

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Uhlíkové nanostruktury, spektroskopie a *in-situ* spektroelektrochemie

DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor práce: Mgr. Zuzana Melníková (rozená Komínková)

Studijní obor: Fyzikální chemie

Vedoucí disertační práce: RNDr. Ing. Martin Kalbáč, Ph.D.

Olomouc 2016

Prohlašuji, že jsem předkládanou disertační práci na téma *Uhlíkové nanostruktury, spektroskopie a in-situ spektroeletrochemie* vypracovala samostatně, pod vedením RNDr. Ing. Martina Kalbáče, Ph.D., za použití literárních zdrojů uvedených v seznamu literatury. Experimentální část disertační práce je vypracována na základě výsledků publikovaných v časopisech, které jsou dostupné jako přílohy. Nemám žádných námitek k využití této disertační práce v rámci zákona č. 121/2000 Sb. „O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským.“

V Olomouci dne

.....

vlastnoruční podpis

Poděkování

Velice ráda bych poděkovala svému školiteli RNDr. Ing. Martinu Kalbáčovi, Ph.D. za odborné vedení, předané zkušenosti, motivaci a cenné rady při práci.

Dále bych chtěla poděkovat celému Oddělení nízkodimenzionálních systémů a Oddělení elektrochemických materiálů Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského Akademie Věd České republiky, v.v.i. za poskytnutí přátelských podmínek a zázemí při práci, obzvláště Mgr. Otakaru Frankovi, Ph.D. za odborné konzultace a za veškerou pomoc. Také bych chtěla poděkovat svým kolegům Ing. Petru Kovaříčkovi, Ph.D., Mgr. Michaele Fridrichové, Ph.D. a Vlastimile Pitterové za korekturu disertační práce, a Mgr. Václavu Valešovi, Ph.D. za vyhodnocení naměřených výsledků v programu MATLAB a spolupráci na odborných publikacích.

Poděkování také patří členům Katedry fyzikální chemie Univerzity Palackého v Olomouci za poskytnutí podmínek pro doktorské studium. Velké poděkování patří vedoucímu Katedry fyzikální chemie prof. Michalu Otyepkovi za financování odborné zahraniční stáže.

Dále bych chtěla poděkovat členům pracoviště Fyzikálního ústavu Akademie Věd České republiky, v.v.i. (Oddělení magnetických nanosystémů) za spolupráci na odborné publikaci.

Děkuji i členům Oddělení spektroelektrochemie, IFW v Drážďanech, Německo a skupině prof. Alexe Zettla, Katedry fyziky, Kalifornské univerzity v Berkeley, USA za poskytnutí možnosti absolvovat zde výzkumné pobyty a stáže.

Velké poděkování také patří mé rodině, manželovi a přátelům za neustálou podporu během celé doby studia.

Úvod

Uhlíkové nanostruktury, mezi něž patří fullereny, uhlíkové nanotrubičky, grafen a jeho deriváty, se řadí mezi materiály budoucnosti. Z experimentálních studií podpořených teoretickými výpočty bylo zjištěno, že tyto materiály mají unikátní mechanické, elektrické a teplotní vlastnosti. Díky těmto vlastnostem je předpovězeno jejich využití v široké škále možných aplikací (sensory, transistory, solární články, povlaky, ohebné displeje nebo lehké a pevné konstrukce).

Za nenahraditelnou metodu ve studiu uhlíkových nanostruktur je považována Ramanova spektroskopie, metoda umožňující rychlé a nedestruktivní měření, často s využitím silného rezonančního zesílení Ramanova signálu, které je pro tyto materiály typické.

Kombinace Ramanovy spektroskopie s elektrochemickými metodami umožňuje studium uhlíkových nanostruktur při vloženém elektrodovém potenciálu. V důsledku vkládání různých hodnot potenciálu na studovaný vzorek dochází k posunu Fermiho hladiny. Oproti chemickému dopování uhlíkových nanostruktur dovoluje elektrochemické dopování snadnou kontrolu míry posunu Fermiho hladiny. Ve srovnání s elektrostatickým dopováním má elektrochemické dopování výhodu v tom, že pro daný posun Fermiho hladiny stačí vkládat na vzorek nižší hodnoty elektrodových potenciálů.

Tato disertační práce se zabývá studiem uhlíkových nanotrubiček a monovrstvy grafenu pomocí Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie. Disertační práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část. Cílem teoretické části disertační práce bylo vypracování přehledné literární rešerše zabývající se představením uhlíkových nanostruktur, základními principy Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie. Teoretická část disertační práce se také věnuje podrobné interpretaci Ramanových spekter uhlíkových nanostruktur se zaměřením na jejich charakteristické vibrační módy a také na vývoj vibračních módů měřených uhlíkových vzorků během vkládání elektrodových potenciálů. Experimentální část disertační práce je dále rozdělena do dvou sekcí.

První sekce experimentální části se zabývá důležitým tématem čištění uhlíkových nanotrubiček. Ve struktuře uhlíkových nanotrubiček jsou totiž obvykle zakotveny kovové nanočástice pocházející z katalyzátorů použitých při jejich přípravě. Vzhledem k tomu, že přítomnost těchto nanočástic má vliv na fyzikální vlastnosti uhlíkových nanotrubiček, je žádoucí kovové nanočástice ze vzorku odstranit. Bylo navrženo již mnoho účinných metod pro čištění uhlíkových nanotrubiček, ale byly časově náročné, proveditelné jen s malým

množstvím čištěného vzorku, nebo v důsledku čistících metod docházelo k poničení struktury uhlíkových nanotrubiček. V této práci byla zkoumána účinnost magnetické filtrace a bylo ukázáno, že jde o účinnou, rychlou a nedestruktivní čistící metodu.

Některé aplikace uhlíkových nanotrubiček také vyžadují použití nanotrubiček s daným počtem stěn. V komerčních vzorcích dvojitěnných uhlíkových nanotrubiček jsou však obvykle přítomny i jednoděnné uhlíkové nanotrubičky. Ty je potřeba ze vzorků odstranit, anebo alespoň zjistit jejich přesné množství. Na základě měření směsí uhlíkových nanotrubiček s různými hmotnostními poměry jednoděnných a dvojitěnných nanotrubiček pomocí *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie, byla vyvinuta nová kvantitativní metoda, umožňující snadno zjistit zastoupení jednotlivých typů nanotrubiček ve směsi. Tato kvantitativní metoda byla poté aplikována na směs jednoděnných a dvojitěnných uhlíkových nanotrubiček, které byly chemicky ošetřeny parami lithia. Díky chemické reakci mezi uhlíkovými nanotrubičkami a parami lithia došlo k odstranění tenkých jednoděnných nanotrubiček ze směsi.

Druhá sekce experimentální části disertační práce se zabývá *in-situ* Ramanovou spektroelektrochemií monovrstvy grafenu, která byla připravena metodou chemické depozice z par. Vzhledem k tomu, že vkládání větších hodnot elektrodových potenciálů na grafen způsobuje jeho destrukci, bylo zapotřebí vyvinout šetrnější postup této analytické metody. Na monovrstvu grafenu byla nanosená vrstva polyelektrolytu, která sloužila jako jeho ochranná vrstva. Díky tomu bylo dosaženo vysokých hladin dopování grafenu. Také byl studován vliv substrátu na vývoj Ramanových módů v monovrstvě grafenu během elektrochemického dopování.

V předkládané disertační práci byly vetyčeny následující cíle:

- Rešerše informačních zdrojů.
- Seznámení se s technikou Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie.
- Seznámení se s technikou termogravimetrie.
- Příprava uhlíkových nanotrubiček, grafenu a dalších uhlíkových nanostruktur.
- Měření uhlíkových nanostruktur v neutrálním i dopovaném stavu a jejich interakcí s dalšími materiály pomocí *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie.

Obsah

TEORETICKÁ ČÁST

1	Alotropie uhlíku	10
2	Uhlíkové nanostruktury.....	12
2.1	Grafen	12
2.1.2	Elektronová struktura grafenu	13
2.2	Uhlíkové nanotrubičky	14
2.2.1	Geometrie uhlíkových nanotrubiček	15
2.2.2	Elektronová struktura uhlíkových nanotrubiček	17
2.2.3	Optické vlastnosti uhlíkových nanotrubiček	20
3	Příprava uhlíkových nanostruktur	24
3.1	Příprava grafenu.....	24
3.2	Příprava uhlíkových nanotrubiček	26
4	Čištění a dělení uhlíkových nanotrubiček	28
4.1	Čistící metody užívané pro odstranění uhlíkových nečistot a kovových nanočástic	28
4.2	Metody používané k rozdělení uhlíkových nanotrubiček podle počtu stěn.....	30
5	Ramanova spektroskopie.....	31
5.1	Základní rezonanční podmínky	33
5.2	Fononová disperze	33
5.3	Klasifikace Ramanových rozptylových procesů	35
5.4	Základní vibrační módy aktivní v Ramanově spektru	36
5.4.1	Skupina pásů RBM.....	38
5.4.2	Mód D.....	40
5.4.3	Mód G.....	41
5.4.4	Mód 2D.....	45
6	<i>In-situ</i> spektroeletrochemie uhlíkových nanostruktur	48

6.1 Základní elektrochemické procesy probíhající na rozhraní uhlíkových nanostruktur a roztoku elektrolytu	49
6.1.1 Kontrola vkládaného elektrodového potenciálu (cyklická voltametrie).....	53
6.2 Roztoky elektrolytu	56
6.3 Tříelektrodová elektrochemická cela	58
6.4 Dopování uhlíkových nanostruktur	59
6.4.1 Hlavní rozdíly mezi elektrochemickým a chemickým dopováním.....	59
6.4.2 Vliv dopování na délku vazby C-C	60
6.5 Spektroelektrochemie uhlíkových nanotrubiček.....	61
6.5.1 Vliv dopování na základní Ramanovy módy jednotěnných a dvojstěnných uhlíkových nanotrubiček	62
6.5.1.1 Chování skupiny pásů RBM během elektrochemického dopování.....	63
6.5.1.2 Chování módu G během elektrochemického dopování.....	66
6.5.1.3 Chování módu 2D během elektrochemického dopování.....	69
6.5.1.4 Chování módu D během elektrochemického dopování.....	71
6.6 Spektroelektrochemie grafenu	73
6.6.1 Analýza módu G	74
6.6.2 Analýza módu 2D	77

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7 Měřicí techniky a příprava vzorků.....	78
7.1 Měřicí techniky	78
7.1.1 Ramanova spektroskopie.....	78
7.1.2 <i>In-situ</i> Ramanova spektroelektrochemie	79
7.1.3 Termogravimetrie	80
7.1.4 Skenovací elektronová mikroskopie.....	80
7.1.5 Mikroskopie atomárních sil	81
7.2 Příprava vzorků a jejich charakterizace	82

7.2.1 Příprava a charakterizace vzorků použitých ve studii o čištění vzorků SWCNT pomocí magnetické filtrace	82
7.2.2 Příprava a charakterizace vzorků použitých ke stanovení hmotnostního obsahu SWCNT ve směsi SWCNT- DWCNT	84
7.2.2 Příprava a charakterizace vzorků použitých ve studii založené na odstranění SWCNT ze směsi SWCNT-DWCNT po reakci s parami lithia.....	85
7.2.4 Příprava a transfer CVD-grafenu	86
7.2.5 Příprava vrstev polyelektrolytů s grafenem	89
7.2.6 Příprava a charakterizace grafenové membrány	91
7.2.7 Příprava grafenové pracovní elektrody pro <i>in-situ</i> Ramanovu spektroelectrochemii	91
8 Aplikace Ramanovy spektroskopie a <i>in-situ</i> Ramanovy spektroelectrochemie	93
8.1 Čištění uhlíkových nanotrubiček pomocí magnetické filtrace.....	93
8.1.1 HRSEM a EDX měření vzorků SWCNT	94
8.1.2 Studium vzorků SWCNT s využitím termogravimetrie.....	96
8.1.3 Měření studovaných vzorků SWCNT pomocí Ramanovy spektroskopie	98
8.1.4 Analýza distribuce magnetického momentu	99
8.1.5 Shrnutí podkapitoly 8.1	102
8.2 Výpočet hmotnostního obsahu jednotěnných uhlíkových nanotrubiček ve směsi jednotěnných a dvojtěnných uhlíkových nanotrubiček	103
8.2.1 Popis simulačního modelu	104
8.2.2 <i>In-situ</i> Ramanovo spektroelectrochemické měření směsí SWCNT-DWCNT.....	105
8.2.3 Zavedení simulačního modelu	113
8.2.4 Shrnutí podkapitoly 8.2	116
8.3 Odstranění tenkých SWCNT ze směsi SWCNT-DWCNT po reakci směsi s parami lithia	117
8.3.1 Charakterizace povrchu studovaných vzorků CNT skenovací elektronovou mikroskopií.....	118
8.3.2 Ramanova spektroskopie studovaných vzorků CNT	118

8.3.3	<i>In-situ</i> Ramanova spektroeletrochemie studovaných vzorků CNT	121
8.3.4	Výpočet množství odstraněných SWCNT z původního vzorku	126
8.3.5	Shrnutí podkapitoly 8.3	130
8.4	Vliv vrstev polyelektrolytů na hladinu dopování grafenu	131
8.4.1	Studium tloušťky použitých polyelektrolytů v grafenovém vzorku pomocí skenovací elektronové mikroskopie	132
8.4.2	Studium grafenového vzorku 1-LG+PAH+PAA s využitím metod Ramanovy spektroskopie a <i>in-situ</i> Ramanovy spektroeletrochemie	134
8.4.3	Studium grafenového vzorku 1-LG+PSMA s využitím metod Ramanovy spektroskopie a <i>in-situ</i> Ramanovy spektroeletrochemie	140
8.4.4	Shrnutí podkapitoly 8.4	143
8.5	Vliv substrátu na dopování monovrstvy grafenu	144
8.5.1	Charakterizace grafenové membrány pomocí metod SEM a AFM	144
8.5.2	Účinek chemického dopování na monovrstvu grafenu	145
8.5.3	Účinek elektrochemického dopování na monovrstvu grafenu	147
8.5.3	Shrnutí podkapitoly 8.5	151
9	Závěr.....	152
10	Summary.....	154
	Bibliografie.....	156
	Seznam autorských prací.....	172
	Seznam použitých zkratk	174
	Přílohy.....	176

1 Alotropie uhlíku

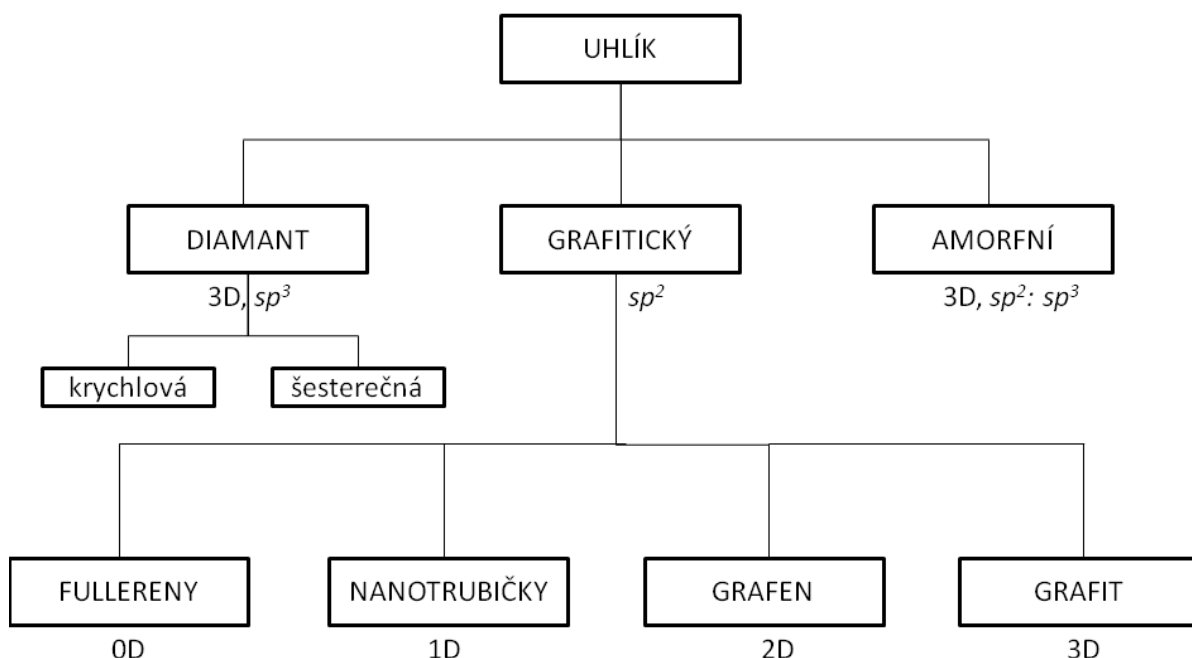
Uhlík je základem všech organických molekul, proto ho můžeme považovat za jeden z nejdůležitějších prvků na naší planetě. Výjimečnost uhlíku spočívá v jeho různorodosti v utváření vazeb s ostatními prvky. Uhlíkové atomy se váží jak k elektropozitivním prvkům, tak i k elektronegativním prvkům a jsou schopny vytvářet dlouhé řetězce nebo krystaly.

Elektronová konfigurace uhlíkového atomu je $1s^2 2s^2 2p^2$. Uhlík má tedy 6 elektronů, dva jsou v 1s stavech a čtyři valenční elektrony obsazují 2s a 2p orbitaly. Orbitaly 1s jsou obsazeny dvěma elektrony a tyto elektrony jsou silně vázány k atomovému jádru, a proto se přímo neúčastní atomových vazeb. Také mají zanedbatelný vliv na fyzikální vlastnosti uhlíkových materiálů. Druhá atomová slupka $n = 2$ je více flexibilní. Energetický rozdíl mezi orbitaly 2s a 2p je menší než energie získaná při vzniku vazby uhlík-uhlík. Proto se uhlíkové atomy vážou navzájem a jejich 2s a 2p orbitaly se hybridizují a poskytují své elektrony ke tvorbě chemických vazeb. Obecně se vyskytují různé uhlíkové formy sp^n hybridizovaných orbitalů s $n = 1$ (acetylén), $n = 2$ (grafit) a $n = 3$ (diamant). Tato disertační práce je zaměřena na studium sp^2 uhlíkových systémů, které vytvářejí rovinnou šesterečnou mříž. Zde jeden orbital 2s a dva orbitaly 2p (p_x a p_y v xy rovině grafenu) utváří tři rovinné kovalentní (σ) vazby. Každý uhlíkový atom má 3 nejbližší sousední uhlíkové atomy, se kterými utváří šesterečnou rovinnou síť grafenu. Elektrony p_z , které jsou orientovány kolmo k rovině grafenu, utvářejí delokalizované π elektronové stavy, které společně tvoří valenční a vodivostní energetické pásy. Z tohoto důvodu se uhlíkové nanomateriály někdy nazývají π -elektronové materiály.

Rovinné sp^2 orbitaly vytvářejí silné σ vazby, které se také uplatňují při tvorbě kovalentní vazby mezi uhlíkovými atomy ve 2D grafenové vrstvě. Překrytím $2p_z$ orbitalů dochází ke vzniku slabé π vazby. Tato π vazba je zodpovědná za slabé van der Waalsovy interakce, působící mezi grafenovými vrstvami v grafitu. Oproti σ vazbám se π vazby nacházejí blíže k Fermiho hladině, proto mohou být elektrony opticky excitovány z valenčního pásu do vodivostního pásu. Z tohoto důvodu je π vazba důležitá pro experimenty, které využívají viditelného světla (1 eV - 3 eV). Pokud však je v materiálu přítomné zakřivení krystalové plochy, jako je tomu v případě uhlíkových nanotrubiček, může nastat σ - π hybridizace.

Uhlík se vyskytuje v různých krystalových formách (alotropiích), které mohou být rozděleny podle typu vazeb spojujících uhlíkové atomy mezi sebou. Tento typ vazby závisí na hybridizaci atomových orbitalů uhlíku, která je obvykle sp^2 nebo sp^3 . Pokud jsou všechny uhlíkové atomy v sp^3 hybridizaci, jedná se o krystal diamantu. Diamant může krystalovat ve dvou krystalografických soustavách. Běžnější je krychlová soustava, ale v přírodě se vyskytuje i v šesterečné krystalografické soustavě, ve formě lonsdaleitu.

Uhlíkové atomy s sp^2 hybridizací vytvářejí grafit a od něj odvozené nanostruktury. Do třetí skupiny alotropií uhlíku lze zařadit amorfni uhlík, který obsahuje (nekrystalickou) směs sp^2 a sp^3 hybridizovaných atomů uhlíku. Schematický přehled alotropií uhlíku je znázorněn na obr.1-1. Tato disertační práce bude zaměřena na detailnější popis grafitického uhlíku a jeho nanostruktur, tedy na uhlíkové nanotrubičky a grafen.



Obr.1-1: Alotropie uhlíku s vyznačením dimenzionality a hybridizace.

2 Uhlíkové nanostruktury

Mezi nanostruktury grafitického uhlíku patří 0D fullereny (molekuly tvořené z pětiúhelníků a z šestiúhelníků atomů uhlíku, které jsou prostorově spojené do tvaru koule nebo elipsoidu), 1D uhlíkové nanotrubičky a 2D grafen. Protože se tato práce věnuje výzkumu uhlíkových nanotrubiček a grafenu, bude těmto uhlíkovým nanostrukturám věnován detailnější popis v samostatných podkapitolách 2.1 a 2.2.

2.1 Grafen

Grafen, 2D krystal, je tvořen pouze jednou vrstvou atomů uhlíku, které jsou uspořádané do vrcholů pravidelného šestiúhelníku a plynule na sebe navazují bez přítomnosti defektů.

Možnost existence grafenu byla teoreticky studována již v roce 1947[1]. Výzkum tohoto materiálu se rozšířil po celém světě, ale až od roku 2004, kdy byl grafen znovuobjeven vědci A. Geimem a K. Novoselovem z Univerzity v Manchesteru. Výzkum grafenu byl také podpořen oceněním A. Geima a K. Novoselova Nobelovou cenou za fyziku v roce 2010.

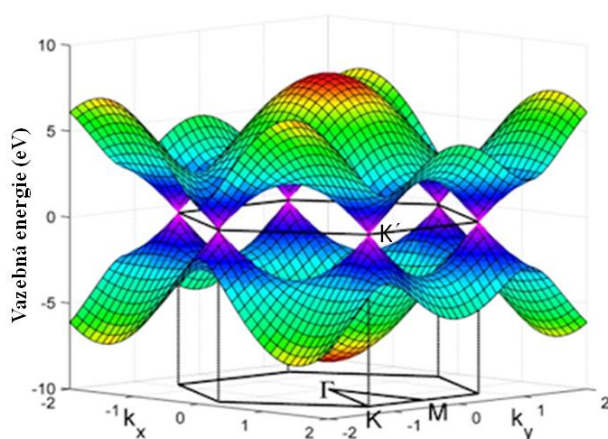
Kvůli prokázaným pozoruhodným vlastnostem[2] a potenciálnímu využití pro řadu aplikací přitahuje grafen velkou pozornost. Monovrstva grafenu má tloušťku rovnou průměru uhlíkového atomu a má excelentní optickou průhlednost ($\sim 97,7\%$)[3]. Grafen je hydrofobní a nelze jej rozpustit v polárních rozpouštědlech. V grafenu byl prokázán anomální poločíselný kvantový Hallův jev pro elektrony a díry již při pokojové teplotě[4,5] a účinek ambipolárního elektrického pole, spolu s balistickou vodivostí nosičů náboje, pozorované na vzdálenosti až jednoho mikrometru v bezdefektní struktuře[6]. Velikost zakázaného pásu grafenu lze ladit[7–9]. Nosiče náboje vykazují v grafenu vysokou pohyblivost[10]. Byl pozorován výskyt neobvyklých magnetických vlastností grafenu[11,12]. Bylo zjištěno, že monovrstva grafenu bez defektů má výborné mechanické vlastnosti[13]. Grafenová membrána vykazuje Youngův modul pružnosti v tahu kolem 1 TPa, pevnost 130 GPa a sílu přetržení 42 N/m[14]. Z hlediska adsorpce plyných molekul na grafen bylo zjištěno, že je závislá na velikosti povrchu adsorbátu[15,16]. Teoretický povrch monovrstvy grafenu je $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a povrch několikavrstevného grafenu je nejčastěji mezi $270 - 1550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Díky mimořádným vlastnostem grafenu se vědecká pozornost zaměřila nejen na studium různých počtů vrstev grafenu s AB nebo náhodným vzájemným uspořádáním vrstev mezi sebou, ale i na různé formy grafenu (grafenové koule, grafenové bubliny, grafenové

květiny, grafenové nanotečky, grafenová nanovlákna, grafenové nanosítě, grafenové nanoproužky, grafenové nanopytle, grafenové nanotrubičky, grafenové nanostěny nebo grafenové nanokupole) či na jeho různé deriváty, jako je grafan (plně hydrogenovaný grafen)[17,18], grafen fluorid (inertní, teplotně stabilní izolátor)[19,20] nebo grafin či grafidin, což jsou nové 2D uhlíkové alotropické modifikace s kombinací sp a sp^2 hybridizací spojené přes včleněnou acetylénovou vazbu (zatím studovány jen teoreticky)[21,22].

2.1.2 Elektronová struktura grafenu

Jak předpověděl Wallace[1], grafen má unikátní elektronovou strukturu tvořenou 2D uspořádáním atomů se dvěma sp^2 hybridizovanými uhlíkovými atomy v základní jednotkové buňce. Tyto uhlíkové atomy poskytují dva orbitály, π a π^* , které tvoří valenční a vodivostní pásy. Elektronová struktura grafenu se znázorňuje pomocí první Brillouinovy zóny (obr.2.1.2-1). V případě grafenu se spodní část vodivostního pásu a vrchní část valenčního pásu nedotýkají v bodě Γ (střed první Brillouinovy zóny), jako v případě mnoha kovů a polovodičů, ale v bodě K, který leží na hranici první Brillouinovy zóny. Vzhledem k tomu, že se vodivostní a valenční pásy navzájem pouze dotýkají, je grafen polovodič s nulovou velikostí zakázaného pásu nebo také polokov.



Obr.2.1.2-1: Zobrazení elektronové struktury grafenu (první Brillouinovy zóny), tedy šestiúhelníku s body symetrie: Γ (střed první Brillouinovy zóny) a dvěma nerovnocennými body K a K' v rozích. Každý uhlíkový atom má tři vazby v rovině a jeden orbital kolmý na rovinu. Elektronové z kolmých orbitalů tvoří pásy nejbližší k Fermiho hladině označené jako π (valenční pás) a π^* (vodivostní pás). Převzato z ref.[23].

První Brillouinova zóna obsahuje dva nerovnocenné body K nazvané K a K'. V blízkosti těchto bodů je energie lineárně závislá na momentu, k , což je významné pro elektronový transport a optické vlastnosti grafenu. Lineární disperze energie elektronů v grafenu odpovídá jejich nulové hmotnosti, která je analogická s nehmotnými fermiony v relativistické Diracově rovnici. Díky nulové velikosti zakázaného pásu v grafenu je omezeno použití grafenu v logických obvodech. Proto je nutné pro některé aplikace modifikovat elektronovou strukturu grafenu tak, aby byl vytvořen zakázaný pás. Zakázaný pás může být vytvořen například tím, že se na dvojvrstvu grafenu z každé její strany vkládá odlišná hodnota potenciálu. Další možností vytvoření zakázaného pásu ($\geq 0,5$ eV) je příprava grafenových nanoproužků s šířkou 2 - 3 nm. Jejich využití je ale velice omezené kvůli jejich obtížné přípravě. Rozšíření energie zakázaného pásu může být také dosaženo chemickou modifikací. V tomto případě se sp^2 hybridizace atomů uhlíku změní na sp^3 utvořením jednoduché vazby s vnější skupinou. Například grafenová membrána, která byla chemicky modifikována na obou stranách arylovou skupinou, se při pokojové teplotě chovala jako polovodič s energií zakázaného pásu o hodnotě 80 meV[24].

