPs are highly susceptible on GCN/Ag. The persistence of the antibacterial activity was verified during serial passages over 60 bacterial generations (with no evidence of resistance development from the bacteria), while colloidal AgNPs lost their activity after 20 generations. Another key feature of GCN/Ag, critical for practical applications, was its very high cytocompatibility to healthy human cells in comparison to other reported hybrids, free AgNP colloids, and silver ions. This was ascribed to the strong GCN–silver interactions, which profoundly suppressed silver leaching, as theoretical calculations, modeling, and experiments confirmed. The present findings open the way to promising broad-spectrum antibacterial agents, bypassing known resistance mechanisms of microorganisms.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The work was supported by the ERDF/ESF project “Nano4Future,” Development of pre-applied research in nanotechnology and biotechnology” (No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000754). R.Z. and A.B. acknowledge the funding from the Czech Science Foundation, project GA CR – EXPRO, 1927454X. M.O. acknowledges the ERC grant 2D-CHEM, No. 683024 from H2020. A.P. acknowledges Czech Science Foundation (project GA CR – 19-22720S) and The Internal Student Grant Agency of the Palacký University in Olomouc, (IGA-PrF-2021-028). Dr. Zuzana Chaloupková, Mr. Martin Petr, Mr. Ondřej Tomanec, and Ms. Jana Stráská are acknowledged for Raman spectroscopy, XPS, HRTEM, and TEM characterization of samples, respectively. The authors thank Mr. Tomáš Steklý for synthesis of cyanographene.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords

antimicrobial, cytocompatibility, graphene, silver resistant

Received: August 12, 2020
Revised: February 22, 2021
Published online: May 3, 2021

-
- [1] “Global action plan on antimicrobial resistance,” can be found under <http://www.who.int/antimicrobial-resistance/publications/global-action-plan/en/> (accessed: March 2021).
 - [2] M. E. A. de Kraker, A. J. Stewardson, S. Harbarth, *PLoS Med.* **2016**, *13*, e1002184.
 - [3] S. Baker, *Science* **2015**, *347*, 1064.
 - [4] S. Muzammil, S. Hayat, M. Fakhar-E-Alam, B. Aslam, M. H. Siddique, M. A. Nisar, M. Saqalein, M. Atif, A. Sarwar, A. Khurshid, N. Amin, Z. Wang, *Front. Biosci. Elite Ed.* **2018**, *10*, 352.
 - [5] P. V. Baptista, M. P. McCusker, A. Carvalho, D. A. Ferreira, N. M. Mohan, M. Martins, A. R. Fernandes, *Front. Microbiol.* **2018**, *9*, 1441.
 - [6] I. de Miguel, I. Prieto, A. Albornoz, V. Sanz, C. Weis, P. Turon, R. Quidant, *Nano Lett.* **2019**, *19*, 2524.
 - [7] J. Li, W. Liu, D. Kilian, X. Zhang, M. Geliinsky, P. K. Chu, *Mater. Horiz.* **2019**, *6*, 1271.
 - [8] R. P. Pandey, K. Rasool, V. E. Madhavan, B. Aïssa, Y. Gogotsi, K. A. Mahmoud, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 3522.
 - [9] N. A. Travlou, M. Algarra, C. Alcoholado, M. Cifuentes-Rueda, A. M. Labella, J. M. Lázaro-Martínez, E. Rodríguez-Castellón, T. J. Bandosz, *ACS Appl. Bio Mater.* **2018**, *1*, 693.
 - [10] X. Zou, L. Zhang, Z. Wang, Y. Luo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2064.
 - [11] Y. Tu, M. Lv, P. Xiu, T. Huynh, M. Zhang, M. Castelli, Z. Liu, Q. Huang, C. Fan, H. Fang, R. Zhou, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 594.
 - [12] Q. Xin, H. Shah, A. Nawaz, W. Xie, M. Z. Akram, A. Batoool, L. Tian, S. U. Jan, R. Boddula, B. Guo, Q. Liu, J. R. Gong, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1804838.
 - [13] X. Li, H. Bai, Y. Yang, J. Yoon, S. Wang, X. Zhang, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1805092.
 - [14] B. S. T. Peddinti, F. Scholle, M. G. Vargas, S. D. Smith, R. A. Ghiladi, R. J. Spontak, *Mater. Horiz.* **2019**, *6*, 2056.
 - [15] Y. Wang, Y. Yang, Y. Shi, H. Song, C. Yu, *Adv. Mater.* **2019**, *9*, 696.
 - [16] L. Wang, X. Zhang, X. Yu, F. Gao, Z. Shen, X. Zhang, S. Ge, J. Liu, Z. Gu, C. Chen, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1901965.
 - [17] M. K. Rai, S. D. Deshmukh, A. P. Ingle, A. K. Gade, *J. Appl. Microbiol.* **2012**, *112*, 841.
 - [18] B. Le Ouay, F. Stellacci, *Nano Today* **2015**, *10*, 339.
 - [19] S. Chernousova, M. Epple, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 1636.
 - [20] A. Panáček, L. Kviček, M. Smékalová, R. Vešceřová, M. Kolář, M. Röderová, F. Dyčka, M. Šebela, R. Pucek, O. Tomanec, R. Zbořil, *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 65.
 - [21] G. Reina, J. M. González-Domínguez, A. Criado, E. Vázquez, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4400.
 - [22] W. Shao, X. Liu, H. Min, G. Dong, Q. Feng, S. Zuo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 6966.

- [23] S. Kellici, J. Acord, A. Vaughn, N. P. Power, D. J. Morgan, T. Heil, S. P. Faq, G. I. Lampronti, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 19038.
- [24] A. Y. S. Eng, C. K. Chua, M. Pumera, *Nanoscale* **2015**, *7*, 20256.
- [25] K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla, *Nat. Chem.* **2010**, *8*, 1456.
- [26] J. A. Lemire, J. J. Harrison, R. J. Turner, *Nat. Rev. Microbiol.* **2013**, *11*, 371.
- [27] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [28] A. Bakandritsos, M. Pykal, P. Bonski, P. Jakubec, D. D. Chronopoulou, K. Poláková, V. Georgakilas, K. Cépe, O. Tomanec, V. Ranc, A. B. Bourlinos, R. Zbořil, M. Otyepka, *ACS Nano* **2017**, *11*, 2982.
- [29] A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek, M. Kolář, R. Večerníková, N. P., V. K. Sharma, T. Nevečná, R. Zbořil, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16248.
- [30] C. Pettinari, F. Marchetti, S. Orbisaglia, R. Pettinari, J. Ngoune, M. Gómez, C. Santos, E. Álvarez, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 3892.
- [31] Q. Sun, Y. Bai, G. He, C. Duan, Z. Lin, Q. Meng, *Chem. Commun.* **2006**, 2777.
- [32] N. Maiti, S. Thomas, A. Debnath, S. Kapoor, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 56406. [33] K. J. Lee, Y.-I. Lee, I.-K. Shim, J. Joung, Y. S. Oh, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *304*, 92.
- [34] P. Mukherjee, M. Roy, B. P. Mandal, G. K. Dey, P. K. Mukherjee, J. Ghatak, A. K. Tyagi, S. P. Kale, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 075103.
- [35] M. Perros, *Science* **2015**, *647*, 6226.
- [36] H.-L. Su, S.-H. Lin, J.-C. Wei, I.-C. Pao, S.-H. Chiao, C.-C. Huang, S.-Z. Lin, J.-J. Lin, *PLoS One* **2011**, *6*, e21125.
- [37] C. M. Courtney, S. M. Goodman, T. A. Nagy, M. Levy, P. Bhusal, N. E. Madinger, A. Chatterjee, *Science* **2017**, *3*, e1701776.
- [38] E. Tacconelli, N. Margrini, *WHO* **2017**, *7*.
- [39] S. Chen, Y. Quan, Y.-L. Yu, J.-H. Wang, *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2017**, *3*, 313.
- [40] W. Kim, W. Zhu, G. L. Hendricks, D. Van Tyne, A. D. Steele, C. E. Keohane, N. Fricke, A. L. Conery, S. Shen, W. Pan, K. Lee, R. Rajamuthiah, B. B. Fuchs, P. M. Vlahovska, W. M. Wuest, M. S. Gilmore, H. Gao, F. M. Ausubel, E. Mylonakis, *Nature* **2018**, *556*, 103.
- [41] P. A. Smith, M. F. T. Koehler, H. S. Girgis, D. Yan, Y. Chen, Y. Chen, J. J. Crawford, M. R. Durk, R. I. Higuchi, J. Kang, J. Murray, P. Paraselli, S. Park, W. Phung, J. G. Quinn, T. C. Roberts, L. Rougé, J. B. Schwarz, E. Skippington, J. Wai, M. Xu, Z. Yu, H. Zhang, M.-W. Tan, C. E. Heise, *Nature* **2018**, *561*, 189.
- [42] EUCAST recommendations for MIC determination, can be found under the link on "Broth microdilution - EUCAST reading guide v 3.0 (1 January, 2021)." at: https://www.eucast.org/ast_of_bacteria/mic_determination/ (accessed: March 2021).
- [43] T. A. Jorge de Souza, L. R. Rosa Souza, L. P. Franchi, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2019**, *171*, 691.
- [44] R. Zhao, M. Lv, Y. Li, M. Sun, W. Kong, L. Wang, S. Song, C. Fan, L. Jia, S. Qiu, Y. Sun, H. Song, R. Hao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 15328.
- [45] J. Tang, Q. Chen, L. Xu, S. Zhang, L. Feng, L. Cheng, H. Xu, Z. Liu, R. Peng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 3867.
- [46] B. Song, C. Zhang, G. Zeng, J. Gong, Y. Chang, Y. Jiang, *Arch. Biochem. Biophys.* **2016**, *604*, 167.
- [47] D. A. Mosselhy, W. He, D. Li, Y. Meng, Q. Feng, *J. Nanopart. Res.* **2016**, *18*, 222.
- [48] U. Klueh, V. Wagner, S. Kelly, A. Johnson, J. D. Bryers, *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, *53*, 621.
- [49] K. H. L. Kwan, K. W. K. Yeung, X. Liu, K. K. Y. Wong, H. C. Shum, Y. W. Lam, S. H. Cheng, K. M. C. Cheung, M. K. T. To, *Nanomedicine* **2014**, *11*, 1594.
- [50] I. Sondi, B. Salopek-Sondi, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *5*, 245.
- [51] H. Li, J. Huang, Y. Song, M. Zhang, H. Wang, F. Lu, H. Huang, Y. Liu, X. Dai, Z. Gu, Z. Yang, R. Zhou, Z. Kang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 26936.
- [52] M. Hartmann, M. Berditsch, J. Hawecker, M. F. Ardakani, D. Gerthsen, A. S. Ulrich, *Antimicrob. Agents Chemother.* **2010**, *54*, 3132.
- [53] P. Boonsai, P. Phuwapraisiran, C. Chanchao, *Int. J. Med. Sci.* **2014**, *11*, 327.
- [54] N. Yossa, J. Patel, D. Macarisan, P. Millner, C. Murphy, G. Bauchan, Y. M. Lo, *J. Food Process. Preserv.* **2014**, *38*, 749. [55] K. Ito, T. Sato, T. Yura, *Cell* **1977**, *11*, 551.
- [56] R. Dawaliby, C. Trubbia, C. Delporte, C. Noyon, J.-M. Ruyschaert, P. Van Antwerpen, C. Govaerts, *J. Biol. Chem.* **2016**, *291*, 3658. [57] P. Noutsis, E. Gratton, S. Chaieb, *PLoS One* **2016**, *6*, 313.