2.2 Uhlíkové nanotrubičky

V roce 1991 Sumio Iijima objevil při syntéze fullerenů vícestěnné uhlíkové nanotrubičky (z angl. „multi-walled carbon nanotubes“, MWCNT)[25]. V roce 1993, Iijima a Ichihashi objevili jednostěnné uhlíkové nanotrubičky (z angl. „single-walled carbon nanotubes“, SWCNT)[26], což zvýšilo obecný zájem o studium uhlíkových nanotrubiček. K výzkumu uhlíkových nanotrubiček také přispěl rozvoj jejich velkovýroby (1996)[27]. Díky možnosti připravit nanotrubičky ve větším množství se začaly hojně studovat po celém světě a zanedlouho bylo nalezeno mnoho unikátních vlastností uhlíkových nanotrubiček[28,29], které umožnily rozvoj celé široké škály jejich možných aplikací. Jednoduše mohou být uhlíkové nanotrubičky popsány jako grafenové proužky srolované do válce o poloměru několika nanometrů a délce několika mikrometrů. Právě díky poloměru, který má nanometrovou hodnotu, vykazují uhlíkové nanotrubičky pozoruhodné vlastnosti, které se liší v závislosti na velikosti poloměru. Čím je poloměr menší, tím je větší zakřivení uhlíkových nanotrubiček a nanotrubička je reaktivnější. Na pomezí jednostěnných a vícestěnných uhlíkových nanotrubiček leží dvojtěnné uhlíkové nanotrubičky (z angl. „double-walled carbon nanotubes“, DWCNT), které obsahují jednu vnitřní a jednu vnější stěnu uhlíkových

nanotrubiček. Vzhledem k tomu, že jednotlivé stěny DWCNT mají ještě malý poloměr ve srovnání s vícečetnými uhlíkovými nanotrubičkami, jsou DWCNT také rozsáhle studovány za účelem jejich využití v různých aplikacích.

2.2.1 Geometrie uhlíkových nanotrubiček

Elektronické vlastnosti uhlíkových nanotrubiček závisí na jejich chiralitě. Chiralita (geometrie) uhlíkových nanotrubiček je závislá na směru jejich srolování.

Každá jednostěnná uhlíková nanotrubička je charakterizována chirálním vektorem C . Tento vektor prochází kolem obvodu uhlíkové nanotrubičky a je dán rovnicí 1:

$$C = n_1 a_1 + n_2 a_2 = (n_1, n_2) \quad (1)$$

kde C je chirální vektor, a_1, a_2 jsou grafenové mřížkové vektory a n_1, n_2 jsou chirální indexy nanotrubičky nazývané též zkráceně chiralita. Chiralitou je charakterizována každá uhlíková nanotrubička.

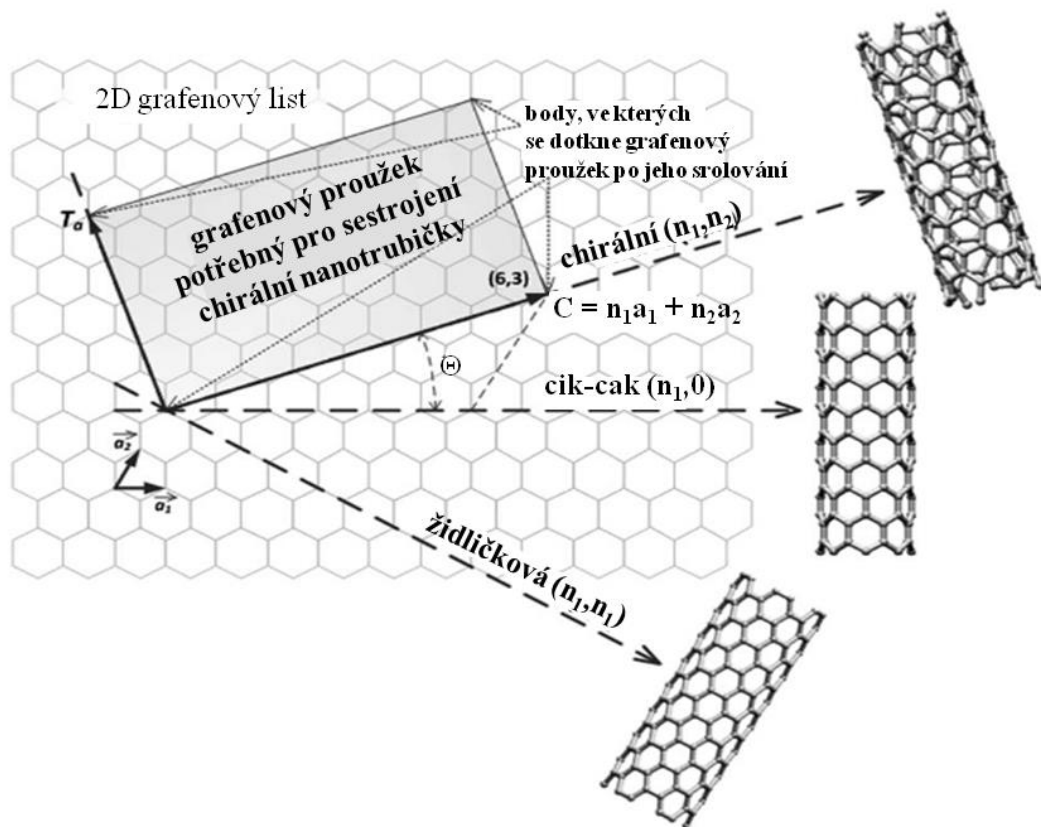
Dva důležité parametry, které kontrolují mikroskopickou strukturu každé uhlíkové nanotrubičky jsou poloměr uhlíkové nanotrubičky d a chirální úhel Θ . Poloměr uhlíkové nanotrubičky je ve vztahu s chirálním vektorem C dle rovnice:

$$d = \frac{c}{\pi} = \frac{a_{c-c}}{\pi} \sqrt{3(n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2)} \quad (2)$$

kde $a_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$ je vzdálenost mezi sousedními uhlíkovými atomy v grafenu a c je délka chirálního vektoru C .

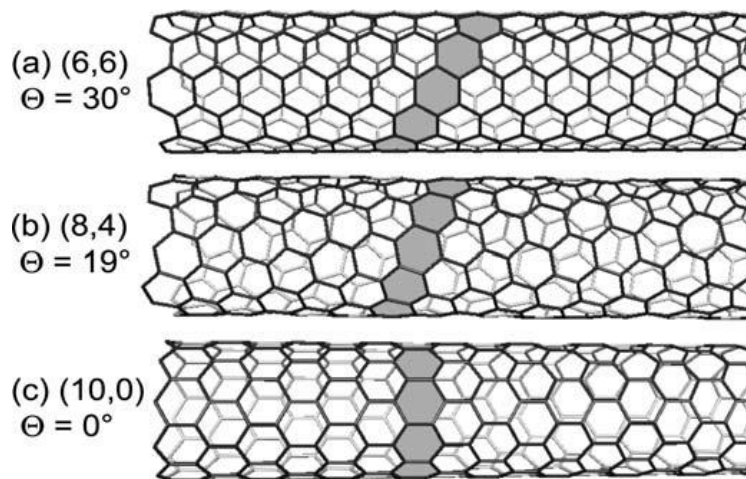
Chirální úhel Θ je definován jako úhel mezi chirálním vektorem C a mřížkovým parametrem a_1 , který je znázorněn graficky na obr.2.2.1-1. Chirální úhel určuje uspořádání grafenových šestiúhelníků ve stěně nanotrubičky.

$$\Theta = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}n_2}{n_2 + 2n_1} \right] \quad (3)$$



Obr.2.2.1-1 Vznik jednotěnné uhlíkové nanotrubičky srolováním monovrstvy grafenu podél chirálního vektoru C , s vyznačenými možnými směry srolování, chirálním úhlem Θ , grafenovými mřížkovými parametry a_1 , a_2 a chirálními indexy n_1 , n_2 . Převzato z ref[30].

Obrázek 2.2.1-2 ukazuje tři jednotěnné uhlíkové nanotrubičky se stejným poloměrem a odlišným chirálním úhlem. Chirální úhel může nabývat hodnot od 0° do 30° . Všechny ostatní hodnoty chirálního úhlu jsou rovné tomuto rozsahu z důvodu šesterečné symetrie grafenu. Chirální úhly 0° a 30° odpovídají nanotrubičkám s vysokou symetrií. Nanotrubičky s chiralitou $(n_1, 0)$ a chirálním úhlem 0° jsou nazývány zig-zag nanotrubičky a nanotrubičky s chiralitou (n_1, n_1) a s chirálním úhlem 30° jsou nazývány židličkové nanotrubičky. Obecně jsou tyto dva typy uhlíkových nanotrubiček označovány jako achirální. Všechny ostatní uhlíkové nanotrubičky s nižší symetrií a s chirálním úhlem mezi těmito mezními hodnotami, jsou popisovány jako chirální. Achirální uhlíkové nanotrubičky se významně odlišují od chirálních mnoha vlastnostmi. Jedním z příkladů je, že achirální židličkové uhlíkové nanotrubičky mají ve své elektronové struktuře právě nulovou hodnotu zakázaného pásu, a proto se tyto uhlíkové nanotrubičky vyznačují vždy kovovým charakterem.



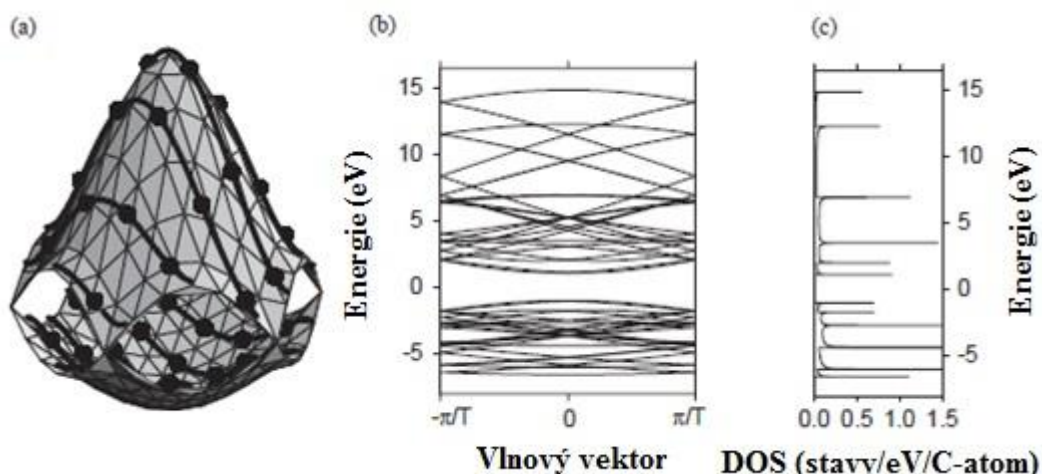
Obr.2.2.1-2: Jednotěnné uhlíkové nanotrubičky s poloměrem 0,8 nm a různou chiralitou: (a) židličkové nanotrubičky, (b) chirální nanotrubičky a (c) zig-zag nanotrubičky. Šedé šestiúhelníky vyznačují směr srolování uhlíkové nanotrubičky. Převzato z ref.[31].

Každá SWCNT je popsána chirálními indexy (n_1, n_2) , které vypovídají o jejich geometrických vlastnostech, tedy o tom, v jakém směru byly uhlíkové nanotrubičky srolovány a také o samotném poloměru uhlíkové nanotrubičky. Čím jsou hodnoty chirálních indexů větší, tím bude i poloměr uhlíkové nanotrubičky větší a naopak. SWCNT se vyznačují polovodivým nebo kovovým charakterem v závislosti na směru srolování. DWCNT mohou být polovodivého nebo kovového typu, což závisí na chiralitě obou stěn. Každá jejich stěna může být odlišného elektronického typu. DWCNT vykazují jednu ze čtyř možných elektronických konfigurací, kde každá stěna je buď polovodivá (S) a nebo kovová (M): S@S, M@S, M@M and S@M (vnitřní trubička@vnější trubička).

2.2.2 Elektronová struktura uhlíkových nanotrubiček

Elektronová struktura uhlíkových nanotrubiček je odvozena od elektronové struktury grafenu. Protože se v případě uhlíkových nanotrubiček jedná o objekty 1D, oproti grafenu, musí zde být uvažována kvantová lokalizace elektronů v elektronových stavech 1D. Existují dvě nejznámější výpočetní metody, ze kterých lze elektronovou strukturu uhlíkových nanostruktur vypočítat. Nejvýznamnější elektronové vlastnosti mohou být popsány prostřednictvím metody těsné vazby (z angl. „Tight-Binding method“, TB) [32]. Pomocí metody TB je možné vypočítat energetické vrstevnice pro valenční a vodivostní pásy grafenové vrstvy 2D v první

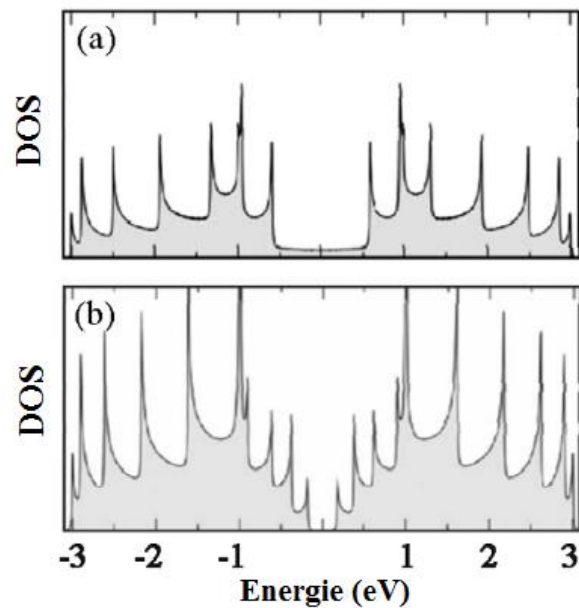
Brillouinově zóně (obr.2.2.2-1a). Přesnější metodou pro popis malých poloměrů uhlíkových nanotrubiček je metoda skládání zón (z angl. „Zone-Folding method“, ZF) (obr.2.2.2-1b)[33]. Zjednodušení metody ZF se zabývá pouze hustotou elektronových stavů 1D (z angl. „Density Of States“, DOS). Závislost hustoty elektronových stavů na energii nad Fermiho hladinou a pod ní, získaná touto metodou, je ukázána na obr.2.2.2-1c.



Obr.2.2.2-1: (a) Ukazuje elektronovou disperzi pro orbitaly π a π^* grafenu v první Brillouinově zóně vypočítané užitím metody těsné vazby nejbližšího sousedního orbitalu π . Tučné plné křivky ukazují vrstevnice pro (4,2) uhlíkovou nanotrubičku. Tmavé body poukazují na spojovací body. (b) Diagram elektronové energie pásů pro (4,2) nanotrubičky získané pomocí metody ZF z (a). (c) Hustota elektronových stavů (DOS) pro pásový diagram ukázaný v (b). Převzato z ref.[34].

Hustota elektronových stavů 1D uhlíkových nanotrubiček má charakter ostrých píků nazývaných van Hoveho singularity (vHS). DOS je charakteristická pro každou uhlíkovou nanotrubičku, vzhledem k tomu, že závisí na hodnotách chirálních indexů uhlíkových nanotrubiček.

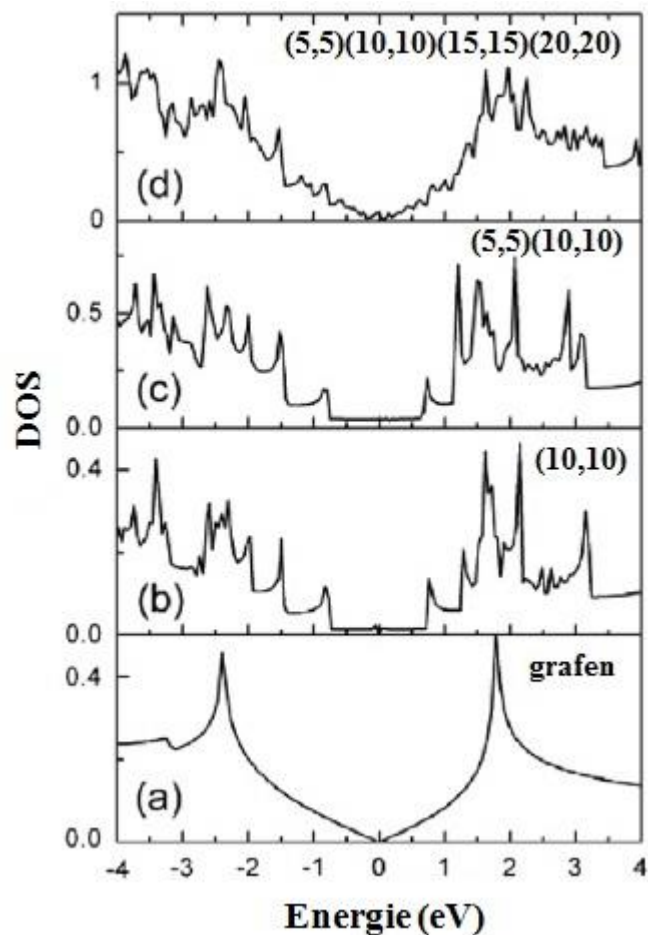
Obrázek 2.2.2-2 ukazuje DOS odpovídající kovovým a polovodivými uhlíkovým nanotrubičkám.



Obr.2.2.2-2: Elektronová struktura uhlíkových nanotrubiček odpovídající (a) (5,5) židličkovým kovovým uhlíkovým nanotrubičkám a (b) (9,0) zig-zag polovodivým uhlíkovým nanotrubičkám. Převzato z ref.[35].

Z obrázku 2.2.2-2 je vidět, že v závislosti na směru srolování uhlíkových nanotrubiček se také mění jejich elektronová struktura. Kovové uhlíkové nanotrubičky nevykazují zakázaný pás, zatímco pro polovodivé uhlíkové nanotrubičky je přítomnost zakázaného pásu charakteristická.

Elektronová struktura uhlíkových nanotrubiček se také mění v závislosti na počtu jejich stěn. Na obrázku 2.2.2-3 je pro porovnání zobrazena elektronová struktura grafenu, kovových SWCNT, DWCNT a MWCNT. Díky tomu, že grafenový list je postupně skládán do několika-stěnných uhlíkových nanotrubiček, dochází k vytvoření komplexnější elektronové struktury. To je převážně umožněno tím, že grafenová elektronová struktura je složena do menší Brillouinovy zóny uhlíkové nanotrubičky.



Obr.2.2.2-3: Srovnání mezi elektronovými DOS vypočítanými pro (a) grafen, (b) kovové SWCNT (10,10), (c) DWCNT složené ze dvou kovových SWCNT (5,5)(10,10) a (d) MWCNT složené ze čtyř SWCNT (5,5)(10,10)(15,15)(20,20). Převzato z ref.[36].

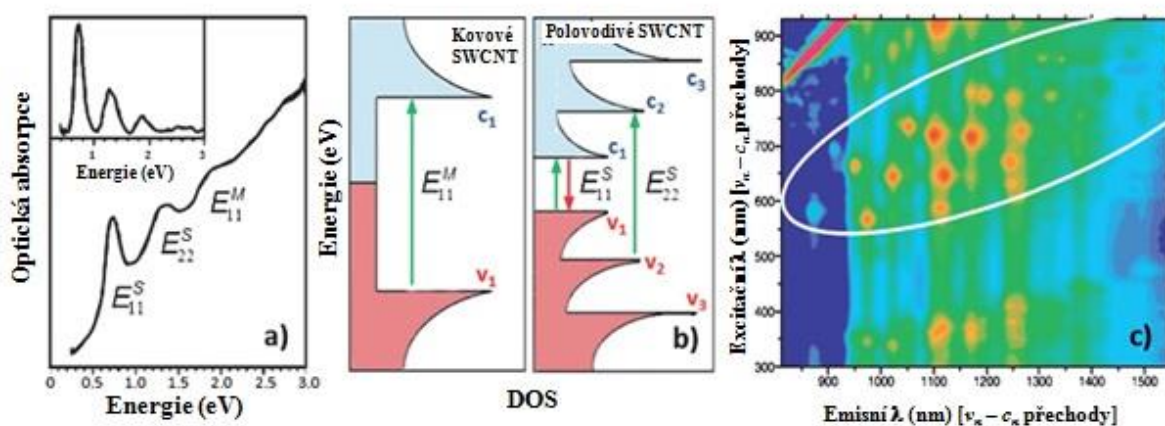
Elektronová struktura uhlíkových nanotrubiček se může měnit pomocí defektů (pětiúhelníky, sedmiúhelníky, vakance nebo dopanty) a může být také ovlivněna deformací stuktury uhlíkových nanotrubiček, např. ohýbáním nebo kroucením.

2.2.3 Optické vlastnosti uhlíkových nanotrubiček

Optické vlastnosti uhlíkových nanotrubiček jsou odvozeny od elektronových přechodů uvnitř hustoty elektronových stavů 1D. Hlavní odlišností mezi nanotrubičkami a materiály 3D je přítomnost již zmíněných ostrých vHS, které jsou zodpovědné za unikátní optické vlastnosti uhlíkových nanotrubiček.

Na obr.2.2.3-1 jsou znázorněny hustoty elektronových stavů odpovídající kovovým a polovodičným uhlíkovým nanotrubičkám. V přítomnosti světla oba typy uhlíkových nanotrubiček absorbují fotony, v případě kovových uhlíkových nanotrubiček přes první mezipásový přechod E_{11}^M a v případě polovodičových uhlíkových nanotrubiček prostřednictvím mezipásových přechodů E_{11}^S a E_{22}^S . Tyto přechody mohou být zdokumentovány užitím UV-VIS absorpční spektroskopie (obr.2.2.3-1a). Principem této metody je, že po absorpci světla uhlíkovou nanotrubičkou dojde k excitaci elektronu z valenčního (V) do vodivostního pásu (C) a vytvoří se pár elektron-díra (tzv. exciton). V případě polovodičových nanotrubiček, elektrony a díry rychle zrelaxují z C_2 na C_1 (V_2 na V_1) a poté rekombinují přes přechod z C_1 na V_1 , což má za následek emisi světla. Emisi polovodičových uhlíkových nanotrubiček lze zkoumat fluorescenční spektroskopií (obr.2.2.3-1c). V případě kovových nanotrubiček pozorována luminiscence není.

Vzhledem k tomu, že každá (n_1, n_2) SWCNT vykazuje ve svém valenčním a vodivostním pásu odlišnou sadu vHS a také odlišnou sadu energií elektronových přechodů pro optické přechody mezi vHS ve valenčním a vodivostním pásu, dají se optické přechody využít ke stanovení chirálních indexů (n_1, n_2) daných uhlíkových nanotrubiček.



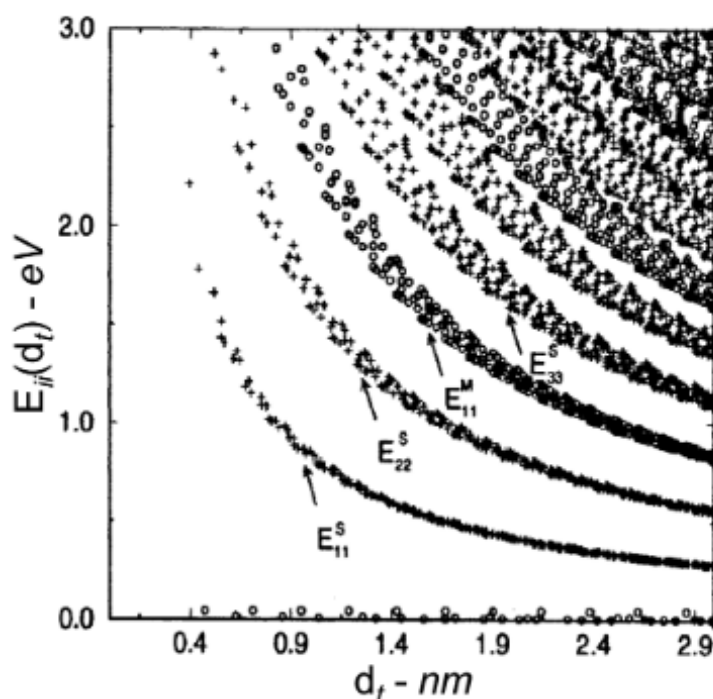
Obr.2.2.3-1: (a) Optické absorpční spektrum SWCNT s průměrným poloměrem 1,3 nm. Vložený obrázek vlevo nahoře ukazuje stejné spektrum po odečtení povrchového π -plasmonu. (b) Odpovídající přechody v DOS diagramu pro spektra (a) a (c) ukazující vHS. (c) Fotoluminiscenční mapa pro SWCNT, píky ve vyznačené bílé elipse jsou spojené s V_2 - C_2 absorpcemi a C_1 - V_1 emisemi. Převzato z ref.[37].

Matematicky mohou být jednotlivé optické přechody ΔE_{ii} pro kovové a polovodivé uhlíkové nanotrubičky vypočítány pomocí rovnice 4:

$$\Delta E_{ii} = \frac{2i\gamma_0 a_{c-c}}{d} + \delta E \quad (4)$$

kde d je poloměr nanotrubičky, γ_0 je nejbližší sousední překryvový integrál ($\gamma_0 \cong 2,5$ eV), δE ($\cong 0.2$ eV) je korekce na interakce mezi nanotrubičkami a a_{c-c} je vzdálenost mezi sousedními uhlíkovými atomy. Pro polovodivé nanotrubičky platí $i = 1,2,4,5\dots$ a pro kovové nanotrubičky $i = 3,6,9\dots$

Sada hodnot E_{ii} je specifická pro každou jednotlivou (n_1, n_2) uhlíkovou nanotrubičku. Obr.2.2.3-2 ukazuje hodnoty E_{ii} pro všechny (n_1, n_2) SWCNT s poloměrem mezi 0,3 a 3 nm, vypočítané pomocí metody TB. Tento diagram se nazývá Kataura plot[38] a využívá se k interpretaci optických spekter uhlíkových nanotrubiček.



Obr.2.2.3-2: Kataura plot zobrazující vypočítané energetické rozdíly $E_{ii}(d)$ mezi van Hoveho singularitami i v elektronové hustotě stavů 1D vodivostního a valenčního pásu pro všechny (n_1, n_2) SWCNT s poloměrem mezi 0,3 a 3 nm. Křížky odpovídají polovodivým uhlíkovým nanotrubičkám a kruhy kovovým uhlíkovým nanotrubičkám. Převzato z ref.[39].

V závislosti na poloměru a směru srolování uhlíkových nanotrubiček se mění v jejich elektronové struktuře i hodnota energie zakázaného pásu. Díky tomu uhlíkové nanotrubičky absorbují odlišné vlnové délky a intenzity elektromagnetického záření, a proto je možné v roztocích navzájem barevně odlišit uhlíkové nanotrubičky s různými chirálními indexy. Obrázek 2.2.3-3 ukazuje jak se vlnová délka a intenzita optické absorpce v UV oblasti (4-6 eV) mění s parametry (n_1, n_2) SWCNT[40]. Z teoretických výpočtů vyplývá, že tyto UV spektrální rysy odpovídají charakteristickým mezipásovým přechodům blízko bodu M v Brillouinově zóně grafenu[41].



Obr.2.2.3-3: SWCNT s různými chirálními indexy dispergované ve vodném roztoku s přídavkem dodecyl sulfátu sodného (SDS) vykazují odlišnou barevnost. Převzato z ref.[40].

3 Příprava uhlíkových nanostruktur

Do dnešní doby bylo vyvinuto mnoho metod pro přípravu uhlíkových nanostruktur, z nichž ty nejdůležitější a nejrozšířenější metody budou popsány v následujících dvou podkapitolách 3.1 a 3.2.

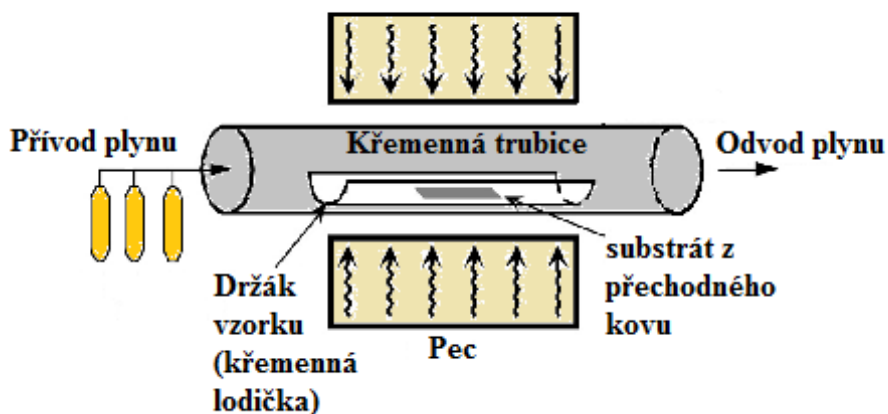
3.1 Příprava grafenu

Mezi nejrozšířenější metody přípravy grafenu patří mechanická exfoliace a chemická depozice z par (z angl. „Chemical Vapor Deposition“, CVD). Dalšími metodami jsou chemická exfoliace, žihání SiC nebo redukce grafen oxidu.