Příloha E: Two-Dimensional Functionalized Germananes as Photoelectrocatalysts

Po prudkém rozmachu vědeckých prací zabírajících se grafenem přišla řada i na další monoelementární 2D materiály, a to siliceny a germaneny. Germanen, který má na sobě kovalentně vázané vodíky z obou stran se nazývá germanan (GeH) (více v **kapitole 4.3**).

V této studii byly experimentálně připraveny funkcionalizované struktury germananu pomocí alkylových skupin: methylovou, propylovou, hydroxypropylovou a 2-(methoxycarbonyl)ethylvou. Jednotlivé funkcionalizované skupiny byly charakterizovány pomocí Ramanovy spektroskopie, RTG difrakce (*X-ray diffraction XRD*), a RTG fotoelektronové spektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy XPS*). K objasnění jejich elektrochemických vlastností byla provedena cyklická voltametrie, díky níž byla určena kinetika přenosu povrchového náboje. Dále pak byla vyhodnocena HER reaktivita všech germananových struktur.

Z naší strany byla studie doplněna DFT výpočty týkajícími se jak morfologie a strukturního uspořádání jednotlivých funkcionalizovaných alkylových skupin na germananu, tak i výpočty zabývající se elektronickou strukturou funkcionalizovaných germananů, konkrétně výpočty hustoty stavů (density of states DOS) a určení velikosti zakázaného pásu.

Germanany mají strukturu, kdy dochází k jejímu anizotropnímu zvlnění vlivem lehce rozdílných délek vazeb mezi Ge-Ge (2,45 – 2,47 Å). Vazba Ge-H je 1,56 Å, **obrázek 6**. V průběhu funkcionalizace alkylovými skupinami dochází ke vzniku vazby mezi Ge a C atomem alkylové skupiny, u všech funkcionalizací výše uvedenými alkyly tato vazba nabývala hodnot 1,99 Å. DFT výpočty prokázali, že kvůli stérickým efektům mezi kovalentně vázanými alkyly nedochází k plné funkcionalizaci, výjimkou je methylová skupina. V tomto případě je možná plná funkcionalizace germananu (viz **obrázek 27**), zároveň však u dvounásobné funkcionalizace jsou formační energie výrazně nižší, což indikuje tendenci k vícenásobné funkcionalizaci, která je omezena stérickými efekty.

Výpočty DOS funkcionalizovaných germananů neprokázaly výrazný vliv alkylové skupiny na elektronových vlastnostech. Ve všech případech mají struktury zakázaný pás přímý

a lokalizovaný v Γ bodě první Broullinovy zóny a neobjevovaly se žádné midgapy, které by mohly ovlivnit jejich fotoluminiscenční vlastnosti.

Na **obrázku 27** jsou hodnoty velikostí zakázaných pasů pro všechny alkylové funkcionalizace germananu. Hodnoty se pohybují okolo 1,8 eV, což koresponduje s experimentálními hodnotami uvedenými v této studii – 1,6 -1,9 eV. Výsledné hodnoty DFT výpočtem jsou do jisté míry ovlivněny nezahrnutím spin-orbitálních interakcí [27] a také výrazným vlivem geometrické relaxace u jednotlivých struktur. Svou roli ve výsledných experimentálních hodnotách také hraje rozvržení elektrického náboje v struktuře. Na základě Mullikenovy analýzy [188] jsme zjistili, že na atomech germania, které mají vazbu s uhlíkovými atomy alkylových skupin je kladný náboj, zatímco na všech ostatní Ge atomech je náboj záporný.

Two-Dimensional Functionalized Germananes as Photoelectrocatalysts

Siowwoon Ng, Jiri Sturala, Jan Vyskocil, Petr Lazar, Jana Martincova, Jan Plutnar, and Martin Pumera*

Cite This: *ACS Nano* 2021, 15, 11681–11693



ACCESS |

Metrics & More

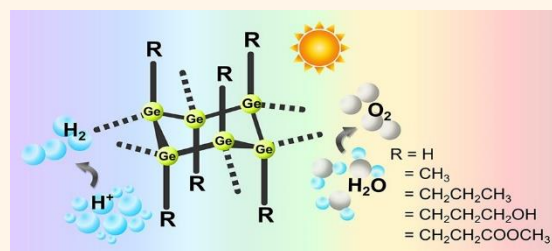
Article Recommendations

* Supporting Information



ABSTRACT: Succeeding graphene, mono-elemental two-dimensional (2D) materials such as germanene and silicene, coined as “Xenes”, have attracted vast scientific and technological interests. Adding covalently bonded hydrogen on both sides of germanene leads to germanane (i.e., hydrogen-terminated germanene, GeH). Further, the covalent functionalization of germanane allows the tuning of its physical and chemical properties. Diverse variants of germananes have been synthesized, but current research is primarily focused on their fundamental properties. As a case in point, their applications as photo- and electrocatalysts in the field of modern energy conversion have not been explored. Here, we prepare 2D germanene-based materials, specifically germanane and germananes functionalized by various alkyl chains with different terminal groups: germanane with methyl, propyl, hydroxypropyl, and 2-(methoxycarbonyl)ethyl and investigate their structural, morphological, optical, electronic, and electrochemical properties. The bond geometries of the functionalized structures, their formation energies, and band gap values are investigated by density functional theory calculations. The functionalized germananes are tested as photoelectrocatalysts in the hydrogen evolution reaction (HER) and photo-oxidation of water. The performance of the germananes is influenced by the functionalized groups, where the germanane with $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ termination records the lowest HER overpotentials and with $-\text{H}$ termination reaches the highest photocurrent densities for water oxidation over the entire visible spectral region. These positive findings serve as an overview of organic functionalization of 2D germananes that can be expanded to other “Xenes” for targeted tuning of the optical and electronic properties for photo- and electrochemical energy conversion applications.

KEYWORDS: group 14, layered materials, covalent functionalization, photoelectrochemistry, density functional theory, band gap, formation energy



The escalated demand for renewable and sustainable energy resources and the advocacy to minimize negative environmental impact have been a pressing global challenge. At present, photo- and electrocatalytic hydrogen production is one of the promising green strategies for ultimate clean energy conversion. The contemporary two-dimensional (2D) layered materials, from graphene to transition metal dichalcogenides (TMDs), layered double hydroxides (LDHs), graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), and hexagonal boron nitride ($h\text{-BN}$), with distinctive properties have been continuously exploited as photo- and electro- catalysts.^{1–3} To catalyze photo- and electrochemical reactions, the mutual criteria owned by these 2D materials are their high electron mobility and conductivity, exposed active crystal planes, large specific surface areas, and shortened charge transfer path by the planar 2D structure.^{1–4} Beyond graphene, 2D monolayers composed of group 14 elements, silicene and germanene, are emerging with current scientific fervor.^{5,6} Dissimilar to graphene, with sp^2 -hybridized

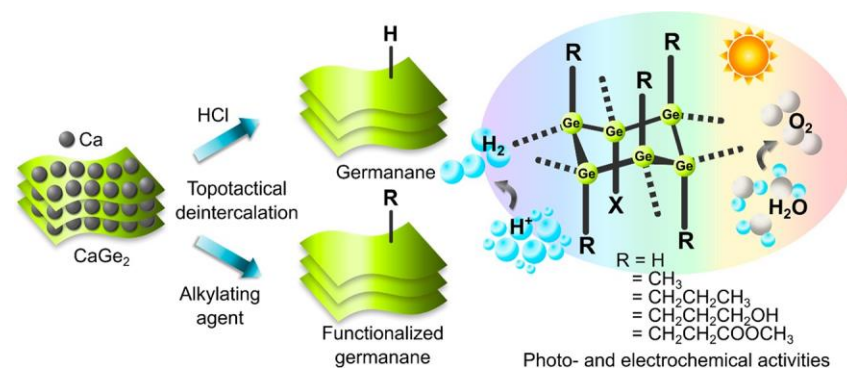
planar layers, the covalently terminated group 14 graphene analogues, including silicene, germanene, and stanene, mainly consist of sp^2 – sp^3 -hybridized networks with buckled honeycomb-like structures.^{7,8} As Si and Ge have been utilized as base materials in semiconducting devices, their 2D forms, i.e., silicene and germanene, are of particular interest, as both can be readily integrated into existing semiconductor technologies.^{9,10} Another point of interest lies in the tunable physical and chemical properties of these 2D materials by covalent functionalization, which formally transforms these 2D Xenes into Xanes, for example, from germanene into germanane, i.e., germanene terminated with hydrogen atoms.^{6,8,10}

Received: March 18, 2021

Accepted: June 7, 2021

Published: June 14, 2021





Scheme 1. Schematic illustration of the workflow for topotactical deintercalation of $CaGe_2$ for 2D germanene and covalently functionalized germanenes (methyl, propyl, hydroxypropyl, and 2-(methoxycarbonyl)ethyl terminations). Germanenes were then employed for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction and photoelectrocatalytic water oxidation.

Successful syntheses of germanene were foremost achieved by ultrahigh vacuum deposition¹¹ and molecular beam epitaxy¹² on various metallic (111) surfaces. The major constraints in the synthesis of layered germanene are its lower thermodynamic stability and inclination toward oxidation as compared to graphene.⁸ To circumvent such shortcomings, topochemical deintercalation of a layered Zintl phase, *i.e.*, calcium germanide, $CaGe_2$, was introduced to directly prepare germanene (Ge-H) without the formation of germanene.^{13,14} The deintercalation process in concentrated acid at low temperature removes the Ca^{2+} interlayers, leaving the honeycomb-like sheets composed of Ge_6H_6 units. The single-step approach was innovated by employing methyl or other organic halides instead of the concentrated acid to transform $CaGe_2$ to germanene with methyl (methyl germanene, Ge-Me) and other organic group terminations.^{15–17} In comparison to its hydrogen-terminated counterpart, these covalently functionalized germanenes revealed improved thermal stability, stronger photoluminescence in the red wavelength region, and tunable optical band gaps.^{15–17} These encouraging outcomes have stimulated the possibility to alter the properties of 2D germanenes by rationally designed terminations, succeeding in the functionalization of graphene. In turn, this has elicited the interest to gradually develop other synthetic and functionalization techniques, such as ion-exchange,¹⁸ solvothermal reaction,¹⁹ deintercalation by hydrofluoric acid,²⁰ and deprotonation of germanene by alkali metal arenides such as sodium naphthalenide followed by alkylation for different modifications.^{8,21} In particular, the alkylation approach utilizing *n*-alkyl halides or trifluoromethyl group-containing benzyl halides has emerged as a versatile technique that has created rich possibilities for the functionalization of germanenes.^{8,22} Presently, the intensive research has collectively produced germanenes in more than 30 variants.^{8,15–17,21–24} The experimental investigations on various terminations have been thus far focused almost exclusively on their fundamental thermal stability and structural, vibrational, and optical properties.^{8,15,17,21,22} Notably, the ligand strain and electro-negativity of the organic ligands have disclosed a profound influence on the vibrational and electronic structures of functionalized germanenes.¹⁶ Nevertheless, only a few works aimed at the practical applications of these functionalized germanenes, and even so, those were concentrated on the $-H$ and $-CH_3$ (Me) variants. To name a few, Ge-H, Ge-Me, and 4-carboxybutylgermanene were evaluated for their cytotoxicity

via different cell viabilities.^{24,25} For energy storage purpose, Ge-H was alloyed through an lithium insertion/extraction process, resulting in $Li_{15}Ge_4$ as a battery anode.²⁶ Ge-Me and 4-fluorophenylgermanene with different emission colors were observed upon UV irradiation and utilized as fluorescent microrobots.²³ Simultaneously, Ge-Me was studied in a field-effect transistor and demonstrated promising photoconductive properties.²⁷ For photo- and electrocatalytic activities, Ge-H and Ge-Me selectively loaded with 1.0 wt % platinum as a cocatalyst have demonstrated enhanced photocatalytic activities for the degradation of organic contaminants, hydrolysis of ammonia-borane complex, and hydrogen evolution in the visible spectral region.^{18,19,28} In a separate study, Ge-H and Ge-Me as electrocatalysts have presented poor oxygen reduction reaction but appreciable hydrogen evolution reaction performance.²⁵ Due to the limited literature and the minor disparities from different studies, a greater understanding of the photo- and electrocatalytic properties of germanenes is thus required.