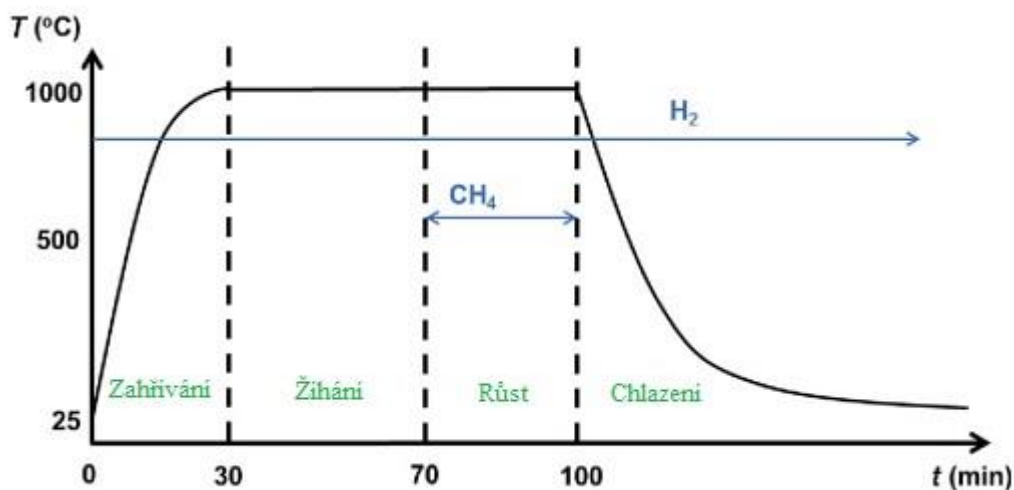
Mechanická exfoliace[42] využívá působení slabých van der Waalových sil mezi jednotlivými vrstvami v grafitu a velkého mřížkového prostoru v kolmém směru. Grafen s různým počtem vrstev se získává odlupováním vrstev z grafitických materiálů, jako je vysoce uspořádaný pyrolytický grafit (z angl. „Highly Ordered Pyrolytic Graphite“, HOPG), monokrystal grafitu nebo přírodní grafit. Pro odlupování jednotlivých vrstev z grafitu se nejčastěji používá lepicí páska s následnou depozicí získaných vrstev na substrát SiO₂/Si nebo také s využitím AFM a STM hrotu. Výhodou této metody je vysoká kvalita získaných vrstev (s malým počtem defektů), nevýhodou je nízká produkce monovrstvy grafenu.

V současné době nejslibnější a relativně levnou metodou, která poskytuje kvalitní grafen ve velkém měřítku, je metoda CVD (obr.3.1-1). Tato metoda se provádí na substrátech přechodných kovů (Cu, Ni, Pd, Ru, Ir). V závislosti na použitém substrátu přechodného kovu a vnějších podmínkách může být připraven různý počet vrstev grafenu. Například kombinací procesu CVD za použití atmosférického tlaku (z angl. „Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition“, APCVD) a polykrystalického tenkého Ni substrátu, je možné získat 1-5 vrstev grafenu[43,44]. Oproti tomu za použití nízkého tlaku v rámci procesu CVD (z angl. „Low-Pressure Chemical Vapor Deposition“, LPCVD) a Cu folie jako substrátu[45] byl vyvinut postup syntézy jedné vrstvy grafenu. Proces CVD je založen na saturaci uhlíku přechodnými kovy vystavenými plynům uhlovodíků (methan, etylen, acetylen, benzen) při vysoké teplotě. Obecně se proces CVD skládá ze čtyř částí: zahřívání, žihání, růst a chlazení, jak je znázorněno na obr.3.1-2. Všechny čtyři části procesu CVD probíhají v atmosféře H₂. Při prvním kroku procesu CVD je substrát z přechodného kovu zahříván na požadovanou teplotu (asi 1000 °C). V dalším kroku žihání dochází k odstranění přirozené vrstvy oxidu

z povrchu substrátu a k vývoji velkých zrn. V další části procesu CVD je uhlovodíkový plyn vháněn do křemenné trubice, což vede k růstu grafenu na povrchu substrátu. V posledním kroku dochází k omezení přívodu plynu uhlovodíku a křemenná trubice se substrátem a grafenem je ochlazena na pokojovou teplotu. Grafen získaný tímto procesem CVD může být poté přenesen na různé substráty standardní metodou s využitím podpůrné vrstvy kapalného roztoku polymeru (nejčastěji polymethylmetakrylát, PMMA)[46], s využitím pevného polymeru jako razítka[47] nebo přímou bezpolymerní metodou[48].



Obr.3.1-1 Experimentální uspořádání procesu CVD pro syntézu grafenu.



Obr.3.1-2 Proces CVD se znázorněním všech čtyř kroků v průběhu syntézy grafenu.

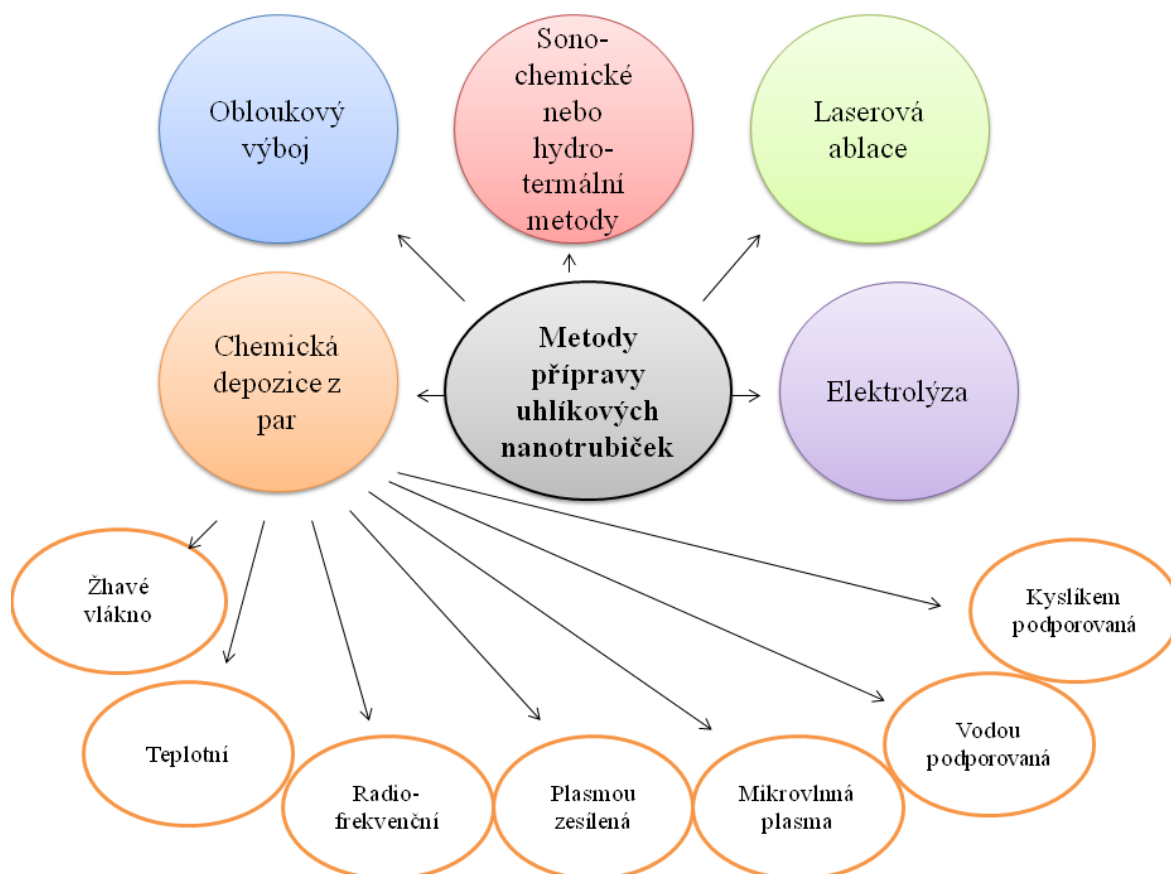
3.2 Příprava uhlíkových nanotrubiček

Do dnešního dne již bylo vyvinuto mnoho metod syntézy uhlíkových nanotrubiček (obr.3.2-1). Mezi první syntetické metody patřily obloukový výboj a laserová ablace. Tyto metody pracují za vysokých teplot. Později byly tyto metody doplněny nízkoteplotními metodami založenými na chemické depozici z par, které umožňují kontrolu délky připravovaných nanotrubiček, jejich orientace, poloměru, hustoty nebo jejich čistoty.

Metoda obloukového výboje produkuje uhlíkové nanotrubičky s menším množstvím strukturálních defektů v porovnání s ostatními metodami. Oproti tomu, výhodou laserové ablace je vznik vysoce kvalitních uhlíkových nanotrubiček s malým množstvím nečistot. Jako u syntézy grafenu, tak i u syntézy uhlíkových nanotrubiček, se v současné době upřednostňuje použití metod založených na chemické depozici z par, nejvíce plasmou zesílená (z angl. „Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, PECVD) a teplotní (z angl. „Thermal Chemical Vapour Deposition“) chemická depozice z par. Mezi nejdůležitější parametry v procesu CVD patří správná příprava a výběr katalyzátoru. Funkcí katalyzátoru je rozklad uhlíkového zdroje na substrátu prostřednictvím plasmy nebo tepla. Mezi uhlíkové zdroje se řadí uhlovodíky, jako je methan, ethan, etylén, acetylén nebo xylén. Většina těchto metod vyžaduje použití sníženého tlaku, i když byl také studován růst uhlíkových nanotrubiček za atmosférického tlaku. Mezi metody chemické depozice z par patří i proces rozkladu CO za vysokého tlaku (z angl. „High Pressure CO decomposition process“, HiPco)[14]. V tomto procesu je $\text{Fe}(\text{CO})_5$ vložen do proudu oxidu uhelnatého při vysoké teplotě a tlaku. Železo následně vytvoří kovové klastry, které slouží jako katalytická místa k podnícení Boudouardovy reakce:



Na kovových klastrech pak narůstají jednoděnné uhlíkové nanotrubičky. Výhodou této metody je její využitelnost ve velkovýrobě a snadná kontrola reakčních parametrů. Na druhé straně, nevýhodou této metody je, že uhlíkové nanotrubičky obsahují značné množství nečistot.



Obr.3.2-1 Současný přehled metod používaných pro syntézu uhlíkových nanotrubiček. Převzato z ref.[30].

4 Čištění a dělení uhlíkových nanotrubiček

Zmíněnými metodami, uvedenými v podkapitole 3.2, se připraví uhlíkové nanotrubičky ve formě prášku, který obsahuje nečistoty. Nejvýznamnějšími nečistotami jsou nanokrystalický grafit, amorfni uhlík, uhlíkové nanočástice, fullereny či kovové nanočástice vnesené do procesu syntézy prostřednictvím katalyzátoru (Fe, Ni, Co nebo Mo). V případě požadavku na uhlíkové nanotrubičky o určitém počtu stěn, poloměru nebo elektronickém typu, mohou být za nečistoty považovány také uhlíkové nanotrubičky s odlišnými strukturálními či fyzikálními vlastnostmi.

Vzhledem k tomu, že nečistoty nejen ovlivňují vlastnosti uhlíkových nanotrubiček, ale i komplikují měření jejich fyzikálních vlastností, je důležité nečistoty ze vzorku odstranit. Z hlediska toxicity uhlíkových nanotrubiček bylo ukázáno, že právě nečistoty včleněné do jejich struktury v důsledku použití kovových katalyzátorů při jejich přípravě, způsobují jejich toxicitu. Z těchto důvodů je současný výzkum zaměřen na vývoj účinné a jednoduché čisticí metody.

Metody pro čištění uhlíkových nanotrubiček mohou být rozděleny do dvou hlavních skupin. První je založena na odstranění uhlíkových nečistot nebo zbytků kovových nanočástic, pocházejících zejména z použitého katalyzátoru, při přípravě uhlíkových nanotrubiček [49–53] a druhá skupina je založena na rozdělení uhlíkových nanotrubiček podle jejich poloměru, počtu stěn, délky či podle elektronického typu.

4.1 Čisticí metody užívané pro odstranění uhlíkových nečistot a kovových nanočástic

Mezi nejpoužívanější čisticí metody uhlíkových nanotrubiček patří oxidace, žíhání, magnetická filtrace nebo funkcionalizace. Čisticí postup sestává z oxidace uhlíkových nečistot, odstranění kovových nanočástic katalyzátorů zaklíněných v uhlíkových nanotrubičkách a z následného oddělení uvolněných nečistot od uhlíkových nanotrubiček.

Oxidační ošetření uhlíkových nanotrubiček plynnou fází se používá hlavně pro odstranění uhlíkových nečistot, tedy amorfniho uhlíku a uhlíkových nanočástic. Metoda využívá toho, že tyto nečistoty jsou snáze oxidovatelné díky otevřenější struktuře a většímu množství defektů než mají uhlíkové nanotrubičky. Většina metod je založena na oxidaci

v atmosféře vzduchu[54], ale jsou i studie používající k oxidaci vodní páru[55], směs O_2 a H_2S [56], směs Ar , O_2 a H_2O [57] či směs O_2 a SF_6 nebo O_2 a $C_2H_2F_4$ [58]. Hlavní nevýhodou této metody je to, že dochází k oxidaci nejen nečistot, ale i stěn uhlíkových nanotrubiček. Míra odstranění nečistot touto metodou ale převažuje nad poškozením uhlíkových nanotrubiček.

Oxidační ošetření uhlíkových nanotrubiček v kapalně fázi slouží především k odstranění kovových nanočástic katalyzátoru z povrchu a ze struktury uhlíkových nanotrubiček. Povrch kovových částic může být na začátku procedury ošetřen v ultrazvuku. Použitím ultrazvuku dojde k rychlejšímu a účinnějšímu oddělení shluků různých nanočástic. To usnadní oxidaci kovových nanočástic kyselinou a jejich rozpuštění. Po proceduře zůstávají uhlíkové nanotrubičky v suspenzi. Důležitým kritériem je správný výběr použité kyseliny. Například pokud se použije 4 M kyselina chlorovodíková[59], dojde k odstranění převážně kovových částic. Tedy uhlíkové nanotrubičky a uhlíkové částice zůstávají nedotčeny. V případě použití silných oxidačních činidel jako je 12 M kyselina chlorovodíková[60], kyselina dusičná[61], kyselina chloristá[62] nebo směs manganistanu draselného a kyseliny sírové[63] dochází k odstranění kovových nanočástic, ale i k poškození stěn uhlíkových nanotrubiček. Vyžháním takto ošetřeného vzorku při vysoké teplotě v inertní atmosféře lze dosáhnout částečného obnovení poškozené struktury uhlíkových nanotrubiček, tedy ke snížení množství defektů ve struktuře.

Další čistící metodou je funkcionalizace[64]. Funkcionalizace, tedy navázání funkčních skupin na uhlíkové nanotrubičky se využívá k tomu, aby se nanotrubičky staly rozpustnějšími než jejich nečistoty. Díky tomu je možné oddělit uhlíkové nanotrubičky od nečistot prostou filtrací.

Žihání uhlíkových nanotrubiček při vysoké teplotě[65,66] vede k odstranění kovových nanočástic v důsledku rozdílné teplotní stability kovu a uhlíku při vysoké teplotě (>1400 °C). Žihání je prováděno buď v inertní atmosféře, anebo za vysokého vakua.

Další často využívanou metodou pro čištění uhlíkových nanotrubiček od nanočástic katalyzátoru je magnetická filtrace. Magnetická filtrace pracuje na principu magnetického přitahování mezi kovovými částicemi a magnetem. Tato metoda dovoluje odstranění ferromagnetických katalytických částic. Tyto částice jsou mechanicky odstraněny z grafické slupky uhlíkových nanotrubiček[67–69]. Tato metoda se používá buď bez předchozího chemického ošetření vzorku nebo jako závěrečné čištění po oxidaci nebo ošetření vzorku kyselinou[67].

Po čistících operacích se jako poslední krok k odstranění zbytků nečistot od uhlíkových nanotrubiček nejčastěji využívají filtrační metody nebo centrifugace. Mikrofiltrace[70] je tlakový membránový proces, který využívá membránových filtrů s póry o velikosti několika mikrometrů. Vzorek v kapalině je působením tlaku nebo vakua tlačěn na filtr. Uhlíkové nanotrubičky a malé množství uhlíkových nanočástic o určité velikosti jsou zachyceny na filtru, ostatní menší nečistoty jsou obsaženy ve filtrátu.

Centrifugace je metoda založená na působení odstředivé síly na částice v suspenzích. Dvě částice o rozdílné hmotnosti se usazují v kyvetě různě rychle při téže rychlosti odstředění. Centrifugace umožňuje oddělit amorfní uhlík, uhlíkové nanočástice a SWCNT[71,72].

4.2 Metody používané k rozdělení uhlíkových nanotrubiček podle počtu stěn

Obecně existuje celá řada separačních metod, které dovolují rozdělit uhlíkové nanotrubičky podle elektronického typu[73–77] na kovové a polovodivé, podle poloměru[78–80], délky[80,81] nebo počtu stěn[82,83].

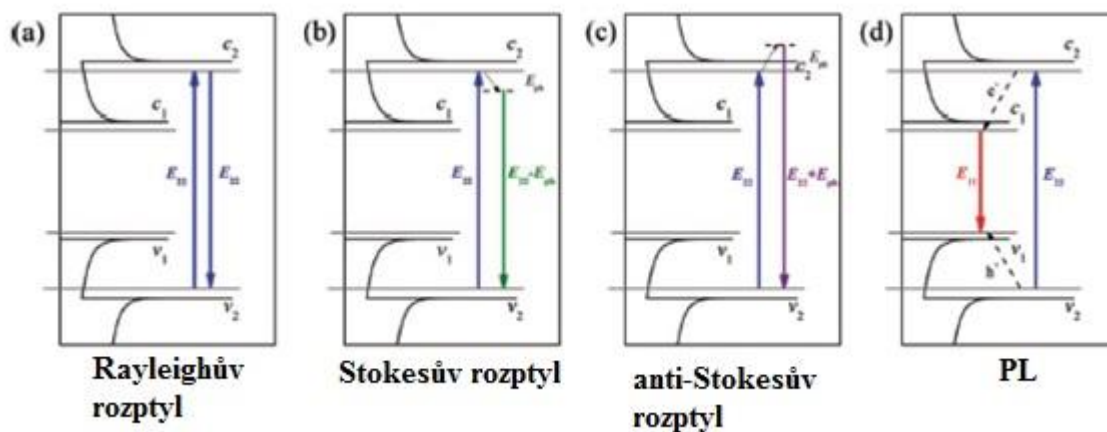
Nejrozšířenější metodou k oddělení SWCNT ze směsi uhlíkových nanotrubiček o různém počtu stěn je ultracentrifugace s gradientem hustoty (z angl. „Density Gradient Ultracentrifugation“, DGU). DGU využívá nejčastěji dvou gradientních nosičů jako jsou jodixanol[78,83,84] nebo sacharóza[74]. DGU je velice účinná, ale tento proces je relativně nákladný.

Alternativní metodou je i gelová chromatografie[40,80,85]. DGU i gelová chromatografie jsou ale relativně drahé metody a navíc nejsou použitelné pro odstranění zbytků SWCNT ze vzorku DWCNT v průmyslovém měřítku. Obě metody také vyžadují užití surfaktantu.

Pro odstranění tenkých uhlíkových nanotrubiček ze směsi nanotrubiček je účinná chemická metoda založená na reakci uhlíkových nanotrubiček s parami lithia a následném přeměnění tenkých uhlíkových nanotrubiček na karbid lithia (Li_2C_2). Touto metodou je možné odstranit jednostěnné uhlíkové nanotrubičky o poloměru menším než 1 nm[86,87]. Tato metoda je vysoce selektivní pro SWCNT a lze ji úspěšně využít k odstranění SWCNT ze směsi s DWCNT.

5 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je technika, která je založena na jevu objeveném C. V. Ramanem v roce 1928 a později nazvaném Ramanův jev (rozptyl). Když je molekula ozářena monochromatickým zářením (např. z laserového zdroje), je většina tohoto záření elasticky rozptýlena, tedy rozptýlené záření má stejnou vlnovou délku a frekvenci jako dopadající záření (tzv. Rayleighův rozptyl). V případě, že je malá část dopadajícího světla (asi 1 ppm fotonů) absorbována a vyzářena s odlišnou frekvencí (vlnovou délkou či energií) než mělo dopadající záření, jedná se o neelastický rozptylový proces, který popisuje Ramanův rozptyl. Ramanův rozptyl je dvojího druhu. Čáry, které mají nižší frekvenci než byla frekvence počátečního záření (zdroje), jsou vytvářeny molekulami v základním stavu a nazývají se Stokesovy čáry. Oproti tomu, mnohem slabší čáry s vyšší frekvencí, které se objevují kvůli molekulám v excitovaném vibračním stavu, jsou nazývány anti-Stokesovy čáry. Protože se při pokojové teplotě nachází většina molekul v jejich základním vibračním stavu, intenzita Stokesových čar je vyšší než intenzita anti-Stokesových čar. Z tohoto důvodu jsou převážně měřeny Stokesovy čáry v Ramanově spektru.



Obr.5-1: Schémata základních dovolených rozptylových procesů v polovodivých SWCNT. (a) Rayleighův rozptyl, (b) Stokesův rozptyl, (c) anti-Stokesův rozptyl a (d) fotoluminiscence (PL). Převzato z ref.[88].

Ramanova spektroskopie měří intenzitu rozptýleného záření s ohledem na Ramanův posun, což je rozdíl reciproké vlnové délky rozptýleného záření a vlnové délky excitačního záření, tzv. vlnčet s jednotkou cm^{-1} .

Ne každá vazba v molekule může vykazovat Ramanův jev. Ramanův jev může nastat pouze v případě, že v průběhu rozptylu dochází ke změně polarizovatelnosti molekuly, tedy vnější elektrické pole vyzářené excitačním zdrojem indukuje v molekule dipólový moment, který se při excitaci změní.

Ramanova spektroskopie je pokládána za nedestruktivní metodu a je velice citlivým a využívaným nástrojem pro měření uhlíkových nanostruktur. Důvodem je možnost optických přechodů mezi van Hoveho singularitami a/nebo excitonických přechodů způsobených obrovským rezonančním zesílením Ramanova signálu v uhlíkových nanotrubičkách. Závislost intenzity Stokesových čar I může být vyjádřena rovnicí 6:

$$I = \frac{c}{\left| (E_L - E_{ii} - i\gamma)(E_L + E_{ph} - E_{ii} - i\gamma) \right|^2} \quad (6)$$

kde E_L je fotonová energie laseru, E_{ii} je optický přechod (rovnice 4), E_{ph} je energie fotonu, γ je „damping“ konstanta a c zahrnuje prvky elektron-fononové matice (zde je uvažováno jako konstanta). Například pro skupinu pásů RBM (z angl. „Radial Breathing Mode“) jsou typické hodnoty $E_{ph} \approx 0,02$ eV a $\gamma = 0,05$. Intenzita pásu RBM je maximální, když se hodnota E_L blíží k hodnotě E_{ii} , tzn. nanotrubička je v rezonanci.

Intenzita rozptýleného záření je zvýšena asi o 2 - 4 řády, jestliže energie optického přechodu odpovídá energii počátečního nebo rozptýleného záření. Ramanův rozptyl je na uhlíkových nanotrubičkách velice selektivní, protože rezonuje vždy s určitým optickým přechodem.

Analýzou Ramanových spekter je možné získat kvalitativní i kvantitativní informace o studovaném materiálu. Z pozice, intenzity a pološířky určitých píků v Ramanově spektru, je možno určit typ uhlíkových nanotrubiček (polovodivé, kovové), poloměr uhlíkové nanotrubičky, chiralitu (n_1, n_2), množství defektů ve struktuře, možnost rozeznat počet vrstev v grafenu, určit velikost zrn, přítomnost hybridizace sp^3 a chemických nečistot, elastické konstanty, strukturu hran, mechanické napětí či dopování. Ramanova spektroskopie je tedy nezbytnou technikou pro studium uhlíkových nanostruktur.

5.1 Základní rezonanční podmínky

Resonanční jev nastává v přítomnosti kmitajícího vnějšího pole. K tomu, aby rezonanční jev nastal, musí být splněna jedna ze dvou rezonančních podmínek pro optické přechody.

První podmínkou je resonance s počátečním laserovým fotonem (tzv. počáteční resonance). Resonance s počátečním fotonem nastane, pokud laserové světlo má stejnou hodnotu energie (E_L) jako je hodnota energie mezi dvěma elektronovými stavy (ΔE):

$$E_L = \Delta E \quad (7)$$

Druhou podmínkou je resonance s rozptýleným fotonem (tzv. rozptylová resonance), při které hodnota energie laseru odpovídá hodnotě energie mezi dvěma elektronovými stavy (ΔE), ale navíc je tato hodnota energie zvětšena nebo zmenšena o energii fononu (E_{fon}), tedy platí:

$$E_L = \Delta E \pm E_{fon} \quad (8)$$

Uvedená rovnice 8 platí pro jednofononovou rozptylovou rezonanční podmínku, ve které znaménko (+) odpovídá Stokesovu rozptylu a znaménko (-) odpovídá anti-Stokesovu rozptylu. V případě dvoufononové rozptylové rezonanční podmínky se rovnice 8 upraví následovně:

$$E_L = \Delta E \pm 2E_{fon} \quad (9)$$

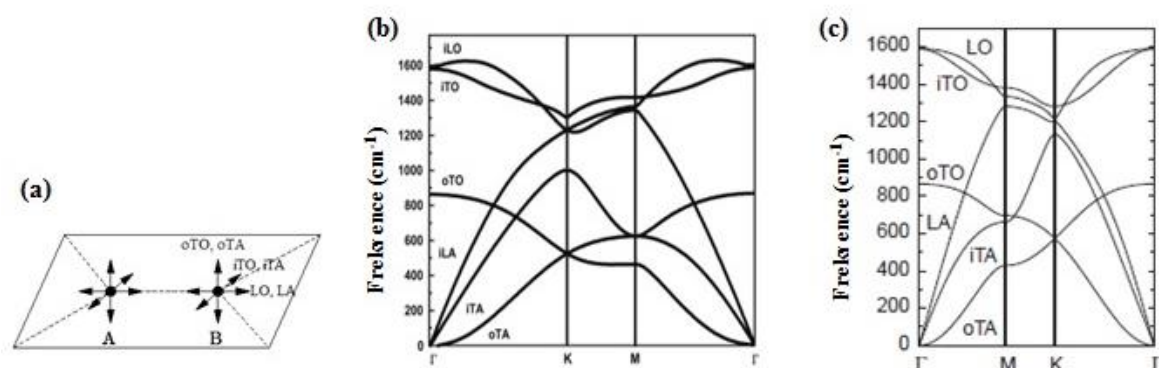
V případě, že se energie laseru (E_L) neshoduje s rezonančními energiemi, pak odpovídající signál vede k neresonančnímu Ramanovu spektru, které je mnohem méně intenzivní než rezonanční Ramanovo spektrum.

5.2 Fononová disperze

Ramanova spektroskopie je metoda vhodná pro studium vzájemných podobností a odlišností sp^2 uhlíkových nanostruktur. Píky v Ramanově spektru odpovídají fononům o určité energii, tedy kvantům atomové vibrace, které jsou hlavním zdrojem Ramanových signálů.

Pro výpočet fononové disperze se nejčastěji využívá metody ZF (vysvětleno v podkapitole 2.2.2). Na obr.5.2-1a jsou ukázány různé pohyby uhlíkových atomů v grafenu a na obr.5.2-1b je znázorněna fononová disperze pro monovrstvu grafenu, vypočítaná metodou ZF. Monovrstva grafenu se dvěma atomy v základní buňce má tři optické (iTO, LO, oTO) a tři akustické větve (iTA, LA, oTA). Větve iTO a LO zastupují vibrace v rovině mezi

dvěma sousedními atomy a větve oTO a oTA zase mimorovinné vibrace atomů v grafenu. Zatímco módy iTA a LA zobrazují normální lineární disperzi v bodu Γ ($q = 0$), pro větev oTA je fononová disperze kvadratická ($\omega \propto q^2$)[32] a vychází z bodové grupy symetrie grafenu D_{6h} . Dalším důsledkem symetrie je lineární křížení fononů oTA/oTO a LA/LO v bodě K. Vzhledem k tomu, že SWCNT mohou být považovány za srolovanou grafenovou vrstvu, v jejich fononové disperzi se objeví také šest fononových větví zobrazených v obr.5.2-1c. Pro výpočet se využívá také ZF aproximace vycházející z monovrstvy grafenu. I když tato jednoduchá metoda může být použita pro každou nanotrubičku, má určité nedostatky, jejichž vinou jsou takto provedené výpočty nepřesné. Například efekt zakřivení uhlíkových nanotrubiček způsobuje odlišné délky a úhly vazeb C-C. Také rehybridizace elektronových π vazeb se při výpočtech nebere v úvahu, což může vést v případě malých poloměrů nanotrubiček k nesprávným výsledkům. Proto byla tato metoda modifikována a do výpočtu fononové disperze uhlíkových nanotrubiček byly zahrnuty silové konstanty grafitu[89], což umožnilo vypočítat fononovou disperzi pro každou chiralitu uhlíkové nanotrubičky a získat přesnější výsledky v případě uhlíkových nanotrubiček s velmi malými poloměry.



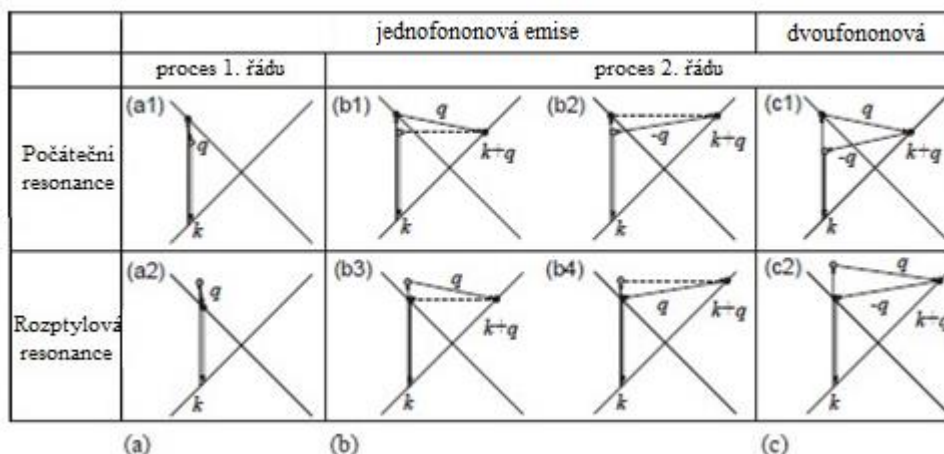
Obr.5.2-1: (a) Pohyby uhlíkových atomů v grafenu s vyznačenými směry jednotlivých fononů. (b) Fononová disperze pro monovrstvu grafenu s šesti fononovými větvemi. Převzato z ref.[90]. Jednotlivé fononové větve jsou označeny: LO – podélný optický fonon, LA - podélný akustický fonon, iTO – rovinný příčný optický fonon, iTA - rovinný příčný akustický fonon, oTO – mimorovinný příčný optický fonon a oTA – mimorovinný příčný akustický fonon. (c) Fononová disperze uhlíkových nanotrubiček vycházející z fononové disperze grafenu s užitím silových konstant. Převzato z ref.[34,91].

5.3 Klasifikace Ramanových rozptylových procesů

Obrázek 5.3-1 ukazuje přehled různých rezonančních Ramanových procesů. V závislosti na počtu emitovaných fononů před relaxací mřížky nazýváme Ramanův proces jednofononový, dvoufononový atd.

Základní rezonanční Ramanův rozptylový proces je prvního řádu, který poskytuje Ramanova spektra, zahrnující jednofononovou emisi (obr.5.3-1a). V případě Ramanova procesu prvního řádu dochází pouze k tzv. „intra-valley“ procesu (při podmínce q), což znamená, že proces fononového rozptylu se uskuteční pouze v blízkém okolí bodu K (nebo K'). Procesem prvního řádu je možné vysvětlit mód G. Tento mód je spojen s disperzí fononů iTO a LO (podkapitola 5.2).

V Ramanově procesu druhého řádu může dojít jak k „intra-valley“ procesu, tak i k „inter-valley“ procesu, vzhledem k tomu, že během fononového rozptylového procesu dochází k přechodu elektronu od bodu K k bodu K' nebo naopak. V důsledku tohoto procesu se v Ramanově spektru objevuje mód D a mód 2D. Mód 2D zahrnuje dva fonony iTO v blízkosti bodu K a mód D zahrnuje jeden fonon iTO a rozptyl na defektu. V případě dvouresonančního (DR) Ramanova procesu druhého řádu (obr.5.3-1b) elektron s vlnovým vektorem k absorbuje dopadající foton. Elektron se poté neelasticky rozptýlí na fononu nebo defektu s vlnovým vektorem q do stavu s vlnovým vektorem $k+q$. Následně je elektron rozptýlen zpět do stavu s vlnovým vektorem k , rekombinuje s dírou a emituje foton. Dvouresonanční proces je vysvětlen dvouresonanční Ramanovou teorií[92–96]. Dvourozptylový proces zahrnuje buď elastický rozptyl vzniklý prostřednictvím defektů v krystalu (mód D) a nebo opět neelastický rozptyl na fononu (mód 2D).



Obr.5.3-1: Resonanční Ramanovské procesy: (a) Prvního řádu a (b) jednofononový druhého řádu, (c) dvoufononový druhého řádu. Nahoře je vždy znázorněna počáteční fononová resonance a dole je rozptylová fononová resonance. Čárkovaný přechod odpovídá elastickému rozptylu. Resonanční body jsou znázorněny jako tmavé tečky. Převzato z ref.[92].

Ramanův proces může být realizován rovněž rozptylem děr. U grafenu, který má valenční i vodivostní pásy téměř zrcadlové vůči Fermiho energii, může díky tomu dojít k výskytu trojresonančního Ramanova procesu[93]. V tomto procesu namísto toho, aby byl elektron rozptýlen zpět fononem s vlnovým vektorem $-q$, je rozptýlena zpět díra s vlnovým vektorem $+q$. V tomto případě je vytvoření páru elektron-díra resonanční proces, kde jak elektronový tak děrový rozptyl je resonanční proces. Proto se u trojresonančního procesu všechny jednotlivé kroky z běžného dvouresonančního procesu stanou resonančními. Tato trojresonanční podmínka tím pádem může vysvětlit důvod vyšší intenzity módu 2D než intenzity módu G v monovrstvě grafenu[97]. Velká intenzita módu 2D v monovrstvě grafenu však byla také vysvětlena v rámci dvouresonančního procesu [98].

5.4 Základní vibrační módy aktivní v Ramanově spektru

Ramanova spektroskopie je praktickým nástrojem pro charakterizaci uhlíkových nanostruktur a je vysoce citlivá k jejich elektronové struktuře. Důležitými módy pozorovanými v Ramanově spektru jsou módy G a 2D, které jsou přítomné ve všech uhlíkových materiálech. Jejich pozice (vlnočet, frekvence), intenzita a šířka píků jsou ale ovlivněny dalšími faktory, jako je počet grafenových vrstev, vnější dopování, napětí a excitační energie laseru.

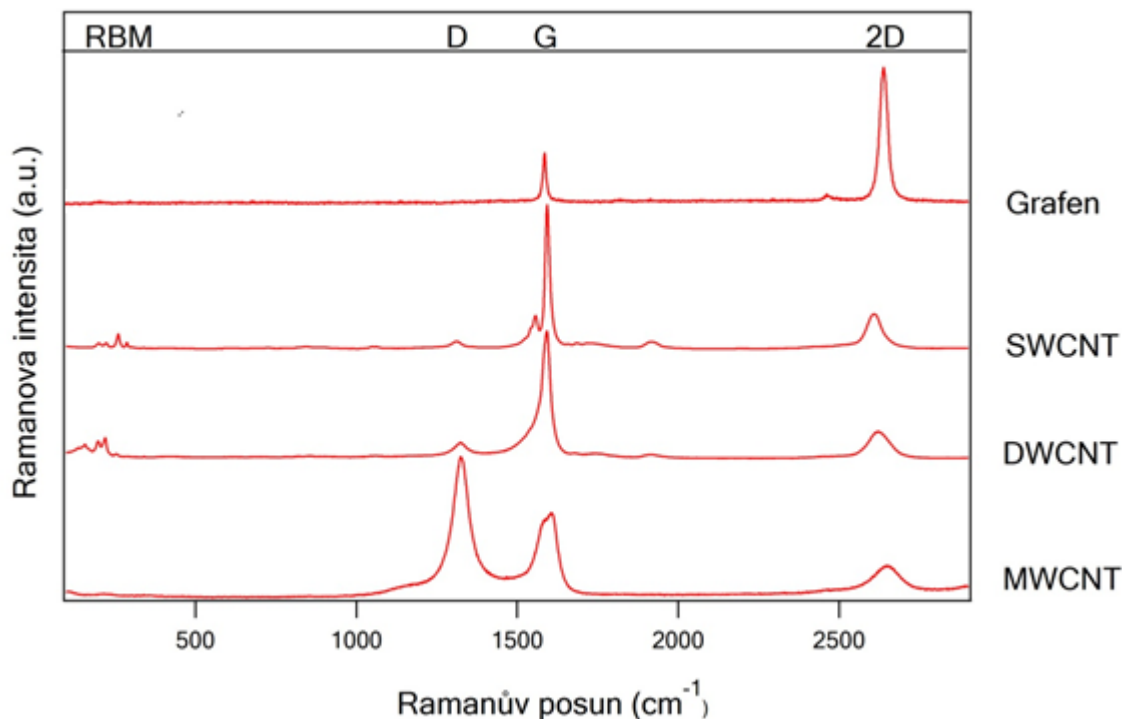
Mezi základní vibrační módy aktivní v Ramanově spektru uhlíkových nanotrubiček a grafenu patří mód G (TG) a mód 2D (G²). Dalším důležitým módem je skupina pásů RBM (dýchací mód), který se vyskytuje jen v Ramanových spektrech uhlíkových nanotrubiček. V Ramanově spektru se také často vyskytuje mód D (defektní), jehož intenzita odráží míru poškození struktury uhlíkových nanostruktur. Stručný přehled základních módů objevujících se v Ramanových spektrech uhlíkových nanostruktur zobrazuje tabulka 5.4-1.

Tabulka 5.4-1: Základní vibrační módy aktivní v Ramanově spektru uhlíkových nanotrubiček a grafenu.

Název módu	Vlnočet (cm ⁻¹)	Ramův rozptylový proces	Poznámka
RBM	100 - 400	Prvního řádu	Pouze v uhlíkových nanotrubičkách, vibrace poloměru.
D	1250 - 1400	Jednofononový+defekt dvouresonanční	mód LO nebo iTO, „inter-valley“ rozptyl.
G	1582*, 1590#	Prvního řádu	Přítomný ve všech uhlíkových nanostrukturách
2D	2500 - 2800	Dvoufononový dvouresonanční	Overtone módu D

* pro grafen; # pro uhlíkové nanotrubičky

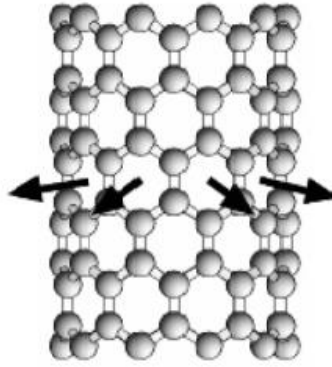
Na obr.5.4-1 jsou znázorněna Ramanova spektra uhlíkových nanostruktur, tedy monovrstvy grafenu, SWCNT, DWCNT a MWCNT, změřená s excitační energií laseru o hodnotě 1,96 eV. Jednotlivé vibrační módy aktivní v Ramanově spektru jsou ve spektru označeny a v následujících podkapitolách budou podrobně vysvětleny.



Obr.5.4-1: Přehled Ramanových spekter uhlíkových nanostruktur: monovrstvy grafenu, SWCNT, DWCNT a MWCNT, s vyznačením jednotlivých vibračních módů aktivních v Ramanově spektru. Excitační energie laseru je 1,96 eV.

5.4.1 Skupina pásů RBM

Charakteristickou vibrací uhlíkových nanotrubiček aktivní v Ramanově spektru je radiální dýchací mód (z angl. „Radial Breathing Mode“, RBM) patřící do symetrie A_{1g} (nebo A_1). Tento mód je charakterizován vibracemi všech uhlíkových atomů v radiálním směru (obr.5.4.1-1). Skupina pásů RBM se objevuje v Ramanově spektru při hodnotách mezi 100-400 cm^{-1} v důsledku rezonančního Ramanovského procesu prvního řádu.

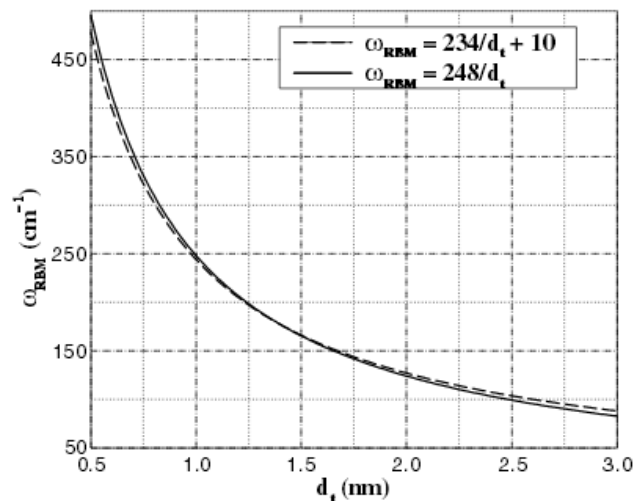


Obr.5.4.1-1: Obrázek znázorňující atomové vibrace pásu RBM. Převzato z ref.[99].

Pro uhlíkové nanotrubičky, které mají poloměr nanotrubičky menší než 3 nm platí, že frekvence radiálního dýchacího módu ω_{RBM} souvisí s poloměrem nanotrubičky d podle rovnice 10[100–102]:

$$\omega_{RBM} = \frac{C_1}{d} + C_2 \quad (10)$$

Konstanty C_1 a C_2 se v literatuře[34,95,96] liší. Konstanta C_1 se nejčastěji uvádí v rozmezí hodnot mezi 220 a 230 nm/cm a konstanta C_2 při hodnotách mezi 10 a 20 cm^{-1} . Konstanta C_2 charakterizuje interakce SWCNT ve svazku, proto pro jednotlivé izolované nanotrubičky je její hodnota nulová.



Obr.5.4.1-2: Závislost frekvence pásu RBM na poloměru uhlíkové nanotrubičky. Čárkovaná křivka odpovídá svazku SWCNT a plná křivka izolovaným SWCNT. Převzato z ref.[99].

Později Araujo a kol. publikovali upravenou rovnici pro výpočet poloměru uhlíkových nanotrubiček[103]:

$$\omega_{RBM} = \frac{227}{d} \sqrt{1 + C \cdot d^2} \quad (11)$$

kde C odráží vliv van der Waalsových sil mezi SWCNT a jejich prostředím. Oproti rovnici 10 tato nová rovnice vyžaduje hodnotu pouze jednoho parametru, to usnadňuje vyhodnocení experimentálních dat pro různé vzorky a různé metody přípravy vzorků[104,105].

Pro skupinu pásů RBM je také typické, že jejich rezonanční profily jsou citlivější ke změně excitační energie laseru než v případě ostatních Ramanových módů[106]. V rezonančním profilu skupiny pásů RBM dochází u defektních uhlíkových nanotrubiček ke snížení maxima intenzity a posunu jeho pozice oproti nedefektním vzorkům[107]. Resonanční profil skupiny pásů RBM defektních uhlíkových nanotrubiček je také rozšířený, což může být vysvětleno vytvářením nových energetických hladin v elektronové hustotě stavů kvůli defektům[108]. Defekty totiž představují lokální napětí ve struktuře uhlíkových nanostruktur, které pozměňuje pozici uhlíkových atomů.

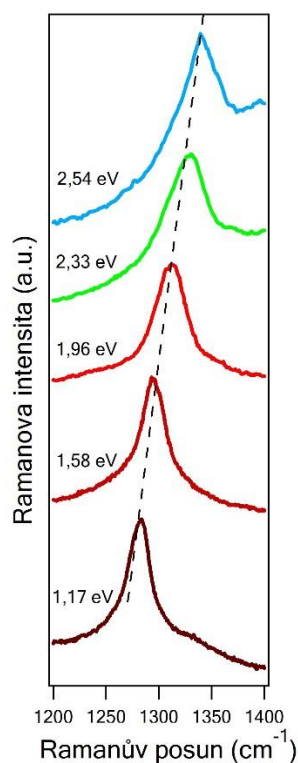
Z pozice skupiny pásů RBM lze také stanovit chirální indexy (n_1, n_2) daných uhlíkových nanotrubiček[109,110], což je důležité zejména v případě kovových uhlíkových nanotrubiček, u nichž nelze určit chiralitu z luminiscenčních dat.

5.4.2 Mód D

Přítomnost módu D v Ramanově spektru je zapříčiněna přítomností defektů v šesterečné mřížce uhlíkových nanostruktur. Původ módu D je vysvětlen dvouresonanční teorií. Mód D se objevuje v Ramanově spektru mezi hodnotami 1250 - 1400 cm^{-1} . Mód D vykazuje frekvenční posun s měnící se excitační energií laseru, což je důsledkem dvouresonančního modelu (obr.5.4.2-1). Tento jev se nazývá disperzní chování[34,93].

Pro stanovení množství defektů se proto využívá poměru absolutní hodnoty intenzity módu D a absolutní hodnoty intenzity módu G nebo módu 2D. Poměr intenzit módu D a módu G (I_D/I_G) je pro vyhodnocení defektů výhodný, protože mód G není závislý na defektech. Totéž platí i pro poměr intenzit módu D a módu 2D (I_D/I_{2D}). Jelikož ale mód 2D vychází také z dvouresonančního procesu tak jako mód D, je předpokládáno, že tento poměr defekty ve struktuře stanoví přesněji.

Na výskyt módu D v Ramanově spektru má také vliv orientace hran grafenu. Rozptyl elektronů na zig-zag hraně je „intra-valley“ proces, zatímco pro židličkovou hranu je to „inter-valley“ proces. Proto pouze hrany se židličkovou orientací se mohou účastnit dvouresonančního procesu a tím zapříčiňují výskyt módu D v Ramanově spektru.



Obr.5.4.2-1: Závislost pozice módu D na excitační energii laseru.

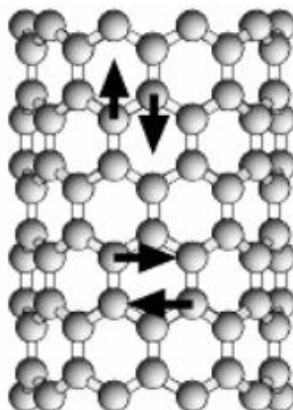
5.4.3 Mód G

Další vibrací aktivní v Ramanově spektru uhlíkových nanotrubiček je mód G (také označovaný zkratkou TG) patřící k tangenciálnímu pohybu uhlíkových atomů. Symetrie módu G je vztažena k módu grafitu E_{2g} , ale v CNT se mód G objevuje v důsledku rozštěpení módu grafitu E_{2g} na šest módů, a to po dvou od stejné symetrie, tj. A (A_{1g}), E_1 (E_{1g}) a E_2 (E_{2g}) (obzvláště v židličkových nanotrubičkách)[111]. Toto rozštěpení E_{2g} módu grafitu na další píky je zapříčiněno zakřivenou plochou nanotrubičky a tím i snížením její symetrie. V závislosti na chiralitě nanotrubiček se na výsledné symetrii módu G účastní tři až šest módů symetrie. Módy E_1 a E_2 mají však mnohem slabší Ramanovu intenzitu než zcela symetrické módy A_1 [112]. Proto se v analýze uvažují jen dvě hlavní složky módu G pocházející z módu

A_1 , označované jako G^+ a G^- . Tyto dva módy G^+ a G^- jsou v Ramanově spektru dobře rozlišitelné a odpovídají frekvencím při 1590 a 1560 cm^{-1} . Mód G^+ odpovídá uhlíkovým atomům, které vibrují podél osy nanotrubičky a mód G^- zase uhlíkovým atomům, které vibrují kolmo na osu nanotrubičky (obr.5.4.3-1). Zatímco mód G^+ je nezávislý na poloměru nanotrubičky d a náleží k módu A_1^{LO} , mód G^- se mění s poloměrem podle rovnice 12[34] a je přiřazen k módu A_1^{TO} :

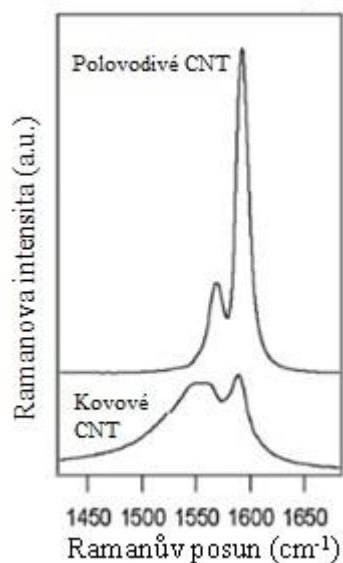
$$\omega_{G^-} = \omega_0 + \frac{\beta}{d^n} \quad (12)$$

kde $\omega_0 \approx 1591 \text{ cm}^{-1}$, $n \approx 2$ (hodnota n závisí na literárním zdroji) a $\beta = -45,7 \text{ nm}^{-1}$ pro polovodivé nanotrubičky a $-79,5 \text{ nm}^{-1}$ pro kovové nanotrubičky.



Obr 5.4.3-1: Obrázek znázorňující atomové vibrace módu G. Převzato z ref.[99].

Pomocí tvaru módu G je možné jednoduše rozlišit elektronický typ uhlíkových nanotrubiček. Jak je vidět na obr.5.4.3-2, mód G^- je v případě kovových uhlíkových nanotrubiček značně rozšířen, zatímco v případě polovodivých uhlíkových nanotrubiček je mód G^- velice úzký. Rozšíření módu G^- v případě kovových uhlíkových nanotrubiček se nazývá tzv. Breit-Wigner-Fano (BWF) rozšíření, které pochází z fonon-elektronové interakce.



Obr.5.4.3-2: Mód G jednotěnných uhlíkových nanotrubiček pro polovodičivé (nahore) a kovové (dole) nanotrubičky. Převzato z ref. [113].

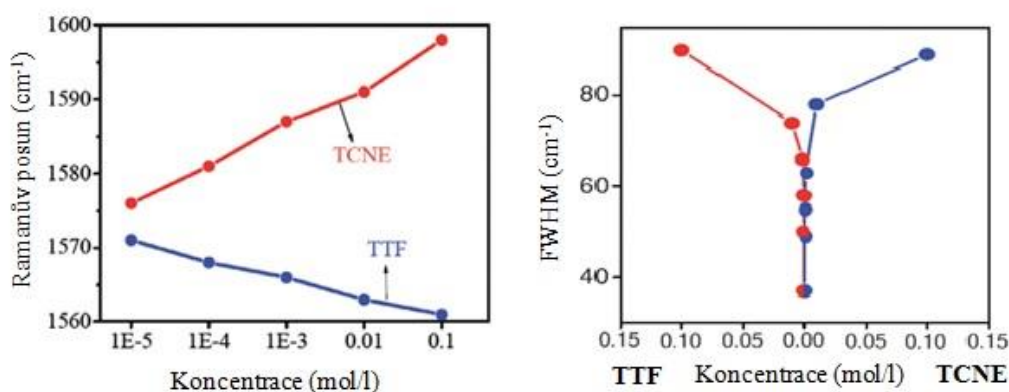
Kovové uhlíkové nanotrubičky vykazují dva efekty, které nejsou pozorovány v polovodičivých nanotrubičkách, Kohnovu anomálii a excitaci plazmonu. Kohnova anomálie je zodpovědná za frekvenční posun módu G k nižším frekvencím a za rozšíření módu G kovových nanotrubiček. Bylo zjištěno, že energetický posun Fermiho hladiny blíže k energii fononu módu G odstraňuje efekt Kohnovy anomálie. Pokud je Kohnova anomálie odstraněna, mód G se posune opět k vyšším hodnotám frekvencí a zúží se, což může mít za následek zvýšení jeho intenzity (výšky). Teoreticky Kohnova anomálie vyplývá z elektron-fononové interakce přítomné v kovových nanotrubičkách[114–116]. V kovových nanotrubičkách nastává buď pro fonony s $q = 0$ nebo s $q = K$, protože Fermiho plocha obsahuje pouze dva body.

Elektronová struktura grafenu je podobná elektronové struktuře kovových uhlíkových nanotrubiček, proto je chování módu G v důsledku vlivu Kohnovy anomálie a excitace plasmonu pozorovatelné i u grafenu.

Důležitým znakem módu G je jeho frekvenční závislost na dopování uhlíkových nanotrubiček i grafenu. Posun pozice módu G v Ramanově spektru často nastává díky dopování uhlíkových nanotrubiček i grafenu elektrony či děrami od substrátu nebo od okolního prostředí, anebo v důsledku jejich funkcionalizace. Změny pozice módu G jsou tedy důležité pro měření interakcí přenosu náboje mezi molekulou a uhlíkovou nanostrukturou. Bylo publikováno[117], že elektronové donory jako je anilin nebo tetrathiafulvalen (TTF) s rostoucí koncentrací posouvají mód G grafenu k nižším frekvencím, zatímco elektronové

akceptory jako je nitrobenzen nebo tetrakynoethylén (TCNE) posouvají mód G grafenu k vyšším frekvencím (obr 5.4.3-3a).

V důsledku dopování grafenu dochází i ke změně šířky v polovině výšky (z angl. „Full-Width at Half Maximum“, FWHM) módu G, jejíž hodnota se snižuje ve srovnání s původním nedopovaným grafenem. Při použití koncentrovanějšího roztoku TTF nebo TCNE bylo ale pozorováno zvýšení hodnoty FWHM módu G (obr 5.4.3-3b).



Obr.5.4.3-3 (a) Pozice a (b) pološířka módu G grafenu v závislosti na postupném zvýšení koncentrací roztoků TCNE a TTF. Převzato z ref.[117].

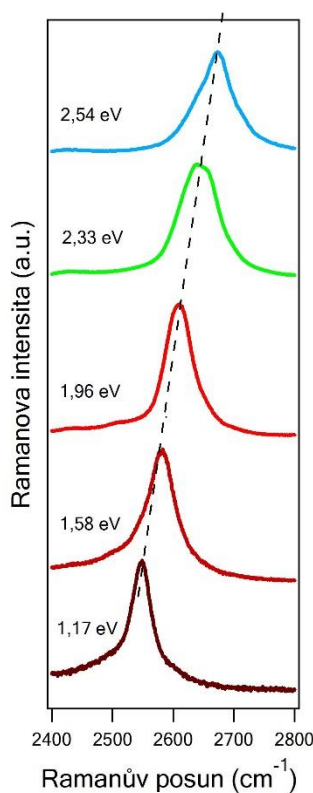
Účinek chemického dopování se také liší v závislosti na počtu vrstev grafenu. Studie přenosu náboje mezi molekulou a grafenem v závislosti na počtu vrstev grafenu ukazuje, že účinek přenosu náboje je větší v případě dopování monovrstvy a dvojvrstvy grafenu než v případě dopování trojvrstvy či čtyřvrstvy grafenu[118].