In this work, we prepare a series of 2D germanenes, namely, germanene (hydrogen termination), methyl germanene, propyl germanene, hydroxypropyl germanene, and 2-(methoxycarbonyl)ethyl germanene as depicted in Scheme 1. We present a comprehensive set of material characterizations encompassing structural, morphological, optical, and electrochemical properties of the 2D germanene-based materials in an effort to understand the fundamentals of these materials. Subsequently, we investigate their photo- and electrocatalytic activity and compare the effect of various functional groups. It is envisaged that this work can serve as a starting point for the 2D germanene-based materials in diverse photo- and electrocatalytic applications. The presented work can be followed by numerous variations in terminations, which can be potentially extended to other group 14 2D materials.

RESULTS AND DISCUSSION

Material Characterizations. The preparation of Zintl phase, $CaGe_2$ crystals was the initial step for the subsequent deintercalation process to produce 2D germanenes with different terminations. We adopted the synthetic procedures from the literature²⁹ and carried out the general characterizations to confirm that $CaGe_2$ crystals were synthesized. The Raman spectrum, X-ray diffraction (XRD) pattern, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum in Figure S1 of the Supporting Information are consistent with the previous result.²⁹

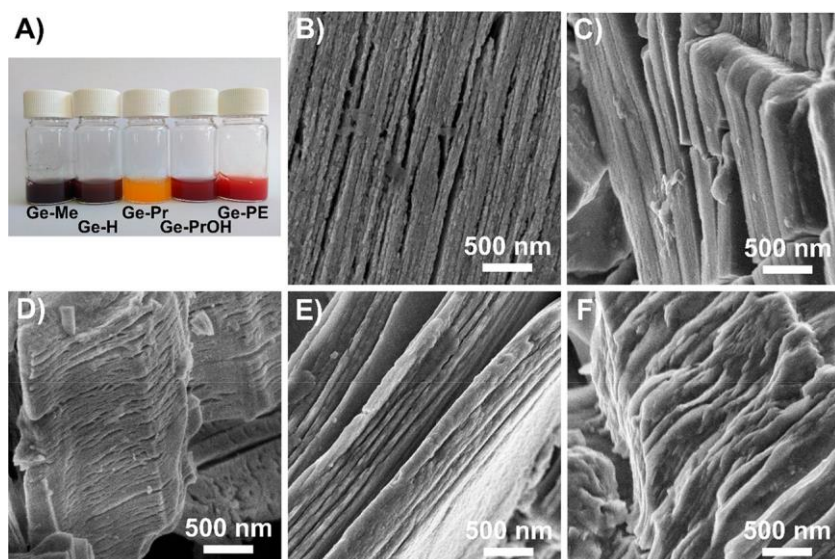


Figure 1. (A) Overview of all 2D germananes dispersed in water. SEM images showing the layered structure of (B) germanane, Ge-H, (C) methylgermanane, Ge-Me, (D) propylgermanane, Ge-Pr, (E) hydroxypropylgermanane, Ge-PrOH, and (F) 2-(methoxycarbonyl)ethyl- germanane, Ge-PE.

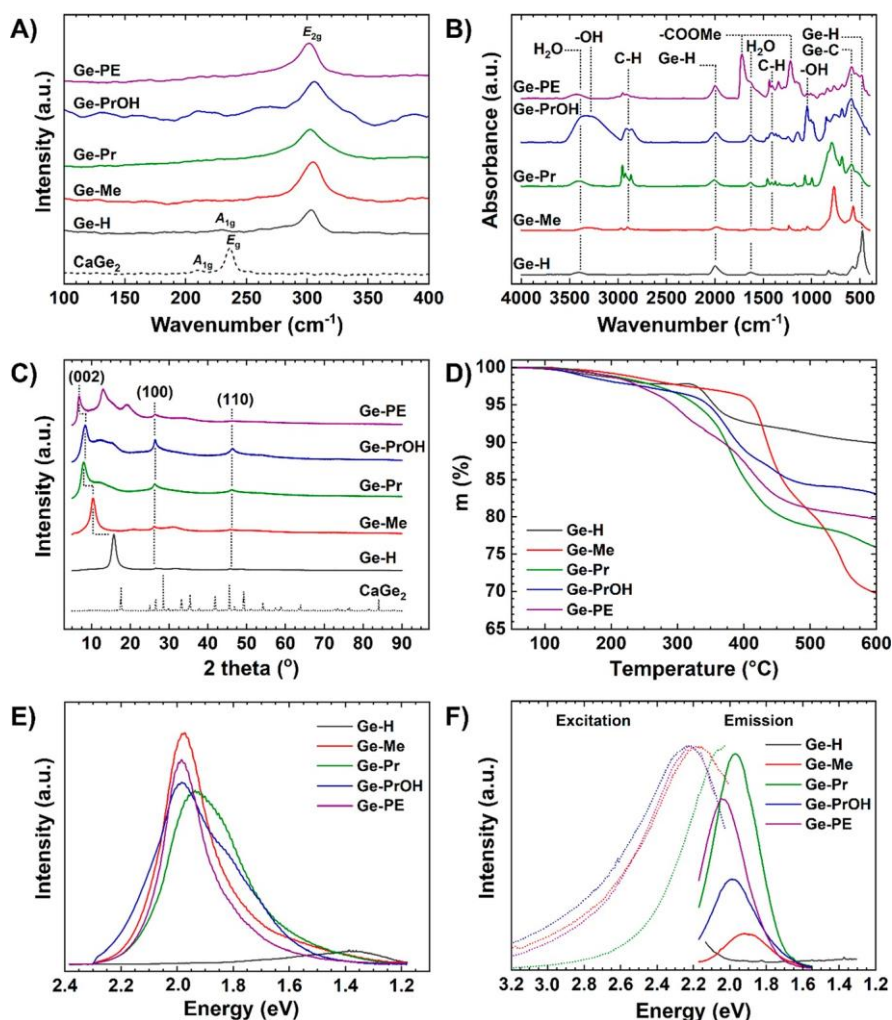


Figure 2. Materials characterizations for all of prepared germananes, Ge-H, Ge-Me, Ge-Pr, Ge-PrOH, and Ge-PE: (A) Raman spectra including the starting material $CaGe_2$, (B) FTIR spectra, (C) XRD pattern with $CaGe_2$ as a reference, (D) thermogravimetric curves, (E) micro-PL emission spectra, and (F) excitation (dashed lines) and emission (solid lines) spectra.

Upon obtaining the starting material, germanane (hydrogen-terminated, Ge-H) was exfoliated by topochemical deintercalation of CaGe_2 . The resulting grayish plates are in line with the observation of Bianco *et al.*,¹⁴ and the Ge-H dispersed in water is shown in Figure 1A. The selection of appropriate alkylating agents is the key to preparing germananes with other substituents. Inspired by the work of Jiang *et al.*, who successfully produced methylgermanane (Ge-Me),¹⁵ we scrutinized other alkylating agents and optimized the procedures for propylgermanane (Ge-Pr), hydroxypropylgermanane (Ge-PrOH), and 2-(methoxycarbonyl)ethylgermanane (Ge-PE) preparations. Figure 1A presents a digital image of the dispersion of all germananes in water for electrochemical studies. Ge-Me appears in dark gray, Ge-Pr in vibrant orange, Ge-PrOH in dark brown-red, and Ge-PE in blood-red color.

The as-prepared germananes are scattered and overlapped in blocks as shown in the images in Figure S2 of the Supporting Information. Figure 1B–F present images obtained using a scanning electron microscope (SEM) for all germananes. A closer view of the blocks reveals the typical layered feature of a 2D material.

We further performed a series of systematic material characterizations in order to understand the properties of the prepared germananes. To start with, the successful exfoliation of CaGe_2 into germananes was confirmed by Raman spectroscopy. The characteristic peak of CaGe_2 , E_g at $\sim 235\text{ cm}^{-1}$, disappeared and a new peak at $\sim 303\text{ cm}^{-1}$ appeared in the spectrum of all prepared germananes, which was identified as the Ge–Ge in-plane E_{2g} vibrational mode (Figure 2A). A very small difference of approximately 3 cm^{-1} in wavenumber was observed among the prepared germananes. The A_{1g} vibrational mode was observed for GaGe_2 ($\sim 211\text{ cm}^{-1}$) and Ge-H ($\sim 231\text{ cm}^{-1}$) as a faint peak, in their respective spectrum. As for other functionalized germananes, the overlapping and low-intensity A_{1g} peak was not clearly visible due to its strong luminescence background. The high-luminescence background also directly resulted in the lower quality of Raman spectra in the range of $100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, especially for Ge-PrOH.

We analyzed the presence of functional groups by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy (Figure 2B). It should be mentioned that the CaGe_2 does not exhibit any characteristic peak in the FTIR region from 400 to 4000 cm^{-1} . Hydrogen-terminated germanane (Ge-H) prepared by the reaction of CaGe_2 with cold concentrated HCl shows two major peaks at 2000 and $\sim 500\text{ cm}^{-1}$, associated with Ge-H vibration. The peak at $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ can be resolved into three components at 574 , 502 , and 475 cm^{-1} , all related to the Ge-H wagging vibrations.^{14,21} The other peaks in the region below 900 cm^{-1} are associated with Ge-H₂ edge termination. Other functionalized germananes were prepared by a two-phase extraction procedure between an organic phase (alkyl halide) with CaGe_2 crystals and water. Methyl (Ge-Me) and propyl (Ge-Pr) germanane present characteristic alkyl vibrations at

~ 2950 , ~ 1400 , and $\sim 800\text{ cm}^{-1}$. The successful connection to the germanane framework is confirmed by the peak at $\sim 570\text{ cm}^{-1}$ as the characteristic of Ge-C vibration. In addition to these peaks, the germanane modified with a three-carbon chain terminated by a hydroxyl group (Ge-PrOH) exhibits two broad peaks at ~ 3300 and 1050 cm^{-1} , which are associated with the OH group vibrations. Finally, the germanane modified with a two-carbon alkyl chain and terminated with a COOMe group (Ge-PE) shows a characteristic peak for ester carbonyl

vibrations at ~ 1730 and $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$. Water intercalation is observed in all germananes, as evident by the two peaks at ~ 3400 and $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$.

Based on the XRD pattern in Figure 2C, all germananes present much broader peaks compared to the crystalline CaGe_2 . This observation suggests that the prepared materials are predominated by an amorphous phase in terms of the number of layers and interlayer distances. All materials can be fitted to a 2H unit cell with two Ge-R (R=alkyl) layers per hexagonal cell with c -spacing. The a -parameter is almost constant for all materials except for Ge-H. Accordingly, the a -parameter evaluated for Ge-H is 3.86 \AA , for Ge-Me 3.94 \AA , and for all Ge-Pr, Ge-PrOH, and Ge-PE 3.89 \AA .