Změny v pozici módu G také nastávají při působení vnějších podmínek na grafen, tedy vlivem různé teploty[119] nebo při mechanickém napětí grafenu[120,121]. Bylo zjištěno, že se zvyšující se teplotou dochází k posunu pozice módu G k nižším frekvencím. Stejný jev byl pozorován i při tahové deformaci. Tahová deformace snižuje pozici módu G, zatímco tlaková deformace způsobuje posun pozice módu G k vyšším frekvencím. V důsledku mechanického napětí dochází i k rozštěpení módu G na dva píky, označované píky G^+ a G^- , což nastává v důsledku snižování krystalové symetrie. Pozice obou píků G^+ i G^- se mění lineárně s mechanickým napětím. Bylo zjištěno, že při 1 % tahové deformaci dochází ke změně pozice píku G^+ asi o -10 cm^{-1} a píku G^- přibližně o -31 cm^{-1} [122].

Také se předpokládá, že absolutní intenzita módu G není závislá na defektech vzniklých ve struktuře uhlíkových nanostruktur. Proto poměr intenzit módů D a G (I_D/I_G) může být využit pro studium vývoje a množství defektů, jak bylo uvedeno v podkapitole 5.4.2.

5.4.4 Mód 2D

Mód 2D se označuje také jako mód G' a je považován za tzv. overtone módu D (overtone je harmonický násobek základních čar vazeb a jejich lineární kombinace). Vzhledem k tomu, že hodnota pozice módu 2D je dvojnásobkem hodnoty pozice módu D, mód 2D se objevuje v Ramanově spektru mezi hodnotami $2500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$. Mód 2D se objevuje v Ramanově spektru v důsledku dvoufononového - dvouresonančního Ramanova procesu. Stejně jako mód D, i mód 2D vykazuje disperzní chování, tedy potvrzuje lineární závislost pozice módu 2D na excitační energii laseru (obr.5.4.4-1).



Obr.5.4.4-1: Závislost pozice módu 2D na excitační energii laseru.

Pološířka a intenzita módu 2D je ovlivněna defekty[107]. Čím více defektů je přítomno ve struktuře uhlíkových nanotrubiček, tím více se sníží intenzita módu 2D. Tento poznatek je důležitý pro vyhodnocení defektů pomocí Ramanovy spektroskopie. Obecně se pro vyhodnocování defektů využívá poměru intenzit módů D a 2D (I_D/I_{2D}) s předpokladem, že I_{2D} je nezávislá na množství defektů. Také bylo ukázáno, že uhlíkové nanotrubičky s defekty

vykazují novou složku módu 2D posunutou k nižším frekvencím, v důsledku fononové renormalizace na defektech[123].

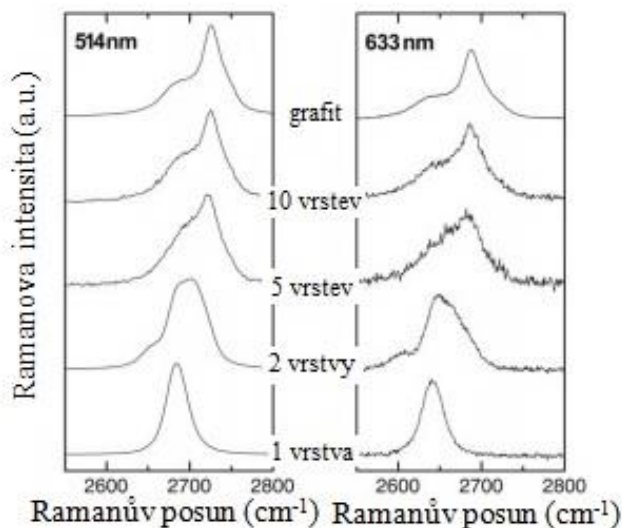
Prostřednictvím studie módu 2D je možné také získat informace o DWCNT. Bylo ukázáno, že mód 2D odpovídající DWCNT tvoří dublet v Ramanově spektru, ve kterém složka posunutá k nižším frekvencím odpovídá vnitřním nanotrubičkám a druhá složka odpovídá vnějším nanotrubičkám[124]. Menší rozštěpení módu 2D, poukazující na jemné rozštěpení van Hoveho singularit, vznikající kvůli tzv. trigonal warping jevu[125,126], bylo také pozorováno pro izolované kovové SWCNT. Také bylo zjištěno, že se zvyšující se excitační energii laseru dochází ke zvýšení intenzity módu 2D a tím i ke zvýšení relativní plochy složky módu 2D patřící vnějším uhlíkovým nanotrubičkám. Oproti tomu chování vnitřních uhlíkových nanotrubiček je nemonotónní[124].

Mód 2D je také citlivý k poloměru a chiralitě uhlíkových nanotrubiček. Pozice módu 2D (ω_{2D}) je nepřímo úměrná k poloměru uhlíkové nanotrubičky (d):

$$\omega_{2D} = C_1 - \frac{C_2}{d} \quad (13)$$

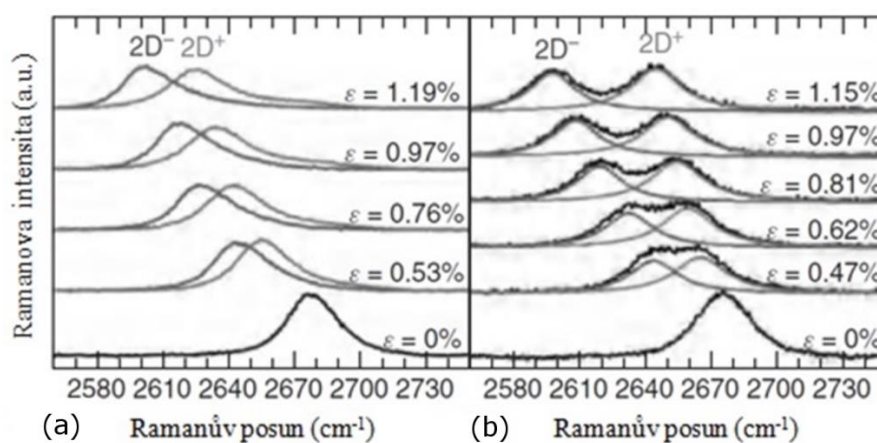
kde konstanta C_1 odpovídá pozici o hodnotě $2708,1 \text{ cm}^{-1}$ a C_2 hodnotě $35,4 \text{ nm/cm}$ [127].

V případě grafenu se mód 2D, přesněji jeho tvar a FWHM (obr.5.4.4-2) používá nejčastěji pro rozlišení počtu vrstev grafenu.



Obr.5.4.4-2: Závislost tvaru a FWHM módu 2D na počtu grafenových vrstev při použití různých excitačních energií laseru. Převzato z ref.[128].

Hlavním rysem módu 2D je jeho frekvenční závislost na velikosti změny krystalové symetrie uhlíkových nanostruktur v důsledku působení mechanického napětí. Například pro mechanickou deformaci grafenu platí, že při 1 % deformaci dochází k posunu pozice módu 2D asi o -64 cm^{-1} [122]. Také již bylo pozorováno rozštěpení módu 2D pod mechanickým napětím[129]. V případě aplikace jednoosého napětí podél hrany grafenu dochází k rozštěpení módu 2D na dva píky - označené $2D^-$ a $2D^+$. Změna jejich pozice se mění v závislosti na chiralitě hrany grafenu (obr.5.4.4-3).



Obr.5.4.4-3: Rozštěpení módu 2D v důsledku aplikace různých hodnot jednoosého napětí při energii laseru o hodnotě 2,14 eV. (a) Pro židličkovou orientaci hrany grafenu. (b) Pro zig-zag orientaci hrany grafenu. Převzato z ref.[129].

6 *In-situ* spektroelektrochemie uhlíkových nanostruktur

Kombinací různých spektroskopických a elektrochemických metod je možné získat podrobné informace o meziproduktech a produktech elektrochemických reakcí. Také mohou být zjištěny procesy vzniku a stabilizace nabitých částic a mechanismy reakcí přenosu náboje. Metodami *in-situ* je prováděno současně spektroskopické měření společně s elektrochemickým experimentem.

Do současnosti bylo vyvinuto několik důležitých kombinací *in-situ* spektroelektrochemických metod, jako např. ESR spektroelektrochemie, NMR spektroelektrochemie, UV-vis-NIR spektroelektrochemie, luminiscenční spektroelektrochemie, IR spektroelektrochemie nebo Ramanova spektroelektrochemie.

První pilotní studie, která se řadí na počátek vývoje *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie, byla publikována v roce 1997[130] a pojednává o měření Ramanových spekter v průběhu chemického dopování SWCNT elektronovými donory (K, Rb) nebo akceptory (I₂, Br₂). V roce 1999 byla poprvé zveřejněna studie již s elektrochemickým přístupem, ve které bylo popsáno měření vzorku SWCNT Ramanovou spektroskopií v průběhu jeho anodické oxidace v konc. H₂SO₄[131]. Tato studie ještě neměla povahu přímého elektrochemického dopování vzorku, vzhledem k tomu, že nejdříve proběhla neřízená chemická reakce H₂SO₄ se studovaným vzorkem SWCNT, poskytující komplex s přenosem náboje. Komplex byl vytvořen bez přítomnosti elektrochemického nabíjení. V roce 2000 byla v práci prof. Kavana ukázána spektroelektrochemická studie CNT ve vodném roztoku KCl[132]. V této práci byla *in-situ* spektroelektrochemie představena jako praktická metoda pro studium elektronové struktury uhlíkových nanostruktur, vzhledem k tomu, že dovoluje snadné a kontrolované dopování studovaného vzorku. Hlavní výhodou *in-situ* spektroelektrochemie oproti chemickému dopování je, že umožňuje snadnou kontrolu hladiny dopování a široký výběr částic kompenzujících náboj. Ramanova spektra uhlíkových nanotrubiček jsou silně resonantně zesílena. Změna intenzity spekter v důsledku dopování je řízena vyhasínáním optických přechodů ΔE_{11}^S , ΔE_{22}^S , ΔE_{33}^S , ΔE_{11}^M atd..

6.1 Základní elektrochemické procesy probíhající na rozhraní uhlíkových nanostruktur a roztoku elektrolytu

Elektrochemické chování uhlíkových nanotrubiček je podobné elektrochemickému chování grafitu, ale v případě uhlíkových nanotrubiček dochází navíc k jevům způsobeným specifickou elektronovou strukturou, danou v důsledku zakřivení jejich povrchu (podkapitola 2.2.2).

Elektrochemické reakce, na rozhraní pevného elektrodového materiálu a elektrolytu, jsou řízeny poměrem vkládaného napětí ku síle přenosu elektronů napříč fází. Na rozhraní takového systému vzniká elektrochemická dvojvrstva. Elektrochemické dopování uhlíkových nanostruktur při vkládaných elektrodových potenciálech, jejichž hodnota není příliš vzdálena od potenciálu otevřeného obvodu (U_{OCP}), je ovládáno utvořením kapacitní dvojvrstvy s malými příspěvky Faradaické pseudokapacitance na defektních místech ve struktuře podle rovnice 14[132–134]:



Elektrochemie může kontrolovat pozici Fermiho hladiny (E_F) v kovu nebo polovodiči pomocí změny hodnoty vkládaného elektrodového potenciálu. Pozice Fermiho hladiny ve vztahu k energiím nejvýše obsazeného molekulového orbitalu (z angl. „Highest Occupied Molecular Orbital“, HOMO) a nejnižší neobsazeného molekulového orbitalu (z angl. „Lowest Unoccupied Molecular Orbital“, LUMO) redoxního systému termodynamicky kontroluje možné reakce vedoucí k oxidaci nebo k redukci těchto systémů v roztoku.

Rychlost elektrodové reakce je vyjádřena proudovou hustotou i . Proudová hustota je závislá exponenciálně na elektrodovém potenciálu U (vztaženého k rovnovážnému potenciálu U_0) podle Butler-Volmerovy rovnice:

$$i = i_0 \left[\exp \frac{-\alpha n F (U - U_0)}{RT} - \exp \frac{(1 - \alpha) n F (U - U_0)}{RT} \right] \quad (15)$$

kde hodnota $(U - U_0)$ je aktivační energie přesunu elektronu napříč fází, R je universální plynová konstanta, T je termodynamická teplota, n je počet přenesených elektronů a α je přenosový koeficient, který udává vliv elektrodového potenciálu na rychlost (a preferenci) elektrodových reakcí (v symetrických situacích je roven hodnotě 0,5).

Pro uhlíkové nanotrubičky je referenční rovnovážný potenciál U_0 definován jako stav, při kterém jsou všechny vazebné orbitály zaplněny a všechny protivazebné orbitály jsou prázdné. Tento rovnovážný stav poskytuje jeden obsazený π orbital na uhlíkový atom[135]. Pokud by na elektronový přenos měl vliv pouze potenciál, rychlost přenosu by se mohla zvýšit. V důsledku geometrie na fázovém rozhraní, přenos hmoty určuje výslednou koncentraci redoxních molekul na elektrodě a tím omezuje rychlost elektrodoých reakcí.

Elektrodoá reakce může být anodická (oxidace) nebo katodická (redukce), což závisí na pozici Fermiho hladiny v pevné fázi elektrody vztažené k pozici HOMO a LUMO redoxních molekul v roztoku elektrolytu. Elektrický proud je katodický pokud LUMO redoxní molekuly je níže než Fermiho hladina. V takovém případě je přenos elektronu energeticky upřednostněn směrem od elektrody k redoxní molekule, což vede k elektrochemické redukci. Opačně, proud je anodický pokud HOMO redoxní molekuly je výše než Fermiho hladina, což vede k upřednostnění přenosu elektronu z redoxní molekuly k elektrodě, což má za následek elektrochemickou oxidaci. V obou případech dochází ke změně elektronových stavů redoxních molekul a tím k vytvoření nové chemické entity. Každý přenos elektronu způsobující chemické změny redoxní molekuly při povrchu elektrody je nazýván faradaickou reakcí.

K chemické změně redoxní molekuly ale nemusí dojít vždy přenosem náboje. Přenos náboje může ovlivnit změnu elektrických vlastností dvojvrstvy na elektrochemickém rozhraní. Tato dvojvrstva může být považována za kondenzátor, na jehož obou stranách může být rozložení náboje změněno přenosem náboje. V tomto případě se elektrický proud nazývá nefaradaický (i_{nf}).

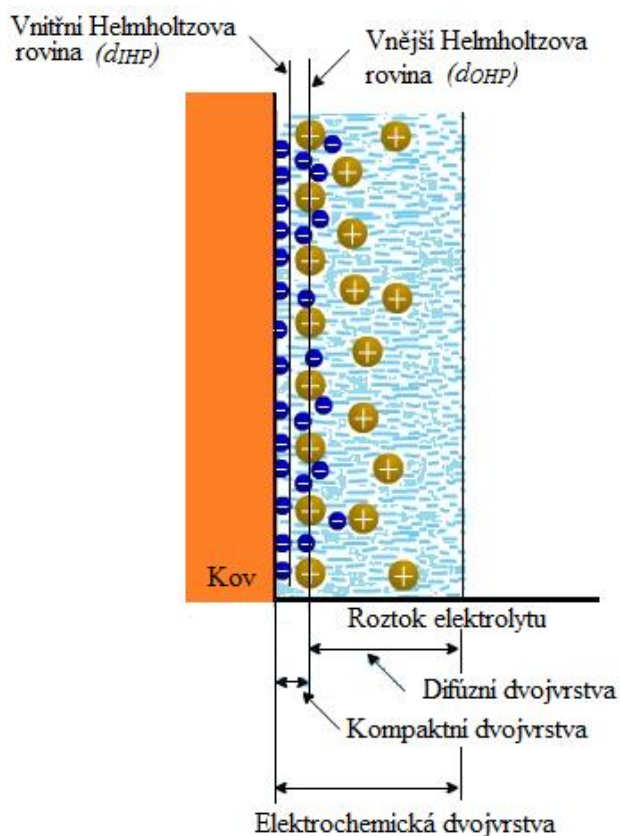
Elektrochemické chování samotných redoxně aktivních molekul, jako jsou fullereny v roztoku, je popsáno jako faradický proces. V případě uhlíkových nanotrubiček je však situace složitější. Protože původní uhlíková nanotrubička není rozpustná v žádném z obvyklých rozpouštědel, její elektrochemické chování může být studováno pouze v pevném stavu, např. jako tenká vrstva na povrchu elektrody, která je v kontaktu s roztokem elektrolytu. Tato vrstva uhlíkových nanotrubiček překrývá dvojvrstvu na elektrodoém substrátu a může navíc vytvořit druhou dvojvrstvu na fázovém rozhraní. Pak vrstva uhlíkových nanotrubiček obsahuje dvě mezifáze. Elektrické vlastnosti každé dvojvrstvy mohou být pozměněny potenciálem elektrody.

Když je elektrodoý potenciál vložen na uhlíkovou vrstvu, která slouží jako pracovní elektroda, náboj v uhlíkové vrstvě je stanoven nábojem v elektrických dvojvrstvách, které vznikly po kontaktu s roztokem elektrolytu a s pevným substrátem. Elektrodoý potenciál je

kontrolován referenční elektrodou v roztoku a je definován pro rozhraní uhlíková vrstva/roztok elektrolytu. Kapacitance elektrické dvojvrstvy C_{dl} může být popsána jako kapacitance paralelního deskového kondenzátoru:

$$C_{dl} \cong \frac{\varepsilon_0 \varepsilon A}{d_{OHP}} \quad (16)$$

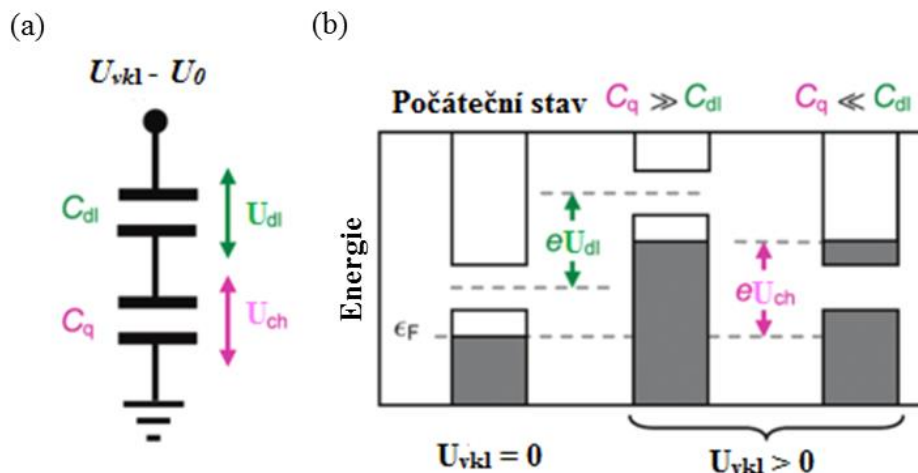
kde ε_0 je permitivita vakua, ε je dielektrická konstanta roztoku elektrolytu, A je plocha uhlíkové vrstvy a d_{OHP} je vzdálenost vnější Helmholtzovy roviny (obr.6.1-1). C_{dl} je závislá na elektrodovém potenciálu, ale často se předpokládá, že je nezávislá na Fermiho hladině elektrody. Tloušťka vnější Helmholtzovy vrstvy je asi 0,5 nm. V ní většinou nastává potenciálový pokles s tím, že pro úplný popis elektrochemického rozhraní musí být uvažována i difúzní vrstva. Kapacitance C_{dl} izolované SWCNT je v řádu 10 fF/ μm délky nanotrubičky[135]. Obecně je obtížné vyhodnotit kapacitanci svazku SWCNT, protože elektrochemická dvojvrstva se obvykle vytváří pouze na vnější straně svazku.



Obr 6.1-1: Schéma elektrochemické dvojvrstvy utvořené na elektrodě.

SWCNT mají spíše nízkou hustotu elektronových stavů kolem Fermiho hladiny. Když dojde ke změně hodnoty vloženého elektrodového potenciálu (U_{vkl}) na rozhraní SWCNT/elektrolyt v kladném nebo záporném směru, dojde ke změně pozice Fermiho hladiny (buď zvýšení nebo snížení). V důsledku změny U_{vkl} Fermiho hladina dosáhne energie potřebné k zaplnění nebo vyprázdňení následného elektronového stavu (obr.6.1-2). Významná část elektrodového potenciálu způsobuje změnu chemického potenciálu SWCNT (eU_{ch}), aniž by došlo k elektrostatickým změnám dvojvrstvy (eU_{dl}). Příspěvek chemického potenciálu v elektrodě ze SWCNT je ovlivněn kapacitancí dvojvrstvy C_{dl} a kvantovou kapacitancí C_q , která je spojena se změnou obsazených DOS v SWCNT. I když je kvantová kapacitance obecně spojena s dvojvrstvou, vyjadřuje chemický potenciál materiálu. Proto její změna může být považována za faradaický proces založený na změně hodnoty náboje ležícího na SWCNT.

Proud tekoucí k elektrodě ze SWCNT se rozděluje na elektrostatickou část, prostřednictvím kapacitance dvojvrstvy C_{dl} a na chemickou část, prostřednictvím kvantové kapacitance C_q , která má hodnotu v řádu 1 fF/ μm délky jedné SWCNT[135]. Při srovnání kovové elektrody a elektrody ze SWCNT, které jsou obě v kontaktu s roztokem elektrolytu, dochází k viditelnému rozdílu. Když jsou C_{dl} a C_q v sérii, celková kapacitance závisí na té, která má menší hodnotu. Kovová elektroda se chová jako dvojvrstvý kondenzátor, protože platí, že $C_q \gg C_{dl}$. Zde v důsledku U_{vkl} dochází k pohybu pásů prostřednictvím eU_{dl} beze změny relativní pozice Fermiho hladiny. Oproti kovové elektrodě, elektroda ze SWCNT je charakterizována jevem konečné hustoty elektronových stavů ($C_q \ll C_{dl}$). V tomto případě dochází k pohybu Fermiho hladiny prostřednictvím eU_{ch} , ale pozice pásů zůstává nedotčena. Tento popis je vhodný pro kovové i polovodivé nanotrubičky, ale aktuální hodnoty C_q a jejich potenciálová závislost se liší podle dané struktury SWCNT.



Obr.6.1-2: (a) Schéma sériového uspořádání kapacit vrstvy nanotrubičky, kde C_{dl} a C_q jsou kapacitance dvojrstvy a kvantová kapacitance. (b) Chování Fermiho hladiny po vložení elektrodového potenciálu na kovovou elektrodu ($C_q \gg C_{dl}$) a na elektrodu ze SWCNT ($C_q \ll C_{dl}$). Převzato z ref. [135].

6.1.1 Kontrola vkládaného elektrodového potenciálu (cyklická voltametrie)

Elektrodový potenciál U je nejdůležitějším parametrem v elektrochemii díky tomu, že dovoluje kontrolovat směr a rozsah heterogenních reakcí využívajících přenos elektronů na povrchu elektrody. Přesná kontrola elektrodového potenciálu je důležitou podmínkou pro provedení úspěšného elektrochemického experimentu. Nejjednodušší metoda, která umožňuje přesnou kontrolu vkládaného elektrodového potenciálu je voltametrie. Nejčastěji je spektroelektrochemie spojena s cyklickou voltametří (CV). Při této metodě se měří výsledný elektrický proud v závislosti na různé hodnotě vkládaného elektrodového potenciálu měnícího se lineárně v čase. Informace o reverzibilitě měřeného vzorku je získána z po sobě se opakujících redoxních cyklů. Vzhledem k tomu, že skenovací rychlost se dá měnit, lze studovat pomalé i rychlé reakce probíhající v měřeném systému.

Během experimentu CV je potenciál lineárně zvyšován od počáteční hodnoty ke konečné hodnotě a následně snižován zpět k počáteční hodnotě, zatímco je měřena proudová odezva systému. Pro volně difundující částice platí, že při zvýšení hodnoty potenciálu ty částice, které jsou schopné oxidace a nacházejí se blízko povrchu elektrody,

začnou reagovat a poskytnou proudovou odezvu. Když je směr skenu obrácen, tedy potenciál je opět snižován, jsou zoxidované částice v blízkosti povrchu elektrody zredukovány a znovu je pozorována proudová odezva. Tedy elektrický proud, protékající elektrochemickou celou, mění koncentraci elektroaktivních částic na povrchu elektrody prostřednictvím redukce (n-dopování) a oxidace (p-dopování). Jak již bylo uvedeno, při vkládání elektrodového potenciálu dochází k rozdělení elektrického proudu i na dvě složky, v souvislosti s typem reakce na faradaický proud (i_f), odpovídající nabíjení kvantové kapacitance C_q uhlíkových nanostruktur a na nefaradaický proud (i_{nf}), způsobený nabíjením elektrické dvojvrstvy C_{dl} ve vrstvě uhlíkových nanotrubiček (nebo jedné nanotrubičky). Celkový proud je dán rovnicí:

$$i = i_f + i_{nf}. \quad (17)$$

Pokud se uvažuje tenká vrstva uhlíkových nanotrubiček na elektrodovém povrchu v uspořádání vhodném pro voltametrické měření, je výslednou odezvou proudový pík i_p . Maximum píku i_p (amplituda) je vyjádřeno rovnicí:

$$i_p = i_f = \frac{n^2 F^2 v V c_0}{4RT} \quad (18)$$

kde c_0 je koncentrace všech stavů van Hoveho singularit, V je objem vrstvy uhlíkových nanotrubiček a v je skenovací rychlost.

Nefaradaické nabíjení vychází z lineární závislosti nefaradaického proudu i_{nf} na skenovací rychlosti v . Tato závislost může být vyjádřena rovnicí odpovídající modelu paralelního deskového kondenzátoru podle rovnice 16[136][137]:

$$i_{nf} = \frac{dQ}{dt} mC \frac{dU}{dt} = mCv \quad (19)$$

kde Q je náboj dvojvrstvy a m je hmotnost elektroaktivního materiálu, C je specifická kapacitance (F/g) a dU/dt vyjadřuje skenovací rychlost v . Hmotnost m je nejčastěji stanovena elektrochemickým měřením křemennými mikrováhami[133]. Protože jsou obě složky elektrického proudu lineárně závislé na skenovací rychlosti v , není možné rozlišit jednotlivé složky proudu pomocí voltametrických technik. Pouze spektroelektrochemie umožňuje stanovit kvantovou kapacitanci C_q díky zaplnění a vyprázdnění vHS.

Hodnota kapacitance C je v rozmezí 35-40 F/g pro n-dopování v elektrolytech, které obsahují Li[133,138], například kapacitance SWCNT je 40 F/g v roztoku 0,2 M LiClO₄

rozpuštěného v acetonitrilu. To dokazuje, že dvojvrstva se vytváří výhradně na vnějším povrchu SWCNT. Jestliže Li ionty pronikají do vnitřku svazku uhlíkových nanotrubiček, kapacitance se zvýší o řád ($C = 460 \text{ F/g}$ při $U = 0,1 \text{ V}$, proti Li/Li^+ elektrodě)[138]. Vztah počtu vkládaných elektronů f_c přenesených nabíjením dvojvrstvy mezi U_{OCP} a určitým vkládaným potenciálem U je vyjádřen rovnicí 20:

$$f_c = \frac{M_c}{F} \int_{U_{OCP}}^U C dU \quad (20)$$

kde M_c je atomová hmotnost uhlíku a F je Faradayova konstanta. V případě, že kapacitance C je potenciálově nezávislá v určité oblasti vkládaných potenciálů $\Delta U = U - U_{OCP}$, může být rovnice 20 zjednodušena:

$$f_c = \frac{M_c C \Delta U}{F} \quad (21)$$

Pro typickou hodnotu $C \cong 40 \text{ F/g}$ a $\Delta U = 1 \text{ V}$ je počet vkládaných elektronů $f_c \cong 0,005 \text{ e}^-/\text{uhlíkový atom}$. Tato hodnota se pak promítne do hodnoty posunu Fermiho hladiny ΔE_F (ΔE_F bude $0,3\text{-}0,7 \text{ eV}$)[139,140]. ΔE_F je přímo úměrná ΔU a závisí na použitém elektrochemickém systému[140,141]. Například pro SWCNT s poloměrem mezi $1,3 - 1,4 \text{ nm}$ je $\Delta E_F \cong 0,7 \text{ eV}$, proto je tato hodnota ΔE_F dostatečná ke zhášení prvních dvou přechodů v polovodivých trubičkách ($\Delta E_{11}^S, \Delta E_{22}^S$), ale první přechod v kovových trubičkách (ΔE_{11}^M) je neovlivněný (Kataura plot).

In-situ VIS-NIR a Ramanova spektra dopovaných SWCNT vykazují při kladném i záporném vkládaném elektrodovém potenciálu vyhasínání optických přechodů, které jsou nutné pro rezonanční zesílení Ramanových spekter. Předpokládá se, že E_F se posune buď na úroveň valenčního pásu (p-dopování) nebo na úroveň vodivostního pásu (n-dopování) s odpovídajícím vyprázdněním či zaplněním vHS. Vyhasínání vHS může být také chápáno jako Faradaický proud jdoucí od singularit nebo k singularitám. Proudová odezva v cyklické voltametii vzniká díky nabíjení dvojvrstvy, ale také díky Faradaickým procesům probíhajícím při různých redoxních potenciálech, které se šíří přes větší oblast nanotrubiček. Proto voltamogram CNT nemá žádný významný voltametrický pík. Ramanova spektroelektrochemie potvrzuje, že změny v elektronové struktuře uhlíkových nanotrubiček způsobené dopováním jsou vratné a také rychlé s ohledem na časový rozsah měření cyklickou voltametrií[133]. Avšak toto lze předpokládat pouze při potenciálech, při kterých

dochází k nabíjení kapacitní dvojvrstvy anebo při vratných Faradaických procesech, spojených s redoxními procesy ve vHS.

Při vysokých hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů může nastat nevratný rozpad vzorku ozářeného laserem. Nevratné následné chemické reakce mohou způsobit tzv. fotoanodické hoření uhlíkových nanotrubiček neboli nevratnou oxidaci SWCNT[132,133]. Anodický rozpad SWCNT způsobuje vznik malých oblastí, které v Ramanově spektru vykazují nový pík odpovídající defektům[142,143]. Toto chování uhlíkových nanotrubiček se odlišuje od jejich chování v suchém stavu. V suchém stavu vykazují značnou fotochemickou a teplotní stabilitu. Destrukce nanotrubiček nenastane na místech, která jsou mimo dopadající záření laseru a nedojde k němu ani při malých kladných hodnotách vkládaného elektrodového potenciálu[133]. Kapitola 6.1 byla čerpána z ref.[144].

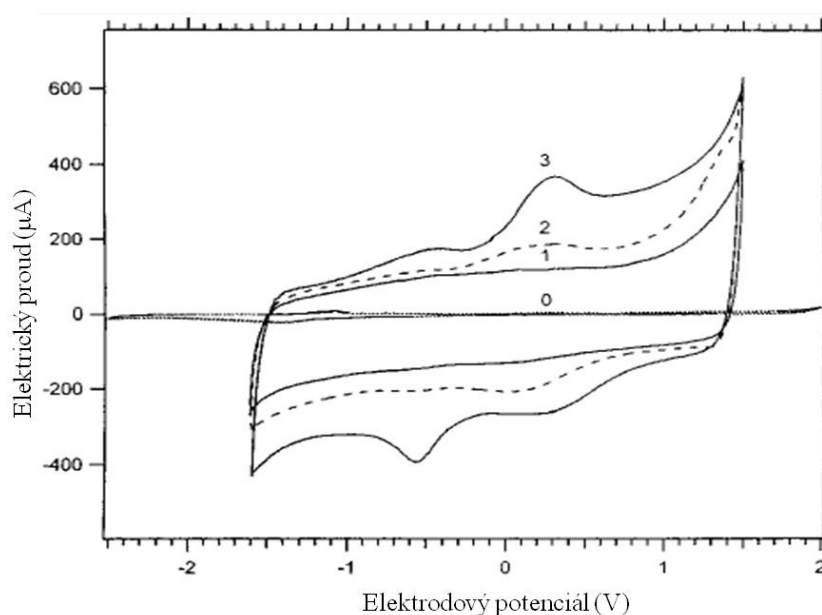
6.2 Roztoky elektrolytu

Při spektroelektrochemickém experimentu hraje zásadní roli správný výběr roztoku elektrolytu. Roztok elektrolytu je obvykle omezujícím faktorem v celkové stabilitě elektrochemického systému. Vzhledem k tomu, že nemodifikované uhlíkové nanotrubičky nejsou rozpustné v obvykle užívaných rozpouštědlech, výběr roztoku elektrolytu je omezen zejména jeho elektrochemickou stabilitou, tedy velikostí elektrochemického okna. Elektrochemické okno je rozsah elektrodových potenciálů, při kterých je elektrolyt stabilní.

Použitelnost vodných roztoků (konc. H_2SO_4 , KCl), které byly vyžity při studiu různých uhlíkových nanostruktur[139,141,145], je omezena jejich hlavní nevýhodou - úzkým potenciálovým oknem. Elektrochemický experiment je tak omezen vývojem H_2 a O_2 na katodě nebo anodě při vyšší hodnotě vkládaného elektrodového potenciálu.

Vodné elektrolyty jsou proto nahrazovány nevodnými elektrolyty, tj. aprotickými elektrolyty v acetonitrilu[132,146], tetrahydrofuranu[147] nebo ethylenkarbonátu/dimethylkarbonátu[147]. Tato rozpouštědla umožňují vkládat na studovaný systém vyšší hodnoty elektrodových potenciálů. Nevratný rozpad nevodného elektrolytu při velmi velkých hodnotách vkládaného anodického nebo katodického potenciálu může vykazovat efekty podobné dopování alkalickými kovy nebo Br_2 . Tento problém může být vyřešen použitím ještě stabilnějších elektrolytů, jako jsou iontové kapaliny, např. 1-methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborát, který je stabilní v rozsahu vkládaného potenciálu od -2,4 V do 1,7 V proti Fc/Fc^+ [136,148].

Zatímco iontové kapaliny jsou dostatečně vodivé, ostatní rozpouštědla vyžadují přídavek podpůrného elektrolytu, aby dosáhla dostatečné vodivosti. K dispozici je mnoho solí využitelných k elektrochemickému dopování. Příkladem může být nevodný elektrolytický roztok tvořený chloristanem lithným (LiClO_4) rozpuštěným v acetonitrilu, který umožňuje vkládat elektrodový potenciál v rozmezí hodnot $-1,5 \text{ V}$ a $1,5 \text{ V}$ proti Ag elektrodě. Na obrázku 6.2-1 jsou zobrazeny cyklické voltamogramy Pt elektrody a SWCNT za použití elektrolytu $0,2 \text{ M}$ roztoku LiClO_4 v acetonitrilu se znázorněným vlivem okolní atmosféry na stabilitu studovaného systému.

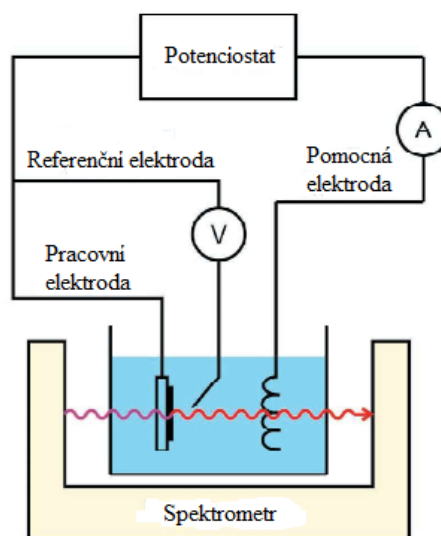


Obr.6.2-1. Cyklický voltamogram jednotěnných uhlíkových nanotrubiček na Pt elektrodě v $0,2 \text{ M}$ roztoku LiClO_4 v acetonitrilu (obsah vody 10 ppm), skenovací rychlost $0,1 \text{ V/s}$. Křivka 0 značí cyklický voltamogram jen Pt elektrody v elektrolytu, křivka 1 představuje cyklický voltamogram čerstvě připravené elektrochemické cely se vzorkem SWCNT měřené v atmosféře N_2 , křivky 2 a 3 zastupují cyklický voltamogram po vyjmutí uzavřené elektrochemické cely z atmosféry N_2 a jejím přenesení do kyslíkaté atmosféry, měřené po 1 dni a 3 dnech. Převzato z ref.[133].

6.3 Třielektrodová elektrochemická cela

K realizaci elektrochemického experimentu je potřeba třielektrodová elektrochemická cela, která se skládá z pracovní elektrody, referenční elektrody a pomocné elektrody (obr.6.3-1). Potenciál pracovní elektrody je kontrolován potenciostatem, který jej udržuje při dané hodnotě vzhledem k potenciálu referenční elektrody. Referencí ve vodném roztoku je typicky elektroda druhého druhu, jejímiž příklady jsou standardní vodíková elektroda ($\text{SHE} = 0 \text{ V}$), kalomelová elektroda nebo argentochloridová elektroda. V aprotických roztocích jsou referenční elektrody méně definovány, což lze částečně obejít změřením potenciálu vhodného redoxního páru, např. ferrocen/ferrocenium (Fc/Fc^+) jako reference.

Některé studie využívaly dvouelektrodového zapojení[149], avšak při tomto zapojení je kontrola elektrodového potenciálu obtížná. Vzhledem k tomu, že referenční elektroda slouží zároveň i jako pomocná elektroda, její potenciál musí být nezávislý na proudu protékajícím elektrochemickou celou. Také pokles hodnoty členu iR napříč elektrochemickou celou může způsobit odlišnou hodnotu skutečného elektrodového potenciálu pracovní elektrody, který se více či méně mění v průběhu skenu. Pro přesné vyhodnocení Fermiho hladiny ve studovaném vzorku uhlíkové nanostruktury je tedy nutné používat elektrochemickou celu s třielektrodovým zapojením.



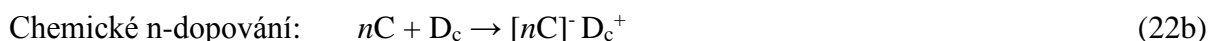
Obr.6.3-1: Schéma třielektrodové elektrochemické cely, která zaručuje přesnou kontrolu vkládaného elektrodového potenciálu. Převzato z ref.[150].

6.4 Dopování uhlíkových nanostruktur

Ve smyslu polovodičové fyziky znamená dopování - vnášení (odvádění) elektronů či děr do (z) pevné látky prostřednictvím příměsí. V oblasti uhlíkových nanostruktur je dopování chápáno jako proces, ve kterém jsou elektrony nebo díry vnášeny do uhlíkové struktury buď chemickými redoxními reakcemi nebo elektrochemicky. Poměr elektronů a děr je vyrovnáván prostřednictvím nekovalentních interakcí s ionty elektrolytu mající opačný náboj. Dopování uhlíkových nanostruktur je obecně amfoterní, což znamená, že lze dopování elektrony (n-dopování) nebo dopování děrami (p-dopování) dosáhnout změnou koncentrace redoxního reaktantu („dopantu“) nebo změnou hodnoty elektrochemického potenciálu vkládaného na uhlíkové nanostruktury. Pro mnoho π -konjugovaných systémů, jako jsou uhlíkové nanostruktury, termíny p-/n- dopování často nahrazují tradiční termíny oxidace/redukce. V této disertační práci jsou v tomto smyslu užívány termíny p-dopování (kladné, anodické) a n-dopování (záporné, katodické).

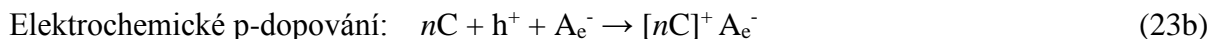
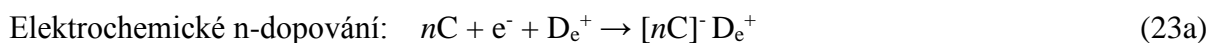
6.4.1 Hlavní rozdíly mezi elektrochemickým a chemickým dopováním

Při chemickém redoxním dopování uhlíkových nanostruktur (nC) je různorodost oxidantů (A, elektronových akceptorů) nebo reduktantů (D, elektronových donorů) omezena pouze na malý počet molekul, které mohou sloužit jako čisté donory elektronů či děr, aniž by způsobily nevratné chemické změny povrchu uhlíkových nanostruktur. Chemické redoxní dopování probíhá podle rovnic:



Další nevýhodou tohoto typu dopování je to, že velikost náboje e^-/h^+ přeneseného k povrchu uhlíkových nanostruktur je obtížné kontrolovat.

Těmto dvěma problémům se dá předejít elektrochemickým dopováním uhlíkových nanostruktur. V rovnicích 23a a 23b jsou složky elektrolytu označeny A^-/D^+ a hladina dopování je snadno upravitelná vkládaným elektrodovým potenciálem. Elektrochemické dopování může být zapsáno následujícími reakcemi:



kde n je počet uhlíkových atomů v SWCNT které přijímají jeden elektron nebo díru.

Při elektrochemickém dopování musí být nejprve kompenzující nosiče náboje ($\text{A}_e^-/\text{D}_e^+$) přeneseny k povrchu SWCNT. Iontový přenos je kontrolován difúzí v roztoku elektrolytu i ve vrstvě uhlíkových nanotrubiček. Nosiče náboje jsou solvatovány ve všech elektrolytech mimo iontových kapalin.

Obecně - během dopování uhlíkových nanostruktur dochází v jejich elektronové struktuře k posunu Fermiho hladiny E_F , ale hustota elektronových stavů (DOS) zůstává neovlivněna. V nedopované uhlíkové nanotrubičce se pozice E_F nachází ve středu zakázaného pásu mezi příslušnými vHS. Absolutní hodnota pozice E_F jednotlivých izolovaných jednostěnných uhlíkových nanotrubiček není identická, ale mění se lineárně s energií zakázaného pásu.

Posun vzniklý dopováním ΔE_F mění populaci elektronových stavů blízko Fermiho hladiny. Z toho důvodu všechny přechody mezi vHS jejichž energie přechodu (ΔE_{ii}) splňuje podmínku $\Delta E_{ii} \leq 2 \Delta E_F$ vyhasínají výsledkem odčerpání nebo zaplnění odpovídajících singularit ve valenčním či vodivostním pásu. Toto vyhasínání také snižuje rezonanční Ramanovské zesílení.

6.4.2 Vliv dopování na délku vazby C-C

V důsledku dopování dochází ke změně délky vazby C-C ve struktuře uhlíkových nanostruktur, což je důsledkem změny populace π orbitalů (řádu vazby), změny prvků matice mezi p_π orbitály (efektivní atomový potenciál) a Coulombického odpuzování mezi vnášenými náboji. Rauf a kol. navrhli jednoduchý mechanický model[151] založený pouze na Coulombických interakcích v hypotetické molekule C-C, který popisuje vliv n-dopování dvojstěnných uhlíkových nanotrubiček draslíkem. Přenos náboje byl sledován díky frekvenčnímu posunu módu G v Ramanově spektru. Pietronero a Strässler[152] pomocí aproximace těsné vazby určili závislost délky vazby C-C (a_{c-c}^*) v dopovaném grafenu na počtu vkládaných elektronů přenesených k atomu uhlíku (f_c):

$$a_{c-c}^* = a_{c-c} + 0,157f_c + 0,146|f_c|^{3/2} + 0,236f_c^2 \quad (24)$$

kde $a_{c-c} = 0,142$ nm pro nedopovaný grafen ($f_c = 0$). Grafen se rozpíná či smršťuje v důsledku vkládaných elektronů či děr v π orbitalech. V případě, že $f_c \ll 1$, může být druhý i třetí člen rovnice 24 zanedbán s předpokladem lineární závislosti délky vazby C-C na f_c .

V důsledku vztahů mezi délkou vazby, silovou konstantou a frekvencí pružné vibrace C-C, se prodloužení nebo zkrácení vazby C-C vlivem n- nebo p-dopování projeví posunem módu G k nižším či vyšším frekvencím.

Zkrácení délky vazby C-C vlivem p-dopování je velice podobné působení hydrostatického tlaku na SWCNT. Rafailov a Thomsen[153,154] ukázali, že mechanické napětí a elektrochemické dopování může být namodelováno pomocí stejné úvahy. Odvodili rovnici pro frekvenční posun módu G:

$$\frac{\Delta\omega_G(f_c)}{\omega_G} = 2\gamma\varepsilon \quad (25)$$

kde γ se nazývá Grüneisenův parametr ($\gamma \approx 1,1$) a ε je mechanická deformace.

6.5 Spektroelektrochemie uhlíkových nanotrubiček

Spektroelektrochemie uhlíkových nanotrubiček se provádí na tenké vrstvě uhlíkových nanotrubiček, která je deponována na povrch pracovní elektrody. Pracovní elektroda může být sestavena buď z spojitě samonosné vrstvy uhlíkových nanotrubiček[139,153,155], v případě tenké vrstvy SWCNT se využívá podpurná inertní elektroda (Pt, Au, ITO)[132,141,156]. Protože mezi jednotlivými uhlíkovými nanotrubičkami působí van der Waalsovy síly a uhlíkové nanotrubičky jsou přítomny ve svazcích stovek či tisíců jednotlivých nanotrubiček, je třeba je před vytvořením tenkého filmu dispergovat v surfaktantu. Surfaktanty, nejpoužívanějšími k tomuto účelu jsou dodecylsulfát sodný (SDS) a N-methyl-2-pyrrolidon (NMP). Pracovní elektroda je spolu s protielektrodou a referenční elektrodou ponořena do roztoku elektrolytu.

6.5.1 Vliv dopování na základní Ramanovy módy jednostěnných a dvojstěnných uhlíkových nanotrubiček

Ramanova spektroskopie je nejčastěji užívaná spektroskopická metoda pro studium uhlíkových nanotrubiček, neboť využívá rezonanční zesílení jejich Ramanova signálu. V kombinaci s cyklickou voltametrií je možné studovat elektronovou strukturu uhlíkových nanotrubiček.

V důsledku dopování dochází ke změnám v Ramanově spektru, tedy k posunu Ramanových píků ve frekvenci, změně tvaru píků a také ke snížení nebo růstu intenzity určitých módů.

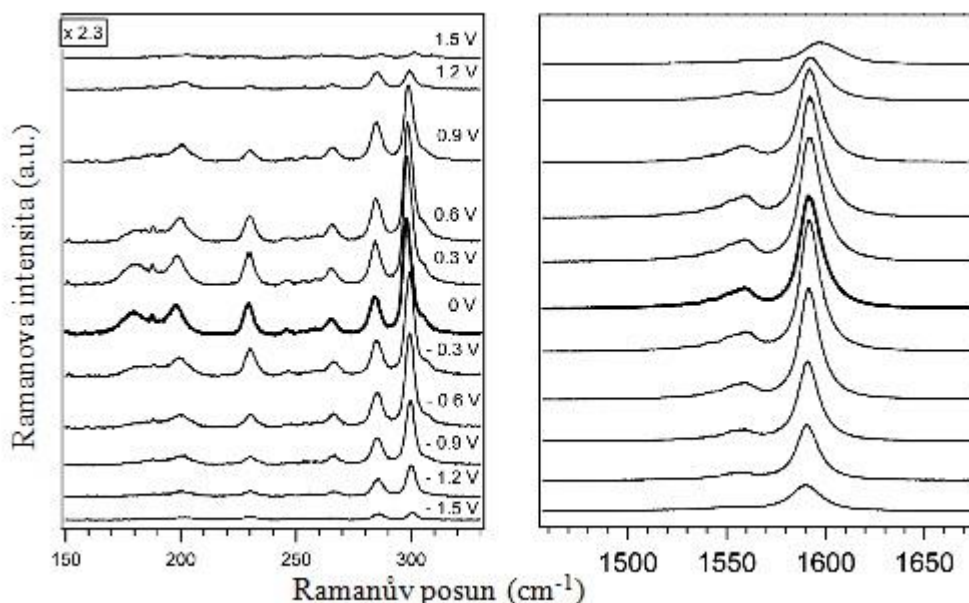
Elektrochemické dopování má tu výhodu, že dovoluje přesnou a opakovatelnou kontrolu úrovně dopování v relativně širokém rozsahu potenciálů a tím umožňuje kvantifikovat vliv dopování na intenzitu Ramanových módů.

Změny v intenzitě Ramanových spekter dopovaných uhlíkových nanotrubiček se řídí podle jednoduchého modelu[150], který říká, že kladné elektrochemické dopování vede k posunu Fermiho hladiny a tím k vyprázdnění odpovídajících van Hoveho singularit. Záporné elektrochemické dopování má naopak za následek zaplnění odpovídajících vHs posunem Fermiho hladiny. Pokud se optický přechod účastní rezonančního zesílení, a tento přechod je zablokovan v důsledku zaplnění/vyprázdnění příslušných vHs, dojde k zeslabení intenzity Ramanova signálu.

V poslední době došlo k pozměnění tohoto modelu na základě důkladné studie intenzit skupiny pásů RBM jednotlivých kovových a polovodivých uhlíkových nanotrubiček v závislosti na aplikovaném elektrodovém potenciálu[157]. Bylo zjištěno, že intenzita skupiny pásů RBM se začne zeslabovat ještě před dosažením energie van Hoveho singularity, která je v resonanci s excitační energií laseru. Zaplněním určitých stavů dojde totiž ke změně celé elektronové struktury uhlíkové nanotrubičky.

Elektrochemické nabíjení také vede ke změnám ve frekvenci Ramanových módů, avšak jednoznačné posuny jsou pozorovány pouze při vyšších úrovních dopování (vkládaný potenciál je větší než ± 1 V)[158].

Na obr.6.5-1 je vidět *in-situ* Ramanovo spektroeletrochemické spektrum jednostěnných uhlíkových nanotrubiček vykazující klasické chování Ramanových módů RBM a G v průběhu dopování.



Obr.6.5-1: *In-situ* Ramanova spektroeletrochemická měření pro SWCNT (HiPco) provedená v rozmezí elektrodových potenciálů od -1,5 V do 1,5 V s krokem 0,3 V. Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,83 eV. Převzato z ref.[159].

Také v případě dvojstěnných uhlíkových nanotrubiček elektrochemické dopování způsobuje vratné zhášení optických přechodů. Zatímco chování vnějších nanotrubiček dvojstěnných uhlíkových nanotrubiček se podobá chování jednostěnných nanotrubiček, vnitřní nanotrubičky jsou méně citlivé k dopování, protože je na nich umístěna jen malá část dopujícího náboje[160]. Kalbáč a kol.[161] studovali přenos náboje mezi vnější a vnitřní nanotrubičkou v dvojstěnných uhlíkových nanotrubičkách. Jednotlivé DWCNT měly odlišnou kombinaci elektronického typu vnějších a vnitřních stěn. Z Ramanových spektroeletrochemických experimentů těchto DWCNT zjistili, že potenciál pro přenos náboje mezi stěnami DWCNT se zvyšuje v pořadí: M@M < S@M < M@S < S@S (M označuje kovovou nanotrubičku a S polovodivou nanotrubičku).

6.5.1.1 Chování skupiny pásů RBM během elektrochemického dopování

Elektrochemické nabíjení zeslabuje intenzitu skupiny pásů RBM díky ztrátě rezonančního zesílení, ale jejich frekvence se téměř nemění při malých hodnotách vkládaných potenciálů[162–164]. Pouze při velmi velkých hodnotách vkládaných potenciálů, tedy při silném n- či p-dopování dochází k posunu skupiny pásů RBM k vyšším frekvencím, což je

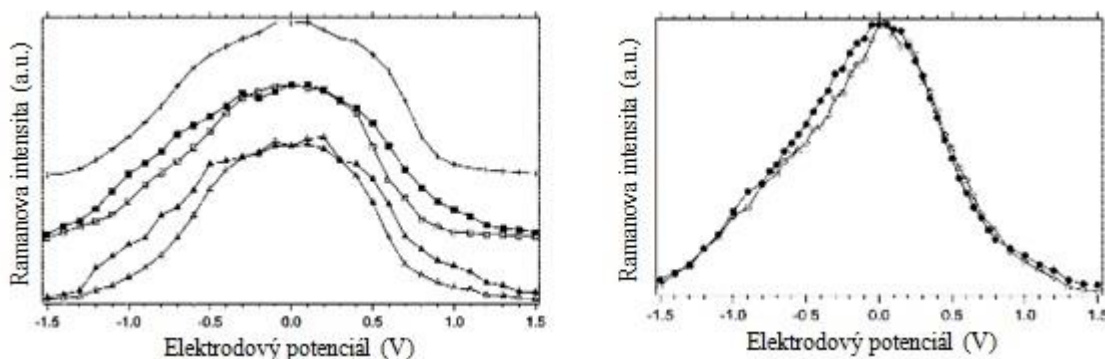
přisuzováno zkrácení vazby C-C díky vloženému náboji a omezení van der Waalsových sil mezi jednotlivými uhlíkovými nanotrubičkami ve svazcích [162].

Ze spektroeлектроchemických měření skupiny pásů RBM uhlíkových nanotrubiček se známými indexy chiralit bylo určeno tzv. pravidlo resonance [162]. Toto pravidlo říká, že k dopování jsou nejcitlivější ty uhlíkové nanotrubičky, které jsou v perfektní resonanci s použitým laserem. Na druhou stranu je intenzita skupiny pásů RBM zeslabována pomaleji v průběhu dopování pro ty uhlíkové nanotrubičky, jejichž optický přechod ΔE_{ii} je mírně odlišný (asi o 0,1 eV) od excitační energie laseru E_L . Uhlíkové nanotrubičky, pro které platí, že $\Delta E_{ii} < E_L$ však nevykazují vždy jasnou závislost, protože rozptýlené fotony také ovlivňují rezonanční zesílení. Toto pravidlo je využitelné pro určení chiralit neznámých uhlíkových nanotrubiček ve směsi a také je užitečné pro studium kovových uhlíkových nanotrubiček, které nemohou být indexovány fotoluminiscencí.

Zeslabení intenzity pásů RBM v rámci dopování (zesílených přes optický přechod ΔE_{22}^S) také může být nápomocné pro stanovení vazebné energie excitonu E_b [165].

Ze závislosti hodnoty intenzity skupiny pásů RBM na vkládaném potenciálu lze rozlišit i typ uhlíkových nanotrubiček, tedy jestli daný pás RBM odpovídá kovovým nebo polovodiivým uhlíkovým nanotrubičkám [166]. Vyhasínání intenzity pro kovové nanotrubičky nastává při velmi malých vložených potenciálech, zatímco polovodiivé nanotrubičky začínají vyhasínat až s vyšší hodnotou vkládaného elektrodového potenciálu (asi při 0,5 V nebo -0,5 V) (obr.6.5.1.1-1). Je to dáno tím, že kovové uhlíkové nanotrubičky nemají v pásové struktuře zakázaný pás, proto mohou být elektrony vnášeny do elektronových stavů nebo z nich odváděny jen nepatrnou změnou vkládaného elektrodového potenciálu, tedy nepatrným posunem Fermiho hladiny od nulové pozice.

Dále vyhasínání pásu RBM polovodiivých nanotrubiček je téměř symetrické, ale v případě kovových nanotrubiček je asymetrické s ohledem na kladné a záporné dopování, jak je vidět na obr.6.5.1.1-1. To poukazuje na rozdílné hustoty elektronových stavů ve valenčním a vodivostním pásu. Asymetrie může poukazovat na to, že zaplňování elektronových stavů elektrony je obtížnější než vyprazdňování týchž stavů. Jak bylo zmíněno, asymetrie u polovodiivých uhlíkových nanotrubiček nebyla pozorována, což může být důsledkem vlivu vnějšího prostředí na jejich dopování, např. vodivosti elektrolytu nebo pohyblivosti iontů elektrolytu.



Obr.6.5.1.1-1: Závislosti intenzity různých Ramanových pásů RBM jednotěných uhlíkových nanotrubiček na vkládaném elektrodo­vém potenciálu měřené při různých excitačních energiích laseru pro polovodi­vé uhlíkové nanotrubičky (vlevo) a kovové uhlíkové nanotrubičky (vpravo). Převzato z ref.[166].

Studiem chování intenzit pásů RBM daných jednotěných uhlíkových nanotrubiček - při aplikaci elektrochemického potenciálu - lze zkoumat jednotlivé elektronové přechody. Studie porovnávaly zaplnění či vyprázdnění van Hoveho singularit SWCNT s různými chiralitami a elektronickým typem [kovová (E_{11}^M) a polovodi­vá uhlíková nanotrubička (E_{22}^S , E_{33}^S , E_{44}^S)] [166], ale také vyhasínání intenzit pásů RBM, jestliže odlišné elektronové přechody byly v rezonanci s laserovými excitačními energiemi pro uhlíkovou nanotrubičku o stejné chiralitě (E_{11}^S , E_{22}^S) [167]. Pro studium elektronového přechodu E_{11}^S je potřeba měřit buď extrémně úzké nanotrubičky anebo použít nízkou excitační energii laseru (pod 1 eV). Z těchto důvodů byly použity SWCNT s chiralitou (6,5); tyto nanotrubičky umožňují studovat elektronový přechod E_{11}^S při excitační energii 1,16 eV. To bylo srovnáno s výsledky získanými pro stejné nanotrubičky v rezonanci s E_{22}^S při excitační energii 2,18 eV. Z experimentů vyplynulo, že zaplnění či vyprázdnění elektronového přechodu E_{11}^S má silný dopad na celou elektronovou strukturu, včetně E_{22}^S , což dokazuje, že mechanismus vyhasínání rezonančního Ramanova spektra je odlišný pro různé elektronové přechody. Zatímco pro přechod E_{11}^S je vyhasínání spojeno s blokováním elektronových přechodů v důsledku zaplnění či vyprázdnění určitých elektronových stavů, pro přechod E_{22}^S vyhasínání Ramanova signálu odráží změny v elektronové struktuře jako je posun a rozšíření elektronových pásů při zaplnění či vyprázdnění E_{11}^S elektronových stavů.