We attribute the variation in a -parameter to the different degrees of functionalization. Ge-H was the only hydrogen-terminated one with no steric repulsion between the hydrogens, supported by density functional theory (DFT) calculations (details to be discussed later). In the case of Ge-Me, with the highest degree of functionalization (more information in the TG-MS and DFT discussion later), some steric repulsion between adjacent methyl groups causes the increase of the Ge–Ge distance and a -parameter. For the remaining functionalized germananes, the functionalization by the alkyl substituents is combined with the remnants of hydrogen termination because of their higher steric demands, resulting in a smaller a -parameter. As a consequence, the a -parameter for Ge-Pr, Ge-PrOH, and Ge-PE is in between that of Ge-Me and Ge-H. It should be noted that the similar a -parameters suggest that the degree of substitution was comparable among all these cases. On the other hand, the c -parameter, *i.e.*, the interlayer distance, varies significantly among the materials. Specifically, the c -parameter for Ge-H is 11.2 \AA (5.6 \AA per layer), Ge-Me 17.0 \AA , Ge-Pr 22.1 \AA , Ge-PrOH 21.0 \AA , and Ge-PE 25.9 \AA . Overall, the computed a - and c -values for Ge-H and Ge-Me are consistent with the values in the literature.^{14,15}

The general composition proposed for the prepared germananes was confirmed by thermogravimetric analysis followed by mass spectroscopy detection of the evolved gases (TG-MS) (Figure 2D) under an inert condition. Ge-H experienced a mass loss of $\sim 2\%$ during the heating from 40 to $250\text{ }^\circ\text{C}$. A similar mass loss was also observed for the other functionalized germananes, suggesting either loss of hydrogen or initial loss of alkyl functionalities from the more reactive centers, *e.g.*, edges or more exfoliated fractions.

An obvious mass loss was observed for all germananes when the temperature was increased beyond $300\text{ }^\circ\text{C}$. Between 325 and $400\text{ }^\circ\text{C}$, Ge-H exhibited an additional mass loss of $\sim 5\%$, attributed to the loss of Cl,¹⁴ as Cl (in total $6\text{--}8\%$ Cl per 100 Ge, evidenced by elemental XPS analysis in Table S1 of the Supporting Information) was removed from Ge in this temperature range.³⁰ For Ge-Me, a major decomposition occurred between 400 and $570\text{ }^\circ\text{C}$, where $\sim 25\%$ mass was released in the form of CH_4 . The higher mass loss of Ge-Me that corresponded to its stoichiometric formula ($\text{Ge}_6(\text{CH}_3)_6$) was attributed to the formation of $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ fragments on the edges of the sheets. Similar behavior of $\sim 15\%$ was reported when the TG analysis of methyl germanane was performed at temperatures up to $500\text{ }^\circ\text{C}$.¹⁵ The results suggested that the composition was very close to $\text{Ge}_6(\text{CH}_3)_6$. Examining the TG curves for all other functionalized germananes, Ge-Pr and Ge-PrOH recorded $\sim 24\%$ and $\sim 17\%$ mass loss, respectively, suggesting the general composition of $\text{Ge}_6\text{H}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$

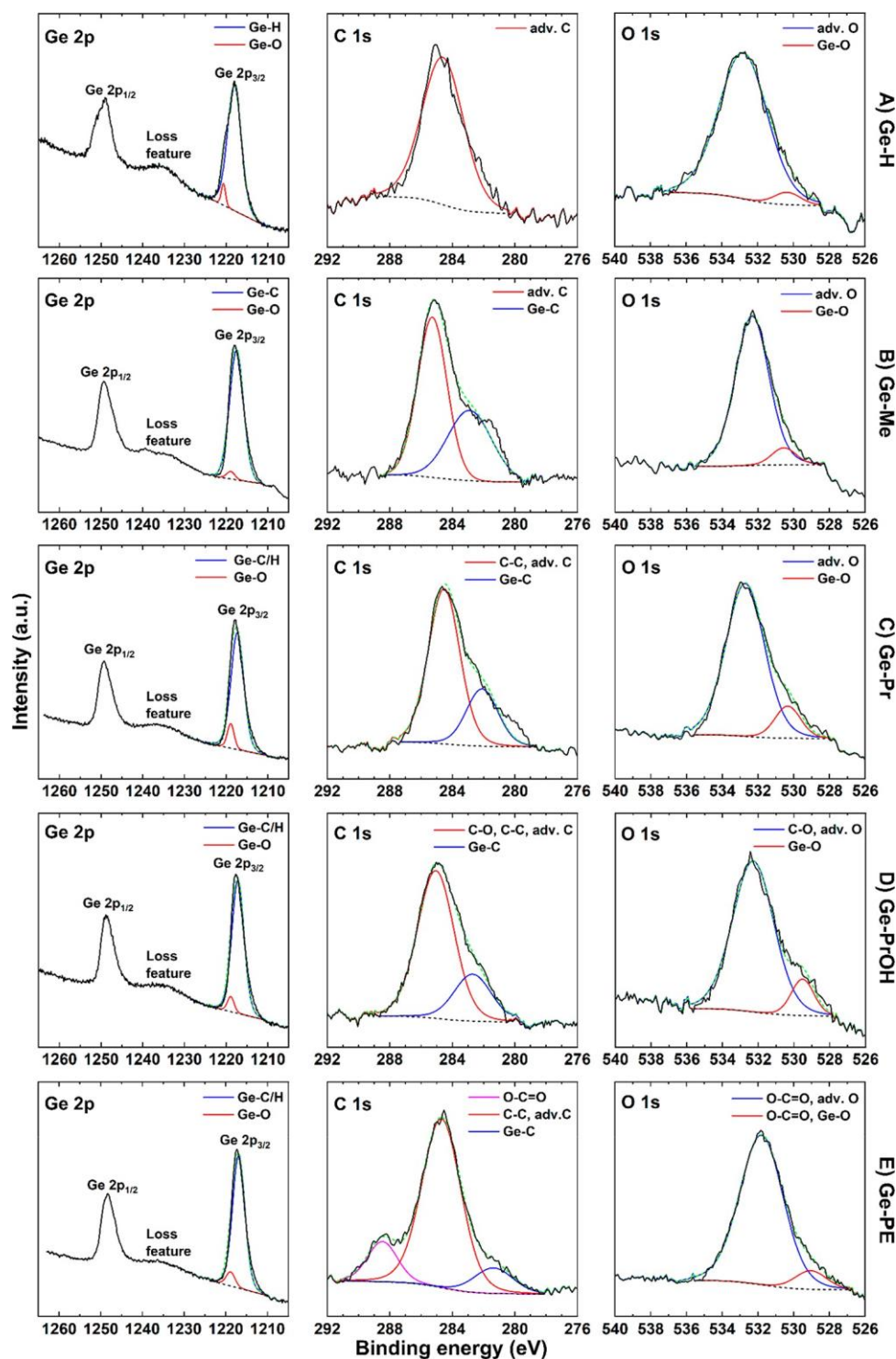


Figure 3. XPS high-resolution Ge 2p, C 1s, and O 1s spectra for all germananes (A) Ge-H, (B) Ge-Me, (C) Ge-Pr, (D) Ge-PrOH, and (E) Ge-PE.

and $\text{Ge}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH})_2$, respectively. Between them, the smaller mass loss of Ge-PrOH was attributed to the partial oxidation of germanium by oxygen from the hydroxyl group. A similar trend was observed for Ge-PE with $\sim 20\%$ mass loss. Altogether, the TG curves are summarized in Figure 2D, and the complete mass spectroscopy data are included in Figure S3 of the Supporting Information as reference. Luminescent properties of all germananes in the solid state were investigated by microscopic photoluminescence (PL)

with a green laser excitation source (2.33 eV, 532 nm) and standard macroscopic PL setup with a Xe lamp as a light source. The spectra were presented in energy scale (eV) and were Jacobian-corrected.³¹ The micro-PL spectra in Figure 2E show that with the irradiation of a very low laser power of 0.5 nW all materials except Ge-H exhibited very high luminescence intensity. The maximum emission was recorded at 1.97 eV (equivalent to 630 nm) for Ge-Me, Ge-PrOH, and Ge-PE and 1.93 eV (640 nm) for Ge-Pr. When the irradiating laser power

was increased to 0.5 μW (Figure 2E), Ge-H showed a weak emission at 1.36 eV (910 nm).

For the macroscopic PL measurement, the optimal excitation energies were determined as a reference for the subsequent measurement of emission spectra in Figure 2F. The maximum excitation energy for both Ge-PrOH and Ge-PE was at 2.23 eV (550 nm) followed by Ge-Me at 2.17 eV (570 nm) and Ge-Pr at \sim 2.05 eV (600 nm). Note that the insignificant emission of unfunctionalized germanane (Ge-H) observed by micro-PL prevailed in macro-PL and, thus, precluded the measurement of its excitation energy. As a result, the intensity of emission in ascending order follows that of Ge-Me at 1.91 eV (650 nm), Ge-Pr at 1.97 eV (630 nm), Ge-PrOH at 1.99 eV (620 nm), and Ge-PE at 2.04 eV (610 nm).

As a final step to confirm the synthesized germananes, the elemental composition and chemical state were investigated by XPS. Above all, it should be mentioned that the materials had shown a substantial surface charging during the measurement, which was countered by charge compensation followed by referencing to the adventitious carbon (284.8 eV). As such, the chemical shift of individual species in high-resolution spectra was rather arbitrary. Hence, instead of a comparison among the different terminations, the analyses serve more as an insight into the structure.^{32,33} The XPS survey spectra for all the germananes are similar, and they are included in Figure S4 of the Supporting Information. The detailed elemental analysis for all germananes is summarized in Table S1 of the Supporting Information. No traces of other impurities are found, except for a small amount of halogen from the alkylating agent for Ge-Me (0.2 at. % of iodine) and Ge-H (3.4 at. % of chlorine). The amount of iodine in Ge-Me is essentially negligible; thus, we evaluate only the high-resolution Cl 2p spectrum for Ge-H in Figure S4B of the Supporting Information. The Cl 2p peak at $E_B \approx 198$ eV can be assigned to Ge-Cl, and its origin is related to the synthesis process.¹⁴

We present the high-resolution Ge 2p, C 1s, and O 1s spectra for all germananes in Figure 3. The high-resolution Ge 2p spectra of all germananes share a similar pattern, where the intense and sharp Ge 2p_{3/2} peak manifests the predominance of Ge-C/H with small modulations depending on the functional groups. The carbon-containing substituents for Ge-Me, Ge-Pr, Ge-PrOH and Ge-PE are confirmed by the presence of a peak with $E_B \approx 282$ eV in the form of a clearly distinguishable shoulder (C 1s spectra, blue line). In addition, for Ge-PE, an additional peak at $E_B \approx 288.5$ eV corresponding to C O is observed (C 1s spectrum, pink line). The signal corresponding to the C–O and C–C groups of the Ge-Pr, Ge-PrOH, and Ge-PE is contaminated by the presence of the adventitious carbon species. The majority of the oxygen species lie at the higher binding energy region and are related to the adventitious contamination of the samples. The presence of a small amount of oxides and/or hydroxides (labeled as Ge-O) is deduced based on the shoulder peak at $E_B \approx 529$ eV,³⁴ which is clearly visible especially for Ge-PrOH and Ge-PE (O 1s spectra, red line).