Také bylo zjištěno, že chování skupiny pásů RBM jednotěných uhlíkových nanotrubiček během elektrochemického dopování je závislé na jejich poloměru [148]. V průběhu dopování nejdříve dochází ke ztrátě resonance uhlíkových nanotrubiček, které mají

větší poloměr. Toto chování již bylo dříve pozorováno také při chemickém dopování uhlíkových nanotrubiček[168].

Skupiny pásů RBM vnějších a vnitřních nanotrubiček nejsou vždy snadno rozlišitelné v nedopovaných DWCNT. Při vkládání napětí na DWCNT ovlivňuje vytvořená dvojvrstva zejména vnější nanotrubičky, a proto jsou citlivější k dopování než vnitřní nanotrubičky. Intenzita pásů RBM vnějších nanotrubiček se v rámci dopování tedy mnohem rychleji zeslabuje[160,169,170]. Vnitřní nanotrubičky jsou během vkládání elektrodového potenciálu chráněny vnějšími nanotrubičkami, proto jsou ovlivněny až při vyšší hodnotě vkládaného potenciálu.

Z rychlosti vyhasínání intenzit pásů RBM je možné také rozlišit tenké SWCNT od vnitřních DWCNT v jejich směsi. Jejich rozlišení je založeno na odlišné úrovni dopování vnitřních DWCNT a tenkých SWCNT[159].

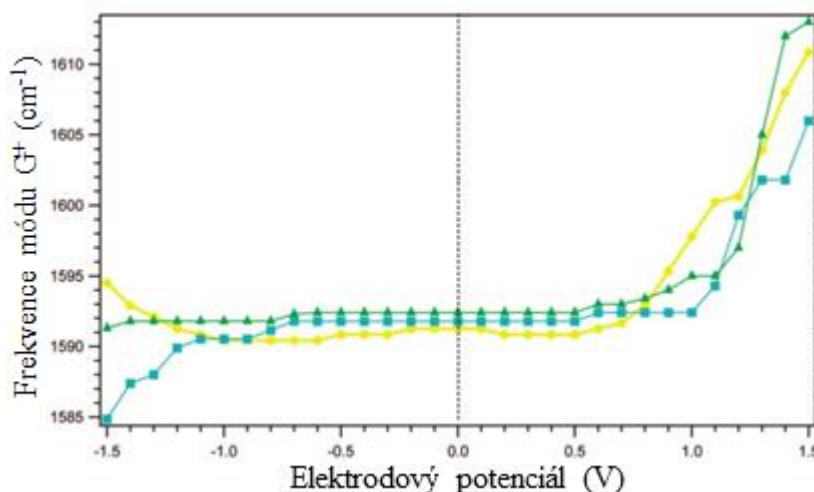
6.5.1.2 Chování módu G během elektrochemického dopování

Ramanovský mód G, pozorovaný u SWCNT, vykazuje vlivem dopování podobné zeslabení intenzity jako skupina pásů RBM a to kvůli ztrátě resonance při posunu Fermiho hladiny způsobeném dopováním. Oproti skupině pásů RBM je změna frekvence módu G mnohem citlivější na dopování [133,141,171].

Elektrochemické chování módu G je přímým důsledkem dopování. Hodnota vkládaného elektrodového potenciálu má přímý vztah k posunu Fermiho hladiny. Energetické stavy jsou pozměněny, když je první van Hoveho singularita zaplněna či vyprázdněna. Například energetická hladina první van Hoveho singularity polovodivé nanotrubičky je kolem 0,35 eV oproti Fermiho hladině. Pro ideální kovovou elektrodu by tato energetická hladina měla být dosažena vložением elektrodového potenciálu o hodnotě $\pm 0,35$ V. Nicméně bylo zjištěno, že pro SWCNT činí posun Fermiho hladiny kolem 50-70 % hodnoty vloženého elektrodového potenciálu[172], tzn. potenciál 0,5 V odpovídá posunu Fermiho hladiny asi 0,35 eV.

Existují dva důležité jevy, které ovlivňují frekvenční změnu módu G v polovodivých nanotrubičkách: a) fononová renormalizace b) změna v pružné silové konstantě vazeb C-C (zpevnění – anodické dopování, oslabení – katodické dopování). Zatímco fononová renormalizace způsobuje frekvenční posun k vyšším hodnotám pro kladné i záporné dopování, změna pružné silové konstanty způsobuje frekvenční posun k nižším hodnotám pro záporné potenciály a k vyšším hodnotám pro kladné potenciály. Proto se pro kladné

elektrodové potenciály vždy očekává posun jen k vyšším frekvencím. Pro záporné elektrodové potenciály je frekvenční posun módu G dán soutěžením mezi oběma jevy, tedy výsledné chování módu G^+ je závislé na příspěvku obou jevů. Vliv fononové renormalizace je závislý na poloměru nanotrubičky. Platí, že čím je nanotrubička širší, tím více je výsledné chování G^+ módu ovlivněno tímto jevem. Ze studovaných experimentů CNT byly tyto jevy potvrzeny - kladné i záporné hodnoty potenciálu vkládaného na uhlíkové nanotrubičky mají odlišný vliv na frekvenční změny módu G v Ramanově spektru. V případě kladného (anodického) dopování dochází k modrému posunu módu G (tzn. k vyšším frekvencím), který je nezávislý na rozsahu dopování[132,139–141,164]. Oproti anodickému dopování, katodické dopování je komplexnější. Claye a kol.[147,173] poprvé ukázali, že posun módu G v závislosti na vloženém katodickém potenciálu se nechová monotónně. Při tomto dopování dochází u pozice módu G nejdříve k červenému posunu, poté k modrému posunu a nakonec opět k červenému. Toto zvláštní chování módu G dosud nebylo zcela vysvětleno. Avšak normální monotónní posun G módu k nižším frekvencím byl také pozorován pro roztoky acetonitrilu (NR_4^+ , kde R = methyl, butyl, octyl)[148], roztoky acetonitrilu obsahující ion Li^+ [133] nebo pro ethylénkarbonát/dimethylkarbonát[147]. Nicméně, v případě katodického dopování byl také pozorován monotónní posun módu G k vyšším frekvencím, při použití iontových kapalin jako roztoků elektrolytu[136]. Také bylo ukázáno, že posun módu G ve frekvenci při aplikaci záporného elektrodového potenciálu je závislý na použité excitační vlnové délce laseru (obr.6.5.1.2-1). Toto chování při odlišných energiích excitačního laseru je výsledkem odlišných poloměrů SWCNT, které dominují ve spektru.



Obr. 6.5.1.2-1: Vývoj frekvence módu G^+ v závislosti na vloženém elektrodového potenciálu. Žlutá křivka znázorňuje spektra měřená při excitační energii laseru 2,18 eV, zelená křivka při 2,41 eV a modrá křivka při 2,54 eV. Převzato z ref.[158].

Mód G má širší rezonanční okno. Rozsah poloměrů nanotrubiček, které jsou v rezonanci, je pro tento daný mód navíc větší. Protože každá nanotrubička vykazuje mírně odlišnou závislost posunu frekvence módu G^+ na vloženém elektrodovém potenciálu ($\delta\omega_{G^+}/\delta V$), lze očekávat, že rozšíření módu G^+ se zvýší při zvýšení hodnoty elektrodového potenciálu[158]. Toto rozšíření způsobuje obtížnější vyhodnocení chování módu G^+ .

Bylo prokázáno, že změna módu G^+ jednotlivé SWCNT během elektrochemického dopování, závisí na jejím poloměru[174,175]. Pro izolované nanotrubičky byl tak pozorován posun módu G k nižším frekvencím a i k vyšším frekvencím při n-dopování.

Při elektrochemickém chování DWCNT dochází k zajímavým jevům. Při vkládání větších kladných hodnot elektrodových potenciálů na DWCNT se mód G rozštěpuje na dva píky, z nichž jeden odpovídá vnějším nanotrubičkám a druhý vnitřním nanotrubičkám[160,169]. Tento jev se označuje jako elektrochemická dekonvoluce[176]. Při anodickém dopování SWCNT obvykle mód G vykazuje monotónní posun k vyšším frekvencím. V nedopovaném stavu DWCNT se oba píky patřící vnějším a vnitřním CNT překrývají, avšak po vložení kladných hodnot elektrodového potenciálu je mód G vnějších nanotrubiček více posunut k vyšším frekvencím než mód G vnitřních nanotrubiček, což vytvoří charakteristický dublet módu G v Ramanově spektru. Podobné chování módu G bylo pozorováno pro chemické p-dopování s Br_2 [176].

Dále byl studován účinek elektrolytů na dopování a vývoj módu G ve svazcích kovových SWCNT[177]. V této studii bylo zjištěno, že mnohem účinnější je použití kapalných elektrolytických roztoků ($LiClO_4/CH_3CN$) než polymerních elektrolytů, v důsledku jejich omezené stability pod napětím.

Elektrochemické dopování ovlivňuje také Breit-Wigner-Fano (BWF) rozšíření módu G v kovových nanotrubičkách, které pochází z fonon-elektronové interakce. Tvar pásu BWF je vyjádřen vztahem 26:

$$I_{BWF} = I_0 \frac{[1 + (\omega - \omega_0)/q\Gamma]^2}{1 + [(\omega - \omega_0)/q\Gamma]^2} \quad (26)$$

kde ω_0 a I_0 jsou frekvence módu a jeho maximální intenzita, Γ je pološířka (FWHM) odpovídajícího fitu Lorentzovou funkcí a q je vazebný parametr zastupující asymetrii. Typické BWF rozšíření vymizí, jestliže jsou elektrony odstraněny z valenčního pásu kovových SWCNT vkládáním hodnot anodického potenciálu (p-dopování)[133,141,148]. BWF tvar čáry byl také pozorován v případě kovových vnitřních DWCNT ve svazcích[178].

Zde vnitřní nanotrubičky neinteragují s ostatními nanotrubičkami ve svazcích, ale interagují jen s vnější stěnou své DWCNT.

Kohnova anomálie je také zodpovědná za frekvenční posun módu G k nižším frekvencím a za rozšíření módu G⁻ kovových nanotrubiček. V případě, že je Kohnova anomálie odstraněna, Ramanovy módy se posunou opět k vyšším hodnotám frekvencí a zúží se, což může mít za následek zvýšení intenzity Ramanových módů. Kalbáč a kol.[179] fitovali mód G čtyřmi píky, z nichž jeden odpovídal linii BWF a další tři Voigtově funkci. Během elektrochemického dopování se ukázalo, že tři komponenty módu G se chovají podle předpovědi teoretického modelu pro módy LO kovových nanotrubiček, založené na Kohnově anomálii. Čtvrtá komponenta módu G, patřící linii BWF a vykazující monotónní vyhasínání v průběhu dopování, byla v souladu s modelem vyjadřujícím elektron-plazmonovou vazbu ve svazcích SWCNT. Dříve bylo ukázáno, že rozšíření módu iTO kovových nanotrubiček je silně závislé na jejich chiralitě v průběhu elektrochemického dopování[180]. Zatímco židličkové nanotrubičky vykazují velmi slabé rozšíření, u zig-zag nanotrubiček dochází k velmi silnému rozšíření. Rozsah rozšíření tohoto módu je také spojen s rozsahem posunu módu LO k nižším frekvencím pro danou kovovou nanotrubičku. Největší posun k nižším frekvencím byl pozorován pro nejrozšířenější módy[180], což je v souladu s tvrzením, že silnější elektron-fononová vazba může vést k silnějšímu projevu Kohnovy anomálie, tedy k většímu posunu k nižším frekvencím. Proto nanotrubičky s odlišnými chiralitami mohou mít odlišnou frekvenci módů LO. Z toho plyne, že chování módu G během elektrochemického dopování, se může lišit pro měřené svazky uhlíkových nanotrubiček [179] a pro jednotlivé uhlíkové nanotrubičky[181]. V případě kovových nanotrubiček dochází k rychlému vyhasínání módu G⁻ ve svazcích, což není pozorováno v případě izolovaných uhlíkových nanotrubiček.

6.5.1.3 Chování módu 2D během elektrochemického dopování

Při katodickém i anodickém dopování SWCNT dochází k symetrickému vyhasínání intenzity módu 2D stejně jako u módů RBM a G. Při vyšších hodnotách aplikovaného potenciálu se mód 2D stává téměř nedetekovatelným. Toto chování je charakteristické pro svazky SWCNT s určitou distribucí jejich poloměrů a chiralit[141]. Stejně chování bylo také pozorováno pro vnější uhlíkové nanotrubičky DWCNT[124].

Bylo zjištěno, že velikost posunu frekvence módu 2D v SWCNT je ovlivněna použitým roztokem elektrolytu. Při spektroeletrochemickém měření SWCNT v prostředí vodného roztoku H_2SO_4 bylo ukázáno, že mód 2D je citlivější k dopování než mód G[141]. Kladné dopování způsobilo monotónní posun módu 2D k vyšším frekvencím. Tento jev byl pozorován jak pro polovodivé, tak i kovové uhlíkové nanotrubičky.

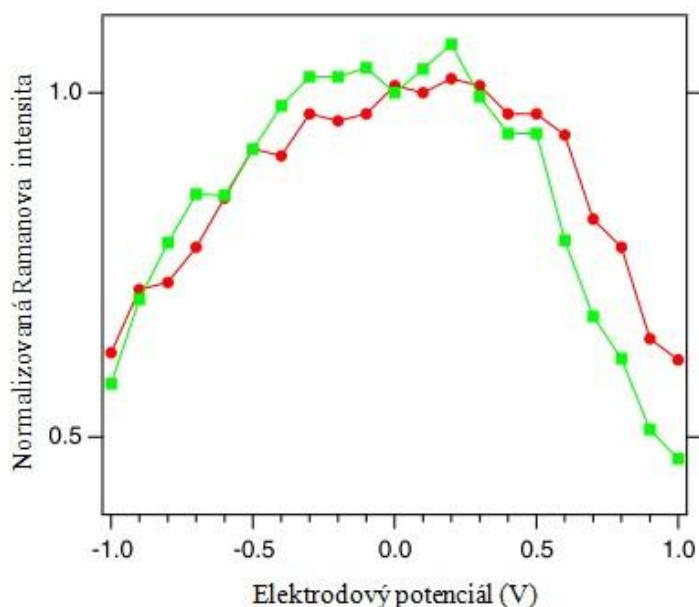
Bylo prokázáno, že změna frekvence módu 2D s elektrodovým potenciálem je specifická pro jednotlivé SWCNT s odlišnou chiralitou, což poukazuje na větší význam měření jednotlivých uhlíkových nanotrubiček ve srovnání se svazky nanotrubiček[182]. Předchozí studie svazků SWCNT ukázaly posun módu 2D k vyšším frekvencím pro kladné dopování a pro záporné dopování se frekvence módu 2D neměnila[141,153,156], s výjimkou jedné práce, v níž při aplikaci záporného potenciálu docházelo k posunu módu 2D k nižším frekvencím[178]. Ve studiích svazků SWCNT nebyl nikdy pozorován posun módu 2D k nižším frekvencím pro oba směry dopování.

Změna frekvence módu 2D se obecně vysvětluje změnou pevnosti vazby C-C způsobenou dopováním[156]. Na druhou stranu bylo zjištěno, že frekvenční posun módu 2D u svazků SWCNT je závislý na použité excitační energii laseru[153]. Proto bylo navrženo, že k frekvenčnímu posunu módu 2D dochází v souladu se změnou tvaru větve fononu iTO ve fononové disperzi grafenu. Předpokládalo se, že zvýšená hodnota elektrodového potenciálu vede k vyrovnání tvaru této větve[153]. Tedy při vyšší laserové excitační energii dojde ke změně sklonu fononové větve iTO , a tím i ke změně frekvence módu 2D.

Spektroeletrochemickou analýzou DWCNT bylo zjištěno, že při vyšších hodnotách vkládaného elektrodového potenciálu se mód 2D rozštěpí na dvě komponenty, které náleží vnitřním a vnějším nanotrubičkám. Mód 2D je vysoce disperzní a závislý na poloměru měřených nanotrubiček. Je známo, že energetická mezera mezi van Hoveho singularitami se mění nepřímo úměrně se vzrůstajícím poloměrem nanotrubičky. Proto při elektrochemickém nabíjení jsou nejdříve zaplněny či vyprázdněny van Hoveho singularity s nejužším zakázaným pásem, tedy ty, které patří nanotrubičkám s nejvyšším poloměrem. Dále dochází k zaplnění nebo vyprázdnění van Hoveho singularit s druhým nejužším zakázaným pásem atd. Tím se pásy jednotlivých nanotrubiček překrývají a v chování módu 2D se to projevuje neustálým vyhasínáním jeho celkové intenzity ve velkém rozsahu potenciálů. Intenzita módu 2D je v důsledku dopování zeslabená a jeho pološířka se zvyšuje, což potvrzuje, že vnitřní nanotrubičky jsou méně ovlivněny dopováním, než vnější nanotrubičky[124,178].

6.5.1.4 Chování módu D během elektrochemického dopování

Obecně je složité měřit defektní uhlíkové nanotrubičky *in-situ* Ramanovou spektroelektrochemií, protože defekty omezují vodivost a vedou k zesílení reaktivity uhlíkových nanotrubiček. Proto mohou být touto metodou studovány jen vzorky, s menší hustotou defektů. Bylo pozorováno, že přítomnost defektů snižuje intenzitu ostatních Ramanových módů a kvůli defektům dochází k rozšíření jejich rezonančního profilu a dokonce dochází i ke snížení maximální intenzity rezonančního profilu[107]. V rámci elektrochemického dopování dochází ke změně intenzity módu D, jak je znázorněno na obr.6.5.1.4-1.



Obr.6.5.1.4-1: Normalizovaná Ramanova intenzita I_D měřená v rozsahu elektroodových potenciálů -1,0 V až 1,0 V proti Ag/Ag⁺. Červená křivka odpovídá měřenému vzorku při energii excitačního laseru o hodnotě 1,92 eV a zelená křivka při 2,14 eV. Intenzity módu D při všech elektroodových potenciálech jsou normalizovány k intenzitě módu D při 0 V pro danou laserovou excitační energii. Převzato z ref.[183].

Vratné vyhasínání intenzity módu D v důsledku dopování potvrzuje, že defekty se vytvářejí ve stěně nanotrubičky[107]. Na druhé straně bylo zjištěno, že intenzita módu D u SWCNT se mění nevratně u obou typů dopování vzorku[141,147]. Toto chování se vysvětluje poruchami způsobenými změnami v okolí uhlíkových atomů[178].

Studie[183] zabývající se závislostí poměrů absolutních intenzit Ramanových módů (vztažených k intenzitě módu D) na aplikovaném elektrodo­vém potenciálu ukázala, že použití energie excitačního laseru o hodnotě 1,92 eV způsobuje, že poměr intenzit I_D/I_G pro polovodivou nanotrubičku jen slabě závisí na hladině dopování (dochází ke změně až při vyšších potenciálech). V případě kovové nanotrubičky je tato závislost naopak velice silná (dochází k velkému snížení poměru při zvyšující se hodnotě aplikovaného potenciálu), a proto tento poměr u kovových nanotrubiček není vhodný pro vyhodnocení defektů ve struktuře. Při použití excitačního laseru o energii 2,41 eV byl poměr intenzit I_D/I_G téměř konstantní pro oba typy uhlíkových nanotrubiček v závislosti na vkládaném elektrodo­vém potenciálu.

U poměru intenzit I_D/I_{2D} dochází k mírnému zvýšení se zvyšujícím se vloženým kladným elektrodo­vým potenciálem pro oba typy uhlíkových nanotrubiček[183].

Frekvence módu D se také mění s vkládaným elektrodo­vým potenciálem. Pro kladné dopování bylo pozorováno snížení hodnoty frekvence a pak opět její zvýšení. Při záporném dopování bylo pozorováno jen snížení hodnoty frekvence módu D[107].

U DWCNT se mód D rozštěpí na dva píky při vysokých anodických potenciálech, což je srovnatelné s chováním módu G[160].

Toto chování módu D poukazuje na to, že dokonce i vnitřní nanotrubičky mají defekty, přestože se původně předpokládalo, že mají bezdefektní strukturu.

Také je nutné poznamenat, že při vkládání vyšších hodnot elektrodo­vého potenciálu (± 1 V a větší) může docházet k vytváření nových defektů, které nemusí mít vratný charakter. Vznik nových defektů se snadno zjistí vrácením aplikovaného potenciálu po elektrochemickém měření na 0 V a následným srovnáním intenzit módu D před dopováním a po něm. Také záleží na tom, jaký druh elektrolytu se při měření používá. V průběhu vkládání potenciálu na studovaný vzorek obecně dochází k nárůstu defektů ve vzorku. V případě užití nevodných elektrolytů (LiClO_4 v acetonitrilu) při spektroelektrochemickém experimentu ale není utváření nových defektů, i při relativně vysokých hodnotách vkládaných elektrodo­vých potenciálů, pozorováno. Oproti tomu, při užití vodných elektrolytů dochází k funkcionalizaci uhlíkových nanotrubiček[184] a tím i k nárůstu intenzity módu D[185,186].

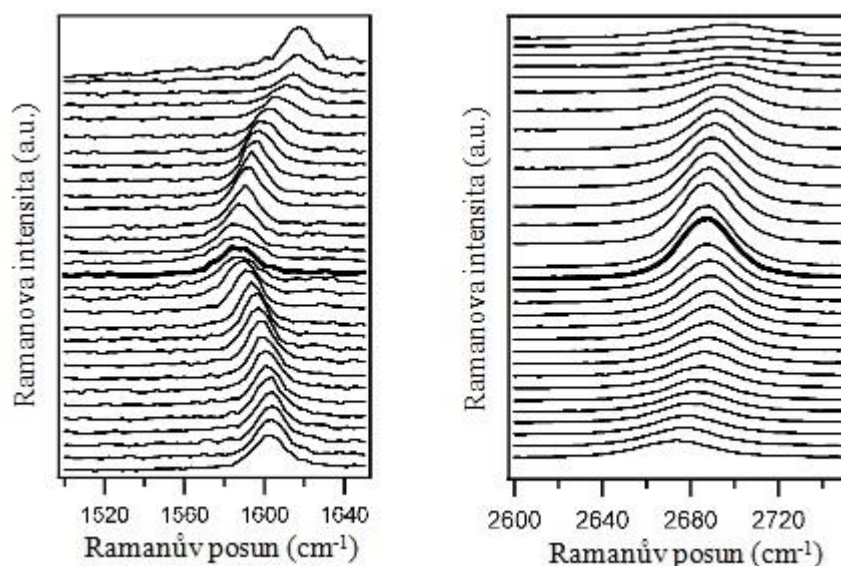
6.6 Spektroelektrochemie grafenu

Dopováním grafenu dochází ke změně jeho transportních a optických vlastností. Jak již bylo uvedeno v kapitole 6.5, stejně jako v případě uhlíkových nanotrubiček, tak i v případě grafenu dopování může být dosaženo jeho interakcemi s chemikáliemi, elektrochemicky nebo elektrostaticky.

Snadnou kontrolu pozice Fermiho hladiny umožňuje elektrochemické a elektrostatické dopování. Nevýhodou elektrostatického dopování je, že závisí na dielektrických vlastnostech substrátu. Také účinnost dopování je velice nízká a z toho důvodu se musí na studovaný materiál vkládat vysoké napětí (desítky voltů). Elektrostatické dopování je navíc komplikováno přítomností nábojů, které jsou zachyceny v dielektrickém prostředí. Oproti tomuto dopování je elektrochemické dopování účinnější; obvykle stačí vložit napětí v rozsahu -1,5 V až 1,5 V k tomu, aby bylo dosaženo významné hladiny dopování. Elektrický náboj je zde zprostředkován ohmickým kontaktem k měřenému vzorku a je vykompenzován nabitými částicemi elektrolytu.

Elektrochemické dopování vede k nabíjení vrstvy grafenu se stejným znaménkem jako mají nosiče náboje. Kladné znaménko elektrodového potenciálu odpovídá dopování děrami a záporné znaménko dopování elektrony. Při měření monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO_2/Si je monovrstva v ohmickém kontaktu se substrátem, ale zároveň v kontaktu s elektrolytem, a proto dojde k vykompenzování elektrického náboje. Na rozhraní mezi grafenem a elektrolytem se vytvoří elektrická dvojvrstva.

Jak již bylo zmíněno, principem měření Ramanovy spektroelektrochemie je, že při každém potenciálovém kroku je měřeno Ramanovo spektrum. Konstantní potenciál je v každém kroku udržován po zvolený čas. Výsledek Ramanovy spektroelektrochemické studie monovrstvy grafenu je zobrazen na obr.6.6-1. Chování jednotlivých Ramanových módů grafenu v rámci elektrochemického dopování bude vysvětleno v následujících podkapitolách.



Obr.6.6-1: *In-situ* Ramanova spektroelektrochemická data monovrstvy grafenu měřená v rozsahu elektrodových potenciálů od -1,5 V do 1,5 V v kroku 0,1 V (od spodu nahoru). Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 2,33 eV. Převzato z ref.[187].

6.6.1 Analýza módu G

Po vložení elektrochemického potenciálu na grafen dojde ke změně frekvence, intenzity a pološířky módu G. Frekvence módu G se zvýší při kladné i záporné hodnotě vloženého elektrodového potenciálu, protože dopování způsobuje změnu síly vazby C-C ve struktuře grafenu (podobně jako u uhlíkových nanotrubiček), což se odráží právě ve změně frekvence módu G.

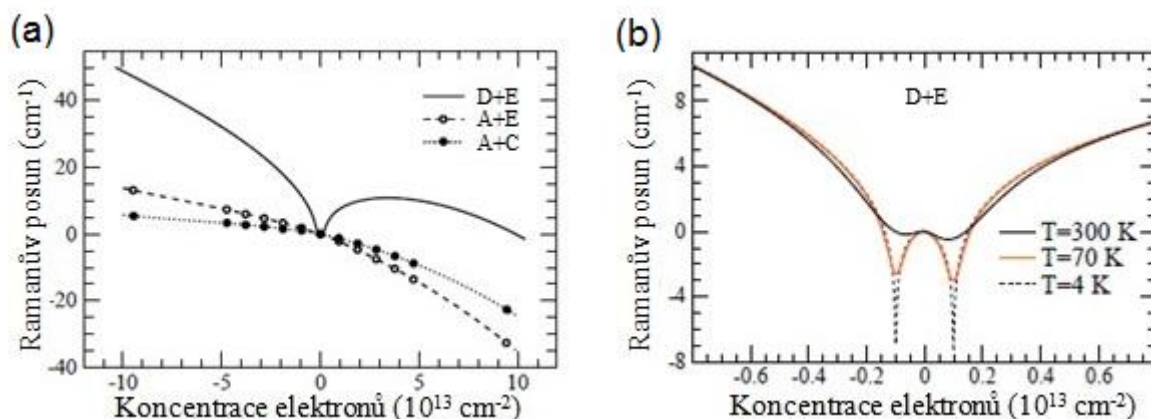
V grafenu je možná interakce mezi mřížkovými vibracemi a Dirakovými fermiony, protože rozsahy pro elektronovou a fononovou dynamiku jsou srovnatelné. Proto adiabatická Born-Oppenheimerova aproximace selhává při popisu fononů módu G[188,189] a k vysvětlení experimentálních pozorování se užívá časově závislá perturbační teorie. V této teorii je elektron nejprve excitován z valenčního pásu (π) do vodivostního pásu (π^*) tím, že absorbuje foton a tím se vytvoří pár elektron-díra. Elektron a díra se poté rekombinují a emitují fonon, jehož doba života a frekvence jsou pozměněny procesem druhého řádu[97].