Photoelectrochemistry of Germananes.

The in-depth material characterizations evidence the successful synthesis of all germananes and provide a fundamental understanding of their physical properties. Prior to the photo-electrocatalytic investigation, we evaluated the surface charge transfer kinetics of all germananes by evaluating the heterogeneous electron transfer (HET) properties. Figure 4A depicts the cyclic voltammograms (CVs) of a blank and all germanane-modified

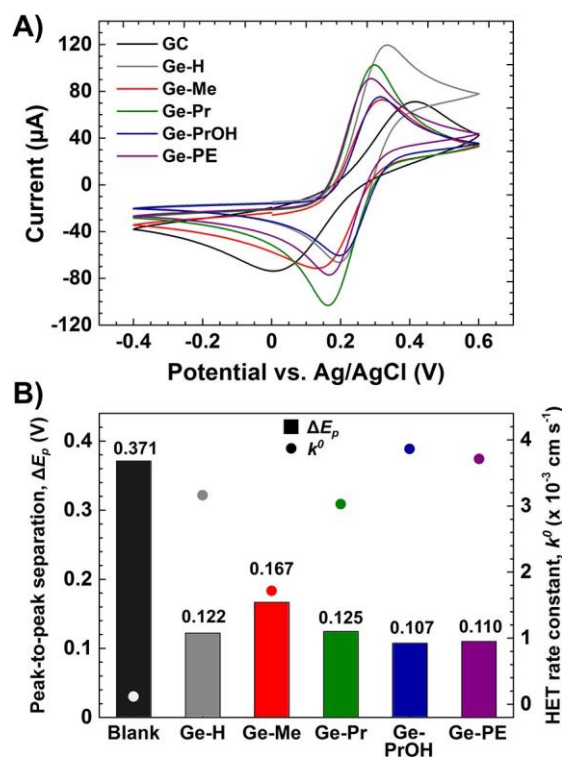


Figure 4. (A) Cyclic voltammograms of a blank glassy carbon electrode and all germananes (Ge-H, Ge-Me, Ge-Pr, Ge-PrOH, and Ge-PE) in 10 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ with 0.1 M KCl as a supporting electrolyte recorded with scan rate of 100 mV s^{-1} . (B) Peak-to-peak separation values, ΔE_p , extracted from the corresponding cyclic voltammograms in (A) and the calculated k^0 HET rate constants.

glassy carbon (GC) electrodes recorded within the potential range of -0.4 to $+0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ with a scan rate of 100 mV s^{-1} in 10 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ with 0.1 M KCl as a supporting electrolyte. Taking the blank GC as reference, for all germananes, the shift of anodic and cathodic peaks toward each other leads to a significantly decreased peak-to-peak separation, ΔE_p . Specifically, ΔE_p of GC is \sim 370 mV, whereas ΔE_p of all germananes is between \sim 110 and 170 mV. This allows us to employ the well-established Nicholson's method based on the ΔE_p from CVs to evaluate the HET rate constants, k^0 .³⁵ As a result, the calculated k^0 of GC is $0.11 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and the k^0 of all germananes is significantly higher than the GC, between \sim 1.7 and $3.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ as summarized in Figure 4B. The higher k^0 implies that all germananes possess reasonably faster charge transfer kinetics than the GC, which is favorable for subsequent electrochemical studies.

We subsequently assessed the electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) of all germananes. Figure 5A presents the linear sweep voltammetry (LSV) curves for HER in an acidic medium. Considering the typical overpotential comparison point for HER at the current density, -10 mA cm^{-2} , Ge-H shows the lowest electrocatalytic performance, reflected by its highest overpotential of \sim 982 mV among all germananes. Except Ge-PE (possesses a similar overpotential of \sim 972 mV), all other germananes have demonstrated improved performance with lower overpotentials. The overpotentials in descending sequence are as follows: Ge-Me (\sim 879 mV), Ge-Pr (\sim 859 mV), and Ge-PrOH (\sim 812 mV).

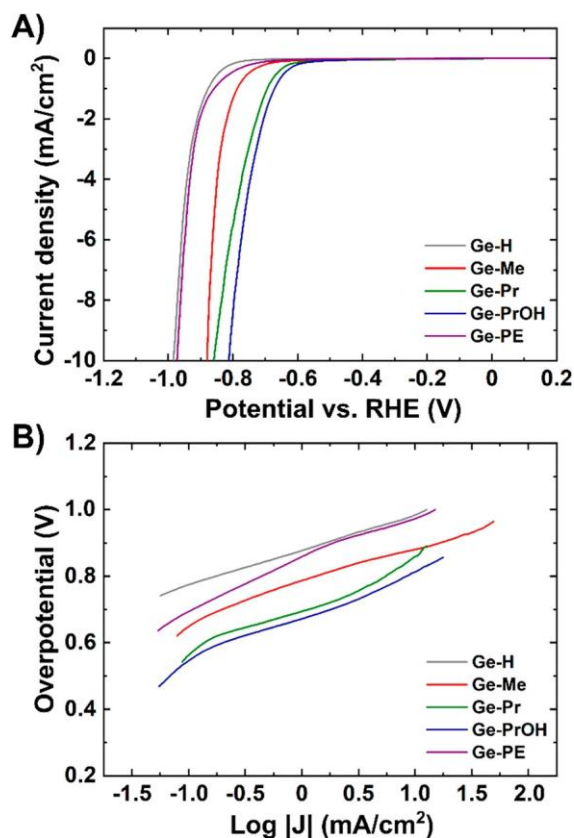


Figure 5. Electrocatalytic hydrogen evolution activity of all germananes, Ge-H, Ge-PE, Ge-Me, Ge-Pr, and Ge-PrOH. (A) Linear sweep voltammograms in 0.5 M H₂SO₄ with a scan rate of 2 mV s⁻¹. (B) Tafel plot derived from the LSV curves in (A).

Besides the overpotentials, Tafel analysis as another common indicator for HER was performed to observe the electrochemical kinetics of germananes. The Tafel slope relates the overpotential and current density in a logarithmic function, which deduces the possible rate-limiting steps involved in HER.³⁶ The Tafel slopes in Figure 5B were determined from the linear portion of the polarization curves in Figure 5A. The slopes of all germananes in ascending order are as follows: Ge-H and Ge-Me (both ~106 mV dec⁻¹), Ge-Pr (~113 mV dec⁻¹), Ge-PrOH (~120 mV dec⁻¹), and Ge-PE (~149 mV dec⁻¹). The Tafel slopes of all germananes in the range of 100 to 150 mV dec⁻¹ circle around the value of ~120 mV dec⁻¹. Accordingly, the reaction is predominated by electrochemical adsorption *via* the Volmer process followed by electrochemical desorption *via* the Heyrovsky process.³⁶

We evaluated the optical band gap of all germananes by combining the Tauc plot with the Kubelka–Munk function based on the absorbance measurement included in Figure S5 of the Supporting Information. Figure 6A presents the optical band gaps determined using direct allowed transition for germananes,^{14,20} where Ge-H presented the smallest band gap of 1.66 eV, followed by Ge-Me with 1.76 eV. These values are close to the experimentally determined values in the literature.^{14,15} Organic functionalization has further broadened the band gap, specifically, 1.84, 1.88, and 1.90 eV for Ge-PrOH, Ge-PE, and Ge-Pr, respectively.

We proceeded to investigate the photoelectrocatalytic water oxidation ability of all germananes. Figure 6B shows the CVs for all germananes starting in the anodic direction, as indicated

by the arrows, under dark and irradiation of a light source with a 660 nm wavelength in a basic medium. All germananes have demonstrated higher photocurrent density (solid lines) than the dark current density (dotted lines) but in different magnitude. The general trend in the anodic region shows that the current density increases with the increase of potential. The applied potential facilitates the charge transport for both conditions as well as the separation of photogenerated electrons and holes under the irradiation condition.³⁷ For the dark current densities, gradual saturation is observed at the higher potential regions, portraying a limitation by the external applied potential. Nevertheless, the photocurrent densities continue to increase, especially for Ge-H, which implies an efficient charge separation process. By comparing at 1.23 V_{RHE}, marked as a faint line in Figure 6B, the other functionalized germananes are between 0.2 and 0.35 mA cm⁻², whereas Ge-H shows an eminent photocurrent density of ~1.8 mA cm⁻². In addition, Ge-H possesses a lower onset potential. For all other germananes, a distinguishable current density between dark and irradiation is observed at an applied potential larger than ~0.6 V_{RHE}, whereas a noticeable difference is detected at ~0.4 V_{RHE} for Ge-H. Overall, Ge-H is the most promising photoelectrocatalyst for the water oxidation reaction.

The CVs in Figure 6B certainly provide a wealth of photoelectrochemical behavior, yet it is equally interesting to observe the immediate photoresponse of all germananes. Taking 1.23 V_{RHE} as a common comparison point for water oxidation by a photoelectrochemical catalyst, we applied a constant potential for chronoamperometric measurement with continuous switching between on and off of the irradiation light source. All germananes presented immediate, consistent, and repeatable responses over five identical cycles, as shown in Figure 6C. In a similar behavior with the CVs recorded in Figure 6B, Ge-Pr and Ge-H have registered the lowest and highest photocurrent densities, respectively. We continued the chronoamperometry measurement with the variation of applied potential and irradiation wavelength. All germananes exhibited a similar behavior. Using Ge-H with the most promising photocurrent density in Figure 6C as an example, the photocurrent density increases with the increase of applied potential in Figure 6D, as expected. Figure 6E illustrates the photoactivity by the irradiation from different wavelength light sources from 365 to 660 nm. Ge-H is less active in the UV spectral region, as evidenced by the lower photoresponse among all wavelengths. In general, the photoactivity in the visible spectral region is more crucial for the efficient utilization of the solar energy. The photoresponse from the blue to the orange wavelength region is marginally different, and the slightly higher activity is attained in the red wavelength region. The high activity over the entire visible spectral region is associated with the strong light absorption of Ge-H, as shown in the absorbance spectrum in Figure S5 of the Supporting Information, which was also separately observed by Liu *et al.*¹⁸ and Giousis *et al.*²⁰ It should be noted that the trace amount of Ge-Cl and Ge-O within Ge-H, evidenced by XPS measurement, does not significantly contribute to the photoelectrocatalytic activity, which will be discussed along with the DFT calculations.

Density Functional Theory Calculations of Germananes. Because several material characterizations point to the incomplete surface ligand termination, we performed calculations by DFT to gain further insight into the characteristics of the functionalized germananes. This approach is particularly

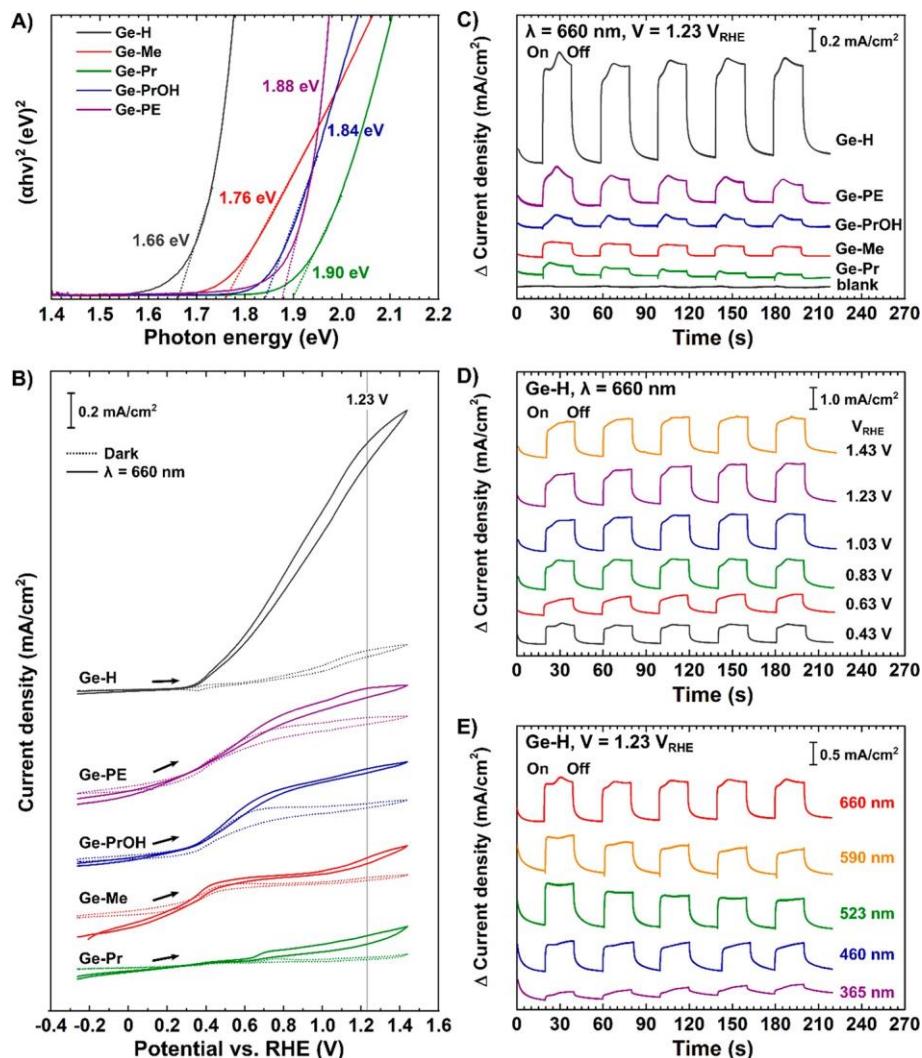


Figure 6. (A) Tauc plot of the Kubelka–Munk function optical band gap evaluation based on direct allowed transition of germananes for Ge-H, Ge-PE, Ge-PrOH, Ge-Me, and Ge-Pr. (B) Photoelectrocatalytic water oxidation by all germananes. Cyclic voltammetry measurement with a scan rate of 10 mV s^{-1} in 1 M NaOH without and with irradiation ($\lambda = 660 \text{ nm}$). The scan direction is indicated by the arrows. Chronoamperometry measurement for photoresponses with continuous light on/off (marked on the first response curve for each figure). (C) All germananes with an irradiation of $\lambda = 660 \text{ nm}$ and applied potential of $1.23 \text{ V}_{\text{RHE}}$. (D) Ge-H with varied applied potentials of $0.43\text{--}1.43 \text{ V}_{\text{RHE}}$ and constant irradiation $\lambda = 660 \text{ nm}$. (E) Ge-H with varied irradiations of $\lambda = 365, 460, 523, 590,$ and 660 nm and constant applied potential of $1.23 \text{ V}_{\text{RHE}}$.

Table 1. Formation Energy (eV) of the 2×2 Germanane Sheet (Eight Ge atoms and Eight H Atoms) Functionalized by Replacing One (or Two) H Atoms by Single (or Double) Functional Moiety/ies (See Figure 7)^a

Ge-Me	Ge-Pr	Ge-PrOH	Ge-PE
functional group	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
single functional group	0.32	0.25	0.45
two functional groups	0.28 (0.26)	0.21	0.35

^aThe functionalization by two functional groups was calculated in several possible arrangements, and the formation energy of the most favorable structure is listed. The formation energy of germanane fully functionalized by methane is given in parentheses.

viable because the covalent terminations on the Ge atom are thermodynamically favored.¹⁷ The germanane itself exhibits a buckled structure with anisotropic corrugation. The bond length of Ge–Ge and Ge–H is $2.45\text{--}2.47$ and 1.56 \AA , respectively, consistent with previous studies.^{38–40} The Ge–C bond length is 1.99 \AA for all of the considered functional groups. The calculations show that the fully functionalized germanane is unlikely to take place due to steric limitations, except for methyl group functionalization (Ge-Me). For the

other fully functionalized germananes, the atoms of functional groups are too close to each other, resulting in excessively strong relaxation of atoms and unfavorable total energy. Thus, we replaced only part of the hydrogens in the Ge-H structure with functional groups.

Table 1 summarizes the formation energies of the functionalized 2×2 germanane sheet (eight Ge atoms). It should be mentioned that the germananes functionalized by two organic groups were computed in all possible nonequivalent positions

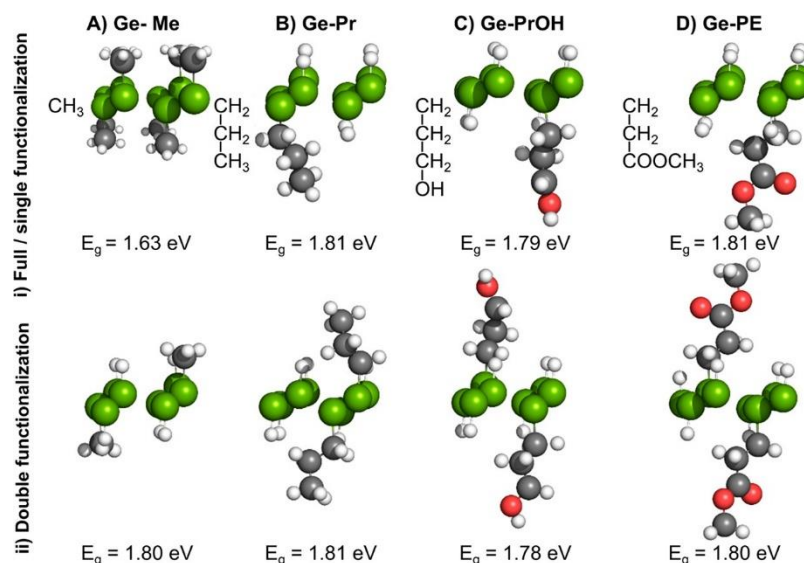


Figure 7. Structures of the functionalized germananes and the electronic band gap calculated using the HSE06 functional. Germanane (A) (i) fully functionalized and (ii) functionalized by two methane (Ge-Me), (B) functionalized by single and double propane (Ge-Pr), (C) functionalized by single and double propanol (Ge-PrOH), and (D) functionalized by single and double methyl-propionate (Ge-PE) groups. Configurations of double-functionalized germanane represent the most favorable arrangement of a given group. Atom color scheme: Ge (green), C (gray), H (white), and O (red).

of functional groups, and only the formation energy of the most favorable arrangement is listed. The formation energies of the more densely functionalized germanane (two functional groups) are slightly lower than the energies of a single group functionalization. This fact suggests that the germanane functionalization by organic groups is favorable until the steric limitation is reached. This is corroborated by the formation energy of germanane functionalized by a methyl group (Ge-Me), which decreases with the increase of the number of functionalization groups on Ge-H, and the full functionalization by CH_3 results in the lowest formation energy (0.26 eV). The slightly positive formation energies imply that the functionalized germanane is thermodynamically less stable than its constituent species, but the formation energy depends on the choice of the reference states; if the “yl” form of the functional group (*i.e.*, CH_3 instead of $\text{CH}_4\text{-H}$) is used as the reference state, then the formation energies will turn negative. Altogether, both computed findings and experimental characterizations (Figure 2) concretely validate the different degrees of functionalization. Complete or uniform functionalization is constrained by the steric crowding effect, which can be overcome only by smaller ligands such as the $-\text{CH}_3$ group. The remaining larger ligands experienced partial functionalization with partial $-\text{H}$ termination. This observation is in agreement with earlier studies of the functionalization of germanane and Ge(111) surfaces.^{16,41} The calculation of the electronic structure revealed that the key optical properties of single-layer germananes were only slightly altered by the functionalization. The electronic band gap remained as a direct gap, located at the gamma point of the first Brillouin zone. No midgap states emerged upon functionalization. In most cases, the presence of photoluminescence is closely associated with a direct band gap. However, the calculation that leads to a direct band gap and the weak photoluminescence of Ge-H (Figure 2E and F) in this work perfectly agrees with Bianco and co-workers based on the deduction of the presence of nonradiative defect states or impurities.¹⁴ Figure 7 presents the structure of all

functionalized germananes and their respective electronic band gap calculated using the HSE06 functional.⁴² The band gap was close to 1.8 eV for the majority of the functionalized germananes except for the fully functionalized Ge-Me, in which the band gap was reduced by ~ 0.2 eV. The calculated band gap of 1.63 eV for Ge-Me corresponded well to the optical band gap of ~ 1.7 eV for GeCH_3 experimentally determined in earlier studies.^{15,19} It should be noted that the spin-orbit coupling was omitted in our calculation. The spin-orbit interaction splits the conduction band by 0.2 eV and, hence, lowers the electronic band gap.¹⁴ Moreover, we observe that the calculated band gap is very sensitive to the lattice parameter of Ge-H, which in turn is strongly dependent on the structural relaxation induced by the functionalization. This factor accounts for the minor deviation in the experimental values of the band gap, influenced by the different synthesis methods of Ge-H and Ge-Me, and the resulting number of stacked layers.^{14,20} Overall, the band gaps of germananes in this work lie between 1.6 and 1.9 eV, which manifests the photoactivities in Figure 6, especially for the longer wave-lengths within the visible spectral region. Besides manipulating the band gaps, functionalization can inject additional charge carriers into the samples, as evidenced by the calculated Mulliken charge differences between the germanium sheet and functionalized organic molecules.⁴³ The Ge-C bonds are positively charged, while the neighboring Ge atoms in the nanosheet are negatively charged.

To shed light on the role of Cl and O impurities identified by XPS analysis toward the photoelectrochemical activity of Ge-H, additional DFT calculations were performed for Ge-H containing an impurity atom. Details of the calculation of the Cl impurity in different configurations (Figure S6) along with the discussion are appended in the Supporting Information. Overall, the presence of trace Cl and O shifted the band gap of Ge-H very slightly (by 0.02 to 0.06 eV), which corroborates the negligible influence of impurities on the photoactivities shown in Figure 6.

CONCLUSION

In brief, we prepared a series of 2D germananes functionalized with alkyl and ester groups, namely, germanane (hydrogen termination), methylgermanane, propylgermanane, hydroxypropylgermanane, and 2-(methoxycarbonyl)ethylgermanane. We studied the properties of germananes and confirmed the successful functionalization with different alkyl groups *via* an extensive set of material characterizations including structural, morphological, optical, and electrochemical properties. We further employed density functional theory calculations to model the structures and compute the formation energies and electronic band gaps of the functionalized germananes, as well as the possible influence of Cl and O impurities toward the photoelectrocatalytic activity. Experimental observation and theoretical calculations confirmed that complete functionalization was achieved only for $-\text{CH}_3$ groups of methylgermanane. For the other organic groups ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), the most favorable structure was two-group functionalization. For electrocatalytic HER, the performance of the germananes was influenced by the functionalized groups, where the lowest HER overpotential was attained by $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ termination. For photoelectrochemical water oxidation, all germananes demonstrated considerable response, and the highest photoactivity was achieved by $-\text{H}$ termination. All germananes presented a fast and consistent photoresponse over the entire ultraviolet and visible spectral region, but favored the longer wavelength regions. This work shows that organic functionalization is a good prospect for tuning distinct optical and electronic properties of 2D layered materials such as monoelemental Xenes and MXenes for applications beyond photoelectrochemistry.

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis of 2D Ge-Based Materials. *Calcium Germanide, CaGe_2 .* CaGe_2 was prepared according to previously published procedures.²⁹ Germanium (2.0 equiv, purity 99.999%) and calcium (1.2 equiv, purity 99.9%) were placed in a quartz glass ampule with an Al_2O_3 liner and sealed under high vacuum (1×10^{-3} Pa). The reaction mixture was heated at 1050°C for 3 h and then cooled to room temperature by using a cooling rate of $0.5^\circ\text{C min}^{-1}$. The formed CaGe_2 crystals were mechanically separated from the ampule and stored in an argon-filled glovebox.

Germanane (Ge_6H_6). CaGe_2 crystals (0.50 g) were added into cold aqueous 35% HCl (50 mL). The mixture was gently stirred at -40°C for 10 days. The solid was collected by filtration and washed with ice-cold 1 M HCl (2×50 mL) and water (5×100 mL). The process yielded solid Ge_6H_6 (0.39 g) in the form of dark brown-gray plates, which were dried *in vacuo* and stored in an argon atmosphere.¹⁴

General Procedure for Alkyl Germananes. Alkylating agent (~ 5 mL) was added to the sintered glass funnel, which was immersed into the water in such a way that the levels of liquid and water were the same. CaGe_2 (300 mg) was added to the alkylating agent layer, and the mixture was left undisturbed in a dark argon atmosphere at room temperature for at least 7 days. The solid was collected by filtration and washed with acetone (2×50 mL), 1 M HCl (2×50 mL), water (5×100 mL), and ethanol or acetone (2×50 mL). The solid was obtained in the form of brown plates or powder, dried *in vacuo*, and stored in an argon atmosphere. The general procedure was used to prepare the other germanene variants by varying the alkylating agent. The alkylating agents for methylgermanane (Ge-Me),¹⁵ propylgermanane (Ge-Pr), hydroxypropylgermanane (Ge-PrOH), and 2-(methoxycarbonyl)ethylgermanane (Ge-PE) are methyl iodide, propyl bromide, 3-bromopropan-1-ol, and methyl 3-bromopropionate, respectively. Details of all materials characterizations are given in the Supporting Information.

Preparation for Photo- and Electrochemical Measurements. The as-synthesized materials were dispersed in ultrapure water at 2.5 mg mL^{-1} followed by 1 h of ultrasonication to prepare the individual suspensions. Prior to drop-casting onto bare GC or screen-printed carbon (SPC, part number SE 101, CH Instruments Inc.) electrodes, the suspensions were subjected to 10 min of ultrasonication again to ensure dispersion. The GC electrodes were repeatedly polished to a mirror-finish surface with a $0.05 \mu\text{m}$ alumina particle slurry on a polishing pad and rinsed with ultrapure water, whereas the SPC electrodes were used as received. An aliquot of $10 \mu\text{L}$ was drop-cast on GC or SPC electrodes and dried under ambient air.

Photo- and Electrochemical Measurements. All voltammetric and amperometric measurements were performed by a potentiostat (PGSTAT 204, Metrohm Autolab, The Netherlands) connected to a computer operated by NOVA software version 2.1. A three-electrode configuration was used for all electrochemical studies, with a GC or SPC electrode, platinum wire, and Ag/AgCl (1 M KCl) as the working, counter, and reference electrode, respectively. The potential with reference to Ag/AgCl ($V_{\text{Ag/AgCl}}$) was converted to the potential with reference to a reversible hydrogen electrode (RHE, V_{RHE}) by calculation.

For the investigation of HET, CV was conducted in 10 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ with 0.1 M KCl as supporting electrolyte in the potential range of -0.6 to $+0.4 V_{\text{Ag/AgCl}}$ at a scan rate of 100 mV s^{-1} . For electrocatalytic activity, LSV measurement was performed in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at a scan rate of 2 mV s^{-1} to investigate the HER. For photocatalytic activities that involved irradiation, the measurements were conducted on SPC electrodes for direct irradiation. For photo-oxidation of water, CV measurement was carried out in 1 M NaOH in the potential range of -0.5 to $+1.2 V_{\text{Ag/AgCl}}$ with a scan rate of 10 mV s^{-1} . Chronoamperometry was carried out in the same electrolyte by varying the constant potentials from $+0.2$ to $+1.2 V_{\text{Ag/AgCl}}$ and irradiation wavelengths from 365 to 660 nm, with the irradiation source switched on/off at constant intervals. A customized setup with a light-emitting diode (LED, LZ4-44UV00, LZ4-40B208, LZ4-40G108, LZ4-40A108, LZ4-40R208, LedEngin Inc.) of different wavelengths was used, centered at 365, 460, 523, 590, and 660 nm, as the irradiation source.

Density Functional Theory Calculations. DFT calculations were performed using the projector-augmented wave (PAW) method in the Vienna *ab Initio* Simulation Package (VASP).^{44,45} The cutoff energy for the plane-wave expansion was set to 250 eV owing to the soft PAW potentials available for Ge and H. The optimized van der Waals functional (optB86b-vdW)⁴⁶ was used for the calculations of both structure and formation energies. The formation energies of functionalized Ge-H were used to gauge the thermodynamics of the substitution of hydrogen by a functional group in its most stable form; that is, the energy of methyl group was calculated as the total energy difference of the methane molecule and hydrogen, $E_{\text{CH}_4} - 1/2E_{\text{H}_2}$. Thus, the formation energy was calculated as

$$E_{\text{form}} = E_{\text{funct}} - E_{\text{GeH}} - nE_{\text{molecule}} + n\mu_{\text{H}}$$

where E_{funct} is the total energy of the functionalized germanane, E_{GeH} is the total energy of (unfunctionalized) germanane (Ge-H), E_{molecule} is the total energy of a given molecule (functional group) calculated according to the description above, μ_{H} is the chemical potential of hydrogen, and n is the number of attached functional groups and substituted hydrogen atoms. The chemical potential of hydrogen is calculated as half of the total energy of molecular hydrogen in the gas phase.

In addition, the formation energies of Cl atom binding to Ge-H were calculated in two different configurations shown in Figure S6 of the Supporting Information to estimate the respective thermodynamic stability.

For adsorbed Cl,

$$(1) E_{\text{form}} = E_{\text{GeH/Cl}} - (E_{\text{GeH}} + \mu_{\text{Cl}})$$

For substituted Cl

$$E_{\text{form}} = E_{\text{GeH/Cl}} - (E_{\text{GeH}} + \mu_{\text{Cl}} - 1/2 E_{\text{H}_2})$$

where μ_{Cl} represents the chemical potential of Cl, and $\mu_{\text{Cl}} = E_{\text{H/Cl}} - 1/2 E_{\text{H}_2}$ is taken as the reference state.

The single layer of Ge-H was modeled by a 2×2 supercell (8 Ge and 8 H atoms) in connection with $5 \times 5 \times 1$ k -point sampling. The layers were separated by at least 10 Å of vacuum. The lattice parameter was fixed at a value of $a = 4.05$ Å to gauge the intrinsic effect of functionalization. For the calculations of the electronic structure (band gap), the range-separated screened hybrid functional HSE06⁴² was utilized, as the standard DFT functionals based on local density or generalized gradient approximation are well known to severely underestimate the band gaps of semiconductors and insulators.^{47,48} The screened hybrid functional HSE06⁴² contains a fraction of exact Hartree–Fock exchange, which mitigates self-interaction error of standard DFT functionals and, hence, significantly improves the calculated band gaps for most systems,⁴⁹ including monoelemental 2D materials such as phosphorene and functionalized phosphorene.^{50,51} The charge transfer was estimated by calculating the Mulliken charges on the germanane sheet and the attached organic molecules.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.1c02327>.

Experimental description for material characterizations; Raman spectrum, XRD pattern and XPS survey spectrum for CaGe_2 (Figure S1); for all germananes, additional SEM images (Figure S2), mass spectroscopy analysis of the evolved gases (Figure S3), XPS survey spectra and Cl 2p spectrum for Ge-H (Figure S4), elemental analysis from XPS measurement (Table 1), absorbance spectra (Figure S5); Ge-H with the relaxed geometries of Cl and O impurities in different configurations for DFT calculation (Figure S6) and discussion (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Martin Pumera – Future Energy and Innovation Laboratory, Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, 61200 Brno, Czech Republic; Center for Advanced Functional Nanorobots, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Chemistry and Technology Prague, Prague 16628, Czech Republic; 3D Printing & Innovation Hub, Department of Food Technology, Mendel University in Brno, 61300 Brno, Czech Republic; Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, South Korea; Department of Medical Research, China Medical University Hospital, China Medical University, Taichung 40402, Taiwan; orcid.org/0000-0001-5846-2951

Authors:

Siowwoon Ng – Future Energy and Innovation Laboratory, Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, 61200 Brno, Czech Republic; orcid.org/0000-0003-2176-6710

Jiri Sturala – Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Chemistry and Technology Prague, Prague 16628, Czech Republic

Jan Vyskocil – Center for Advanced Functional Nanorobots, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical

Technology, University of Chemistry and Technology Prague, Prague 16628, Czech Republic; orcid.org/0000-0002-1636-674X

Petr Lazar – Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University Olomouc, 77146 Olomouc, Czech Republic; orcid.org/0000-0002-7312-3656

Jana Martincova – Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 77146 Olomouc, Czech Republic

Jan Plutnar – Center for Advanced Functional Nanorobots, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Chemistry and Technology Prague, Prague 16628, Czech Republic

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.1c02327>

Author Contributions

S.N. carried out the SEM and photo- and electrochemical measurements. J.S. synthesized the materials and conducted the Raman, FTIR, XRD, TG-MS, micro-PL, and fluorescence measurements. J.V. assisted in the photoelectrochemical measurement. P.L. and J.M. performed the DFT calculations. J.P. conducted the XPS measurement. M.P. and J.S. designed and supervised the work. The manuscript was written through contributions from all authors.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful for the financial support by the Grant Agency of the Czech Republic (GACR). M.P. acknowledges GACR EXPRO: 19-26896X, and J.S. acknowledges GACR: 19-17593Y. P.L. gratefully acknowledges financial support from the Operational Programme Research, Development and Education European Regional Development Fund via the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (MEYS CR, grant no. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000754). J.M. acknowledges the support of Internal Student Grant Agency of the Palacký University in Olomouc, Czech Republic (IGA_PrF_2020_022). CzechNanoLab project LM2018110 funded by MEYS CR is acknowledged for part of the materials characterizations at CEITEC Nano Research Infrastructure.

REFERENCES

- (2) Hu, S.; Zhu, M. Ultrathin Two-Dimensional Semiconductors for Photocatalysis in Energy and Environment Applications. *ChemCatCh-em* 2019, *11*, 6147–6165.
- (3) Nguyen, V.; Nguyen, T. P.; Le, T.; Vo, D. N.; Nguyen, D. L. T.; Trinh, Q. T.; Kim, I. T.; Le, Q. V. Recent Advances in Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides as Photoelectrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2020, *95*, 2597–2607.
- (4) Chia, X.; Pumera, M. Characteristics and Performance of Two-Dimensional Materials for Electrocatalysis. *Nat. Catal.* 2018, *1*, 909–921.

- (5) Liu, X.; Zhang, S.; Guo, S.; Cai, B.; Yang, S. A.; Shan, F.; Pumera, M.; Zeng, H. Advances of 2D Bismuth in Energy Sciences. *Chem. Soc. Rev.* 2020, 49, 263–285.
- (6) Bhimanapati, G. R.; Lin, Z.; Meunier, V.; Jung, Y.; Cha, J.; Das, S.; Xiao, D.; Son, Y.; Strano, M. S.; Cooper, V. R.; Liang, L.; Louie, S.
- (7) G.; Ringe, E.; Zhou, W.; Kim, S. S.; Naik, R. R.; Sumpter, B. G.; Terrones, H.; Xia, F.; Wang, Y.; et al. Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene. *ACS Nano* 2015, 9, 11509–11539.
- (8) Liu, N.; Bo, G.; Liu, Y.; Xu, X.; Du, Y.; Dou, S. X. Recent Progress on Germanene and Functionalized Germanene: Preparation, Characterizations, Applications, and Challenges. *Small* 2019, 15, 1805147.
- (9) Acun, A.; Zhang, L.; Bampoulis, P.; Farmanbar, M.; van Houselt, A.; Rudenko, A. N.; Lingenfelder, M.; Brocks, G.; Poelsema, B.; Katsnelson, M. I.; Zandvliet, H. J. W. Germanene: The Germanium Analogue of Graphene. *J. Phys.: Condens. Matter* 2015, 27, 443002.
- (10) Hartman, T.; Šturala, J.; Luxa, J.; Sofer, Z. Chemistry of Germanene: Surface Modification of Germanene Using Alkyl Halides. *ACS Nano* 2020, 14, 7319–7327.
- (11) Zhang, Y.; Rubio, A.; Lay, G. Le. Emergent Elemental Two-Dimensional Materials beyond Graphene. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017, 50, 053004.
- (12) Nijamudheen, A.; Bhattacharjee, R.; Choudhury, S.; Datta, A.
- (13) Electronic and Chemical Properties of Germanene: The Crucial Role of Buckling. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 3802–3809.
- (14) Li, L.; Lu, S.; Pan, J.; Qin, Z.; Wang, Y.; Wang, Y.; Cao, G.; Du, S.; Gao, H.-J. Buckled Germanene Formation on Pt(111). *Adv. Mater.* 2014, 26, 4820–4824.
- (15) Dávila, M. E.; Xian, L.; Cahangirov, S.; Rubio, A.; Le Lay, G. Germanene: A Novel Two-Dimensional Germanium Allotrope Akin to Graphene and Silicene. *New J. Phys.* 2014, 16, 095002.
- (16) Vogg, G.; Brandt, M. S.; Stutzmann, M. Polygermyne A Prototype System for Layered Germanium Polymers. *Adv. Mater.* 2000, 12, 1278–1281.
- (17) Bianco, E.; Butler, S.; Jiang, S.; Restrepo, O. D.; Windl, W.; Goldberger, J. E. Stability and Exfoliation of Germanene: A Germanium Graphene Analogue. *ACS Nano* 2013, 7, 4414–4421.
- (18) Jiang, S.; Butler, S.; Bianco, E.; Restrepo, O. D.; Windl, W.; Goldberger, J. E. Improving the Stability and Optical Properties of Germanene via One-Step Covalent Methyl-Termination. *Nat. Commun.* 2014, 5, 1–6.
- (19) Jiang, S.; Krymowski, K.; Asel, T.; Arguilla, M. Q.; Cultrara, N.; D.; Yanchenko, E.; Yang, X.; Brillson, L. J.; Windl, W.; Goldberger, J.
- (20) E. Tailoring the Electronic Structure of Covalently Functionalized Germanene via the Interplay of Ligand Strain and Electronegativity. *Chem. Mater.* 2016, 28, 8071–8077.
- (21) Jiang, S.; Arguilla, M. Q.; Cultrara, N. D.; Goldberger, J. E. Improved Topotactic Reactions for Maximizing Organic Coverage of Methyl Germanene. *Chem. Mater.* 2016, 28, 4735–4740.
- (22) Liu, Z.; Lou, Z.; Li, Z.; Wang, G.; Wang, Z.; Liu, Y.; Huang, B.; Xia, S.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y. GeH: A Novel Material as a Visible-Light Driven Photocatalyst for Hydrogen Evolution. *Chem. Commun.* 2014, 50, 11046–11048.
- (23) Liu, Z.; Wang, Z.; Sun, Q.; Dai, Y.; Huang, B. Methyl-Terminated Germanene GeCH₃ Synthesized by Solvothermal Method with Improved Photocatalytic Properties. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 467–468, 881–888.
- (24) Giousis, T.; Potsi, G.; Kouloumpis, A.; Spyrou, K.; Georgantas, Y.; Chalmpes, N.; Dimos, K.; Antoniou, M. K.; Papavassiliou, G.; Bourlinos, A. B.; Kim, H. J.; Wadi, V. K. S.; Alhassan, S.; Ahmadi, M.
- (25) Kooi, B. J.; Blake, G.; Balazs, D. M.; Loi, M. A.; Gournis, D.; Rudolf, P. Synthesis of 2D Germanene (GeH): A New, Fast, and Facile Approach. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2021, 60, 360–365.
- (26) Hartman, T.; Šturala, J.; Plutnar, J.; Sofer, Z. Alkali Metal Arenides as a Universal Synthetic Tool for Layered 2D Germanene Modification. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019, 58,

16517–16522.

(44) Sturala, J.; Luxa, J.; Matejková, S.; Plutnar, J.; Hartman, T.; Pumera, M.; Sofer, Z. Exfoliation of Calcium Germanide by Alkyl Halides. *Chem. Mater.* 2019, 31, 10126–10134.

(45) Maric, T.; Beladi-Mousavi, S. M.; Khezri, B.; Sturala, J.; Nasir,

(46) M. Z. M.; Webster, R. D.; Sofer, Z.; Pumera, M. Functional 2D Germanene Fluorescent Coating of Microrobots for Micromachines Multiplexing. *Small* 2020, 16, 1902365.

(47) Fojtů, M.; Balvan, J.; Raudenská, M.; Vicár, T.; Sturala, J.; Sofer,

(48) Z.; Luxa, J.; Plutnar, J.; Masariík, M.; Pumera, M. 2D Germanene Derivative as a Vector for Overcoming Doxorubicin Resistance in Cancer Cells. *Appl. Mater. Today* 2020, 20, 100697.

(49) Rosli, N. F.; Rohaizad, N.; Sturala, J.; Fisher, A. C.; Webster, R. D.; Pumera, M. Siloxene, Germanene, and Methylgermanene: Functionalized 2D Materials of Group 14 for Electrochemical Applications. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 1910186.

(50) Serino, A. C.; Ko, J. S.; Yeung, M. T.; Schwartz, J. J.; Kang, C. B.; Tolbert, S. H.; Kaner, R. B.; Dunn, B. S.; Weiss, P. S. Lithium-Ion Insertion Properties of Solution-Exfoliated Germanene. *ACS Nano* 2017, 11, 7995–8001.

(51) Livache, C.; Ryan, B. J.; Ramesh, U.; Steinmetz, V.; Gréboval,

(52) C.; Chu, A.; Brule, T.; Ithurria, S.; Prévot, G.; Barisien, T.; Ouerghi, A.; Panthani, M. G.; Lhuillier, E. Optoelectronic Properties of Methyl-Terminated Germanene. *Appl. Phys. Lett.* 2019, 115, 052106.

(53) Liu, Z.; Dai, Y.; Zheng, Z.; Huang, B. Covalently-Terminated Germanene GeH and GeCH₃ for Hydrogen Generation from Catalytic Hydrolysis of Ammonia Borane under Visible Light Irradiation. *Catal. Commun.* 2019, 118, 46–50.

(54) Evers, J.; Weiss, A. Electrical Properties of Alkaline Earth Disilicides and Digermanides. *Mater. Res. Bull.* 1974, 9, 549–553.

(55) Holman, Z. C.; Liu, C.-Y.; Kortshagen, U. R. Germanium and Silicon Nanocrystal Thin-Film Field-Effect Transistors from Solution. *Nano Lett.* 2010, 10, 2661–2666.

(56) Mooney, J.; Kambhampati, P. Get the Basics Right: Jacobian Conversion of Wavelength and Energy Scales for Quantitative Analysis of Emission Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 3316–3318.

(57) Greczynski, G.; Hultman, L. X-ray Photoelectron Spectroscopy: Towards Reliable Binding Energy Referencing. *Prog. Mater. Sci.* 2020, 107, 100591.

(58) Greczynski, G.; Hultman, L. Compromising Science by Ignorant Instrument Calibration: Need to Revisit Half a Century of Published XPS Data. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020, 59, 5002–5006.

(59) Prabhakaran, K.; Ogino, T. Oxidation of Ge(100) and Ge(111) Surfaces: An UPS and XPS Study. *Surf. Sci.* 1995, 325, 263–271.

(60) Nicholson, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Anal. Chem.* 1965, 37, 1351–1355.

(61) Tafel, J. Über Die Polarisation Bei Kathodischer Wasserstoffentwicklung. *Z. Phys. Chem.* 1905, 50U, 641.

(62) Gärtner, W. W. Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors. *Phys. Rev.* 1959, 116, 84–87.

(64) Chandiramouli, R. Structural and Electronic Properties of Germanene Nanosheet upon Molecular Adsorption of Alcohol and Aldehyde Molecules: DFT Comparative Analysis. *J. Mol. Liq.* 2017, 242, 571–579.

(65) Zólyomi, V.; Wallbank, J. R.; Fal'ko, V. I. Silicene and Germanene: Tight-Binding and First-Principles Studies. *2D Mater.* 2014, 1, 011005.

(66) Zhao, J.; Zeng, H. Two-Dimensional Germanene and Germanene Ribbons: Density Functional Calculation of Structural, Electronic, Optical and Transport Properties and the Role of Defects. *RSC Adv.* 2016, 6, 28298–28307.

(67) Knapp, D.; Brunschwig, B. S.; Lewis, N. S. Chemical, Electronic, and Electrical Properties of Alkylated Ge(111) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 12300–12307.

(68) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 8207–8215.

(69) Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 1833–1840. Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1994, 50, 17953–17979.

(70) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1999, 59, 1758–1775.

- (71) Klimes, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. van der Waals Density Functionals Applied to Solids. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2011, *83*, 195131.
- (72) Perdew, J. P.; Levy, M. Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities. *Phys. Rev. Lett.* 1983, *51*, 1884–1887.
- (73) Sham, L. J.; Schlüter, M. Density-Functional Theory of the Energy Gap. *Phys. Rev. Lett.* 1983, *51*, 1888–1891.
- (74) Heyd, J.; Peralta, J. E.; Scuseria, G. E.; Martin, R. L. Energy Band Gaps and Lattice Parameters Evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof Screened Hybrid Functional. *J. Chem. Phys.* 2005, *123*, 174101.
- (75) Tran, V.; Soklaski, R.; Liang, Y.; Yang, L. Layer-Controlled Band Gap and Anisotropic Excitons in Few-Layer Black Phosphorus. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2014, *89*, 235319.
- (76) Sofer, Z.; Luxa, J.; Boušá D.; Sedmidubský, D.; Lazar, P.; Hartman, T.; Hardtdegen, H.; Puma, M. The Covalent Functionalization of Layered Black Phosphorus by Nucleophilic Reagents. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017, *56*, 9891–9896.