To vede k renormalizaci energie fononů. V nabitém grafenu se hladina Fermiho energie posouvá dále od Dirakova bodu a tím dojde k potlačení utváření párů elektron-díra.

Dopování také indukuje změnu síly vazby C-C. Kladné dopování odstraňuje elektrony z protivazebných orbitalů, a proto se očekává zpevňování vazby C-C a následný frekvenční posun módu G. Na druhé straně, záporné dopování přidává elektrony do protivazebných orbitalů, což může vést k zeslabení vazby C-C a opět k posunu frekvence módu G.

Při kladném dopování dochází k monotónnímu frekvenčnímu posunu módu G k vyšším frekvencím v důsledku renormalizace fononové energie a změny síly vazby C-C. Při záporném dopování ale dochází v důsledku obou efektů k nemonotónnímu frekvenčnímu posunu módu G[190]. Malá asymetrie ve frekvenčním posunu při dopování elektrony a děrami může být také vysvětlena asymetrií v hustotě stavů v grafenu. To je v souladu s experimentálními výsledky. Monotónní zvyšování frekvence módu G bylo experimentálně nalezeno pro kladné vkládané elektrodové potenciály a nemonotónní změny ve frekvenci byly pozorovány pro záporné elektrodové potenciály. Pozorované frekvenční posuny módu G nemají větší hodnotu v případě záporných hodnot elektrodových potenciálů ve srovnání s kladnými potenciály[191]. Frekvenční závislost módu G na elektrodovém potenciálu může být využita pro sledování dopovaných stavů grafenových vrstev.

Lazzeri a Mauri[189] studovali a teoreticky vypočítali frekvenční posun módu G v závislosti na velikosti dopování (obr.6.6.1-1a). Výpočty byly provedeny adiabatickou Born-Oppenheimerovou aproximací a časově závislou perturbační teorií pro určení dynamických efektů nad rámec této aproximace. Z výsledků bylo předpovězeno, že zatímco adiabatická frekvence fononu E_{2g} slabě závisí na dopování, dynamická frekvence fononu E_{2g} se rychle mění kvůli Kohnově anomálii. Vypočítaná frekvence fononu E_{2g} odpovídajícího módu G při nulovém dopování odpovídá hodnotě 1554 cm^{-1} .



Obr.6.6.1-1 (a) Frekvence fononu E_{2g} (mód G) jako funkce elektronové koncentrace. Posun vychází z hodnoty odpovídající nulovému dopování. Výpočty byly provedeny více metodami: standardní adiabatickou DFT (A) a dynamickou TDPT (časově závislá perturbační teorie) metodou (D), při konstantním mřížkovém uspořádání (C) nebo při změněném (rozšířeném) mřížkovém uspořádání (E). (b) Dynamická frekvence fononu E_{2g} vypočtená při různých teplotách.

Intenzita módu G by se neměla měnit s hladinou dopování v grafenu. Nepatrné zvýšení výšky módu G při nízkém elektrodovém potenciálu je vyrovnáno změnou šířky módu G kvůli odstranění Kohnovy anomálie s rostoucím elektrodovým potenciálem. Možný pokles intenzity módu G při 0 V je tedy spojen s rozšířením módu G. V nedopovaných vzorcích může být energie fononů snížena vytvářením páru elektron-díra. V dopovaných vzorcích je tento proces potlačen, protože konečný stav je obsazený (pro dopování elektrony) nebo je prázdný (pro dopování děrami), a proto je mód G zúžený.

Na rozdíl od uhlíkových nanotrubiček, v grafenu dochází k anomálnímu zvýšení intenzity módu G při vložených vysokých hodnotách kladných potenciálů (nad 1,0 V). Tento jev je způsoben blokováním části interferujících rezonančních optických přechodů. Při malých hodnotách vkládaných potenciálů se tyto optické přechody vyruší navzájem a následkem toho je intenzita módu G při nízkých hladinách dopování relativně malá. Když je Fermiho hladina posunuta právě k části přechodů, které jsou v rezonanci a zbývající přechody nejsou vyrušeny, pak intenzita Ramanova signálu vzroste[192]. K pozorování anomálního zvýšení intenzity módu G je nezbytné aplikovat elektrodový potenciál, který odpovídá tomu, že posun Fermiho hladiny se rovná $\frac{1}{2}$ energie excitačního laseru, což navrhl Basko ve své teoretické studii[193]. V experimentální studii[187] byly srovnány dvě excitační energie laseru. Silné zesílení intenzity módu G se objevilo při excitační energii laseru o hodnotě 1,65 eV, ale pro laserovou

excitační energii o hodnotě 2,33 eV byl efekt v zesílení intenzity módu G malý. Bylo to způsobeno tím, že vyšší hodnota laserové excitační energie ukazovala jen počátek efektu zesílení v rozsahu potenciálů 1,0 V až 1,5 V.

6.6.2 Analýza módu 2D

Při elektrochemickém dopování uhlíkových nanostruktur je mód 2D také ovlivněn dopováním, i když není vůči dopování tak citlivý jako mód G. Se zvyšující se hodnotou vkládaného kladného elektrodového potenciálu je pozorována zvyšující se frekvence módu 2D. Oproti tomu, při vkládání záporného elektrodového potenciálu nebyla prokázána závislost frekvence módu 2D na jeho hodnotě. Jako bylo uvedeno v podkapitole 5.4.4, frekvence módu 2D je dvakrát citlivější k mechanickému napětí než k dopování. Při přesunu monovrstvy grafenu na substrát SiO_2/Si , dochází ke vzniku mechanického napětí v grafenu díky silným interakcím se substrátem a tím dochází k deformaci grafenu. Mechanické napětí tedy způsobuje posun módu 2D k nižším frekvencím. V případě grafenové dvojvrstvy je vrchní vrstva méně ovlivněna mechanickým napětím, díky slabým van der Waalsovým silám, které dovolují sklouzávání grafenových vrstev po sobě.

Ve srovnání s módem G intenzita módu 2D vyhasíná se zvyšující se hodnotou vkládaného elektrodového potenciálu podstatně rychleji. Snížení intenzity módu 2D ukazuje na to, že byl grafen nadopován. Nicméně i u módu 2D dochází k nemonotónnímu vývoji intenzity s elektrodovým potenciálem vkládaným na monovrstvu grafenu podobně jako u módu G. Toto chování módu 2D může být vysvětleno relaxačním časem fotoexcitovaných nosičů náboje. V případě záporného dopování elektrony obsadí protivazebný orbital (π^*), a proto relaxace fotoexcitovaných nosičů bude pomalejší. V případě dopování děrami jsou stavy pod Dirakovým bodem zaplněné a relaxace je rychlejší. Toto vysvětlení předpovídá větší asymetrii pro použité nízké laserové excitační energie, protože fotoexcitované nosiče náboje jsou vytvářeny blíže k Dirakovu bodu[187].

Interakce vrstvy grafenu se substrátem může vést k další asymetrii projevů dopování, která ale může být vyrovnána asymetrií, způsobenou relaxací fotoexcitovaných nosičů. Grafen je obvykle kladně dopován od substrátu. Kladné dopování může zčásti vykompenzovat náboj vkládaný během záporného dopování. Účinek záporného dopování je tak méně výrazný ve srovnání s kladným dopováním.

7 Měřicí techniky a příprava vzorků

7.1 Měřicí techniky

Pro studované experimenty, popsané v disertační práci, byly využity zejména techniky Ramanova spektroskopie a *in-situ* Ramanova spektroelektrochemie. Jako pomocné měřicí techniky byly využity termogravimetrie, skenovací elektronová mikroskopie a mikroskopie atomárních sil.

7.1.1 Ramanova spektroskopie

Vzhledem k tomu, že princip Ramanovy spektroskopie již byl detailně popsán v předchozích kapitolách, tato podkapitola bude zaměřena na technické parametry Ramanova spektrometru, který je umístěn na pracovišti ÚFCH JH AV ČR, v.v.i.

Pro měření uhlíkových nanostruktur byl použit Ramanův spektrometr LabRAM HR (HORIBA Jobin-Yvon). Tento měřicí systém je vybaven jedenácti excitačními vlnovými délkami. Excitační vlnové délky 457, 476, 488, 514, 531, 568, 647 nm jsou produkovány směsným Ar-Kr plynným laserem (Coherent Innova 70C Spectrum). Excitační vlnová délka 633 nm pochází z He-Ne plynného laseru, zatímco excitační vlnové délky 785 a 830 nm jsou vytvářeny diodovým laserem. Jedenáctá excitační vlnová délka má hodnotu 1064 nm a pochází z Nd-YAG laseru.

Ramanův spektrometr je doplněn o mikroskop Olympus BX s objektivy 10x, 50x a 100x s vis-LWD čočkami a 50x s IR-LWD čočkou. Při měření je možné využít několika dostupných mřížek (300, 600, 1200 a 1800 l/mm). Pro mapování vzorku se používá piezo XYZ stolek (PI 730,3 CD). Pro sběr dat se používá program LabSpec.

Pro měření Ramanovy mapy v podkapitole 8.5 byl využit Ramanův spektrometr WITec alpha 300R, který je vybaven dvěma excitačními vlnovými délkami laseru o hodnotách 532 nm a 633 nm.

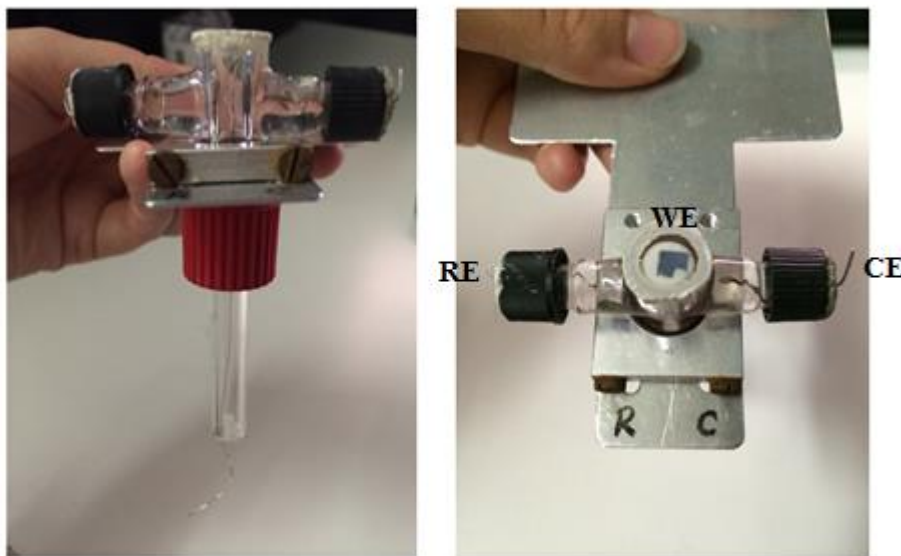
7.1.2 *In-situ* Ramanova spektroelektrochemie

Pro *in-situ* Ramanovu spektroelektrochemii byla využita kombinace Ramanovy spektroskopie a cyklické voltametrie.

K měření se používá speciální elektrochemická cela (obr.7.1.2-1), která je tvořena pracovní elektrodou (měřený vzorek v kontaktu s platinovým drátkem), referenční elektrodou (stříbrný drátek) a protielektrodou (platinový drátek). Elektrochemická cela se vzorkem je poté naplněna nevodným elektrolytem (0,2 M LiClO₄ v acetonitrilu) v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou, což zajišťuje stabilitu elektrolytu v rozsahu vkládaného elektrodového potenciálu -1,5 V až 1,5 V. Při vkládání vyšších hodnot elektrodových potenciálů dochází k rozkladu elektrolytu.

Cyklická voltametrie se měří prostřednictvím potenciostatu μ Autolab (Ecochemie/Metrohm) s tříelektrodovým zapojením. Na pracovní elektrodu se vkládá požadovaný potenciál (mezi -1,5 V a 1,5 V) s velikostí mezikroků naprogramovaných v proceduře programu NOVA. Potenciál se vkládá proti referenční elektrodě. Potenciostatický režim zajišťuje, aby mezi referenční a pracovní elektrodou během měření neprotékal elektrický proud.

Cyklická voltametrie může být přerušena, což umožňuje udržet po určitý zvolený čas konstantní hodnotu vkládaného elektrochemického potenciálu na pracovní elektrodě. V tomto mezičase mezi změnou jednotlivých potenciálů se měří Ramanovo spektrum.



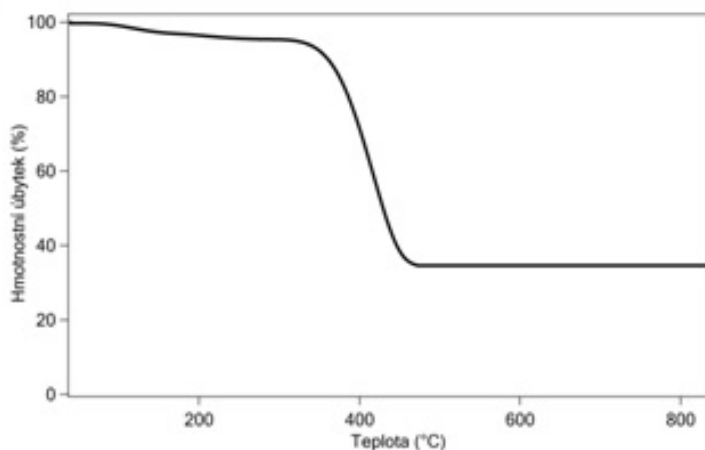
Obr.7.1.2-1: Elektrochemická cela používaná pro *in-situ* Ramanovo spektroelektrochemické měření. WE je pracovní elektroda, RE je referenční elektroda a CE je pomocná elektroda.

7.1.3 Termogravimetrie

Termogravimetrie (TGA) je metoda, při které se při postupném zvyšování teploty měří úbytek hmotnosti vzorku. Z hmotnostního úbytku vzorku je možné zjistit složení vzorku nebo kvantitativní zastoupení určitých složek.

V případě uhlíkových nanostruktur se tato metoda používá pro měření obsahu neuhlíkových nečistot, teplotní stability nebo určení stupně jejich funkcionalizace. Na ÚFCH JH AV ČR, v.v.i. byla termická analýza měřena na termogravimetru STA 449 F1 (Netzsch).

Vzorky o hmotnosti přibližně 0,1 mg byly zahřívány na 900 °C rychlostí 5 °C/min v atmosféře, která obsahovala směs argonu (80 %) a kyslíku (20 %).



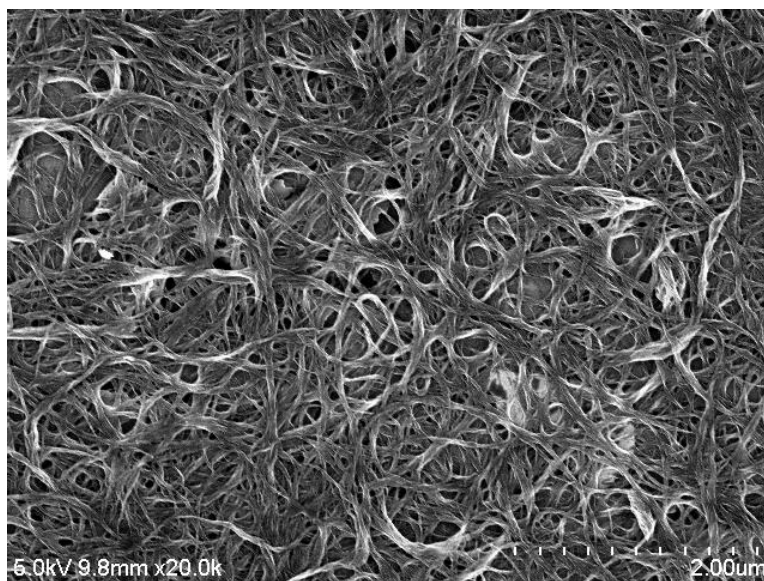
Obr.7.1.3-1: Termogravimetrická křivka odpovídající SWCNT (HiPco) měřená v kyslíkové atmosféře.

7.1.4 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) umožňuje v módu sekundárních elektronů zkoumání povrchů studovaných vzorků při velkém zvětšení. Velkého zvětšení v elektronové mikroskopii je dosaženo díky použití elektronů, které mají kratší vlnovou délku než fotony používané v optické mikroskopii.

Vzorky uhlíkových nanostruktur byly měřeny vysokovakuovým skenovacím elektronovým mikroskopem Hitachi S-4800, umístěným na pracovišti ÚFCH JH AV ČR,

v.v.i. a vysokorozlišovacím skenovacím elektronovým mikroskopem (z angl. „High Resolution Scanning Electron Microscopy“, HRSEM) MIRA-3 Tescan, umístěným na pracovišti FZÚ AV ČR, v.v.i. Skenovací elektronové mikroskopy byly použity pro zjištění morfologie měřených vzorků, nečistot ve vzorcích a tloušťky polyelektrolytických vrstev. Také byl HRSEM MIRA-3 Tescan použit společně s energeticky disperzivní rentgenovou spektroskopií (z angl. „Energy-Dispersive X-ray spectroscopy“, EDX) za účelem zjištění prvkového zastoupení kovových nečistot ve vzorcích SWCNT.



Obr.7.1.4-1: Obrázek SWCNT (HiPco) pořízený skenovacím elektronovým mikroskopem Hitachi S-4800 v módu sekundárních elektronů, zvětšeno 20000x.

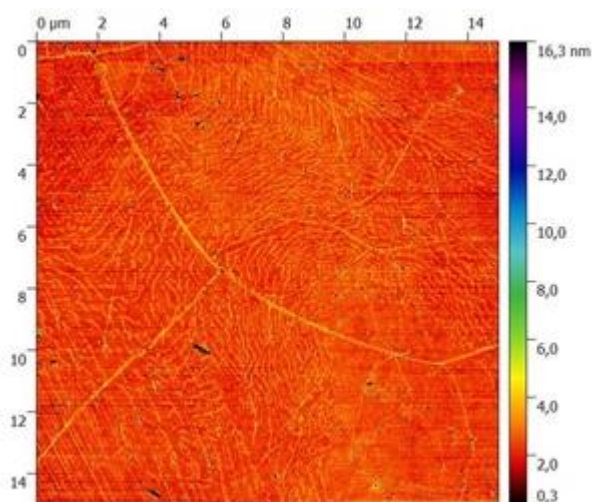
7.1.5 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM) je mikroskopická technika, která dosahuje velmi vysokého rozlišení a používá se k prostorovému zobrazování povrchů.

Principem AFM je detekce pohybu AFM hrotu při průchodu nad vzorkem díky působení vzájemné meziatomové přitažlivosti. Nejčastěji se používá pro měření vzorků bezkontaktní mód, při kterém se uplatňují van der Waalsovy a elektrostatické síly. Vzhledem k tomu, že je tato síla malá, je nosník rozkmitáván a místo jeho ohnutí se měří velikost amplitudy. V případě kontaktního módu je mezi vzorkem a hrotem přímý mechanický

kontakt, čím dochází k ohnutí nosníku. Na rozhraní mezi kontaktním a bezkontaktním módem je pokleповý mód.

Pro měření povrchové charakterizace připravené vrstvy CVD-grafenu byl použit mikroskop atomárních sil AFM Dimension Icon (Bruker) umístěný na pracovišti ÚFCH JH AV ČR, v.v.i.



Obr.7.1.5-1: Obrázek monovrstvy grafenu na substrátu SiO₂/Si pořízený metodou AFM zobrazující výškový modulus.

7.2 Příprava vzorků a jejich charakterizace

V následujících podkapitolách budou vysvětleny jednotlivé přípravy vzorků uhlíkových nanotrubiček nebo grafenu, které byly použity v dále popsaných studiích. Také jsou v této kapitole popsány detailně metody, podmínky a použité parametry, které byly důležité pro charakterizaci jednotlivých vzorků.

7.2.1 Příprava a charakterizace vzorků použitých ve studii o čištění vzorků SWCNT pomocí magnetické filtrace

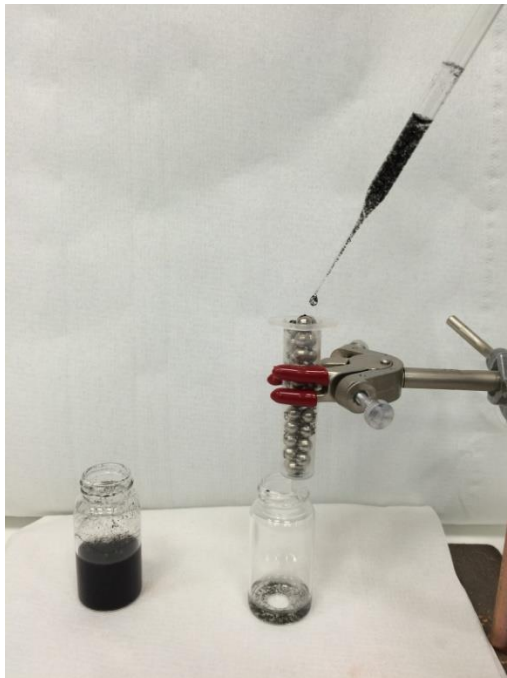
Komerční vzorky jedностěnných uhlíkových nanotrubiček, připravené dvěma různými metodami, byly podrobeny čištění magnetickou filtrací. Vzorky SWCNT_LA byly syntetizovány laserovou ablací a byly získány ze společnosti Sineurop Nanotech GmbH,

Německo a vzorky SWCNT_HiPco byly připraveny HiPco procesem a zakoupeny z Unidym, Inc., USA.

Takto připravené jedностěnné uhlíkové nanotrubičky byly vyčištěny ve čtyřech krocích. Nejprve byly vzorky (cca 5 mg) sonikovány (30 min) v 10 ml dodecyl sulfátu rozpuštěného v ethanolu, N-metyl-2-pyrolidonu nebo 1-cyklohexyl-2-pyrolidonu (všechny ze Sigma Aldrich).

Vzniklá disperze byla magneticky filtrována užitím magnetických kuliček z NdFeB o poloměru 6 mm (z MAGSY, s.r.o.) umístěných v 6 cm dlouhé plastové trubici (obr.7.2.1-1). Magnetická filtrace byla opakována 5x až 10x pro každý vzorek a v každém rozpouštědle, čímž byl vždy optimalizován pracovní postup.

Po každém filtračním kroku byly magnetické kuličky opláchnuty v proudu ultračisté vody, aby se odstranily nadbytečné agregáty uhlíkových nanotrubiček s kovovými nanočásticemi, uchycenými na spojích mezi sousedními magnetickými kuličkami. Takto vyčištěné SWCNT byly pečlivě promyty ultračistou vodou během vakuové filtrace za účelem odstranění zbytků rozpouštědla. Nakonec byly vzorky uhlíkových nanotrubiček vysušeny v peci při 110 °C po 30 min.



Obr.7.2.1-1 Proces čištění uhlíkových nanotrubiček magnetickou filtrací.

Pro určení účinnosti magnetické filtrace byly připravené vzorky SWCNT charakterizovány vysoce rozlišovací skenovací elektronovou mikroskopií (HRSEM),

termickou analýzou, Ramanovou spektroskopií a měřením magnetických vlastností pomocí supravodivého kvantového interferenčního zařízení (z angl. „Superconducting Quantum Interference Device“, SQUID).

Metoda HRSEM byla použita pro zobrazení vzorků a pomocí metody EDX bylo zjištěno prvkové zastoupení kovových nečistot.

Termická analýza byla provedena za účelem zjištění hmotnostního obsahu kovových zbytků nečistot ve vyčištěných SWCNT. Vzorky jednotěnných uhlíkových nanotrubiček (0,1 mg) byly zahřívány na teplotu 900 °C s rychlostí ohřevu 5 K/min v atmosféře, která obsahovala 80 % Ar a 20 % O₂.

Ramanova spektra byla měřena při pokojové teplotě s použitou excitační energií laseru o hodnotě 1,96 eV (633 nm) a s výkonem laseru o hodnotě 1 mW a zvětšením objektivu 50x.

Pro měření magnetických vlastností vzorků SWCNT bylo užito zařízení MPMS7 - SQUID (Quantum Design) s hodnotou magnetického pole až do 7 T v teplotním rozsahu 2 - 400 K. Křivky magnetizace v závislosti na teplotě, $M(T)$, chlazené v nulovém poli (z angl. „Zero-Field-Cooled“, ZFC) a chlazené v nenulovém poli (z angl. „Field-Cooled“, FC), byly měřeny v malém vnějším magnetickém poli (20 - 100 mT). Magnetizační isotermy, $M(B)$ byly měřeny při 2, 10 and 300 K s hodnotami magnetického pole mezi 4 - 7 T u obou polarit. Hysterézní křivky $M(B)$ byly analyzovány v programu MINORIM za účelem stanovení magnetického momentu (superspin) a distribuce vzorku μ .

HRSEM, EDX a magnetická charakterizace vzorků byly provedeny pracovníky z Oddělení magnetických nanosystémů Fyzikálního ústavu AV ČR, v.v.i.

7.2.2 Příprava a charakterizace vzorků použitých ke stanovení hmotnostního obsahu SWCNT ve směsi SWCNT- DWCNT

Pro studii, ve které byl stanoven hmotnostní obsah SWCNT ve směsi SWCNT-DWCNT, byly použity jednotěnné a dvojtěnné uhlíkové nanotrubičky získané od společností Unydim, USA a Thomas-Swan, UK. Pro samotnou analýzu byly připraveny disperze jejich směsí v poměrech 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 a 1:4 SWCNT k DWCNT v ethanolu (>99,8 %, Sigma Aldrich). Tyto směsi byly připraveny přidáním SWCNT do komerčního vzorku DWCNT.

Elektrochemické měření bylo provedeno užitím tříelektrodového systému spojeného s potenciostatem Autolab PGSTAT (Ecochemie) popsané v podkapitole 7.1.2.

Aby byly získány homogenní filmy uhlíkových nanotrubiček, zkoumaný vzorek (typicky méně než 1 μg) byl sonikován 5 minut v čistém ethanolu a kapka získané disperze byla odpařena na Pt elektrodě při pokojové teplotě. Protielektroda byla vyrobena z Pt drátku a referenční elektroda z Ag drátku. Použitý roztok LiClO_4 (0,2 M) v suchém acetonitrilu (oba ze Sigma Aldrich) sloužil jako elektrolyt.

In-situ Ramanova spektroelektrochemie směsí SWCNT-DWCNT v různém hmotnostním poměru byla měřena v rozsahu elektrodového potenciálu mezi -1,5 V a 1,5 V (v kroku 0,3 V) proti Ag elektrodě a mezi 1,0 V až 1,5 V (v kroku 0,1 V) proti elektrodě Ag. Při těchto experimentálních podmínkách bylo nalezeno jednotné chování vzorku s ohledem na daný vložený potenciál elektrody.

Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,96 eV. Výkon paprsku laseru dopadajícího na okénko elektrochemické cely ze skla Pyrex byl přibližně 1 mW.

7.2.2 Příprava a charakterizace vzorků použitých ve studii založené na odstranění SWCNT za směsí SWCNT-DWCNT po reakci s parami lithia

Pro experiment, který spočíval v odstranění tenkých SWCNT ze směsí SWCNT-DWCNT, byla směs SWCNT-DWCNT zakoupena z Elicarb, UK.

Při chemickém ošetření směsí SWCNT-DWCNT parami lithia byly vzorky SWCNT-DWCNT ponechány ve vakuu při $558 \text{ K}/10^{-5} \text{ Pa}$ (zbytkovým plynem bylo He) a následně vystaveny při 746 K parám lithia po dobu 8-22 hodin. Reakce plynného lithia se vzorky SWCNT-DWCNT proběhla v ampuli z nerezové oceli. Po tomto procesu byly vzorky zahřáty ve vodních parách při 363 K po dobu 1 hodiny, aby došlo k odstranění nadbytečného lithia. Nakonec byly vzorky vyžihány 2 hodiny ve směsné argonové (400 sccm) (sccm: standardní kubické centimetry za minutu) a vodíkové (700 sccm) atmosféře při teplotě 500 °C.

Studované vzorky SWCNT-DWCNT (méně než 1 μg) byly dále sonikovány asi 5 minut v ethanolu. Kapka vzniklé disperze byla nakápnuta na Pt elektrodu a odpařena při pokojové teplotě za účelem získání homogenního filmu vzorku uhlíkových nanotrubiček.

V každém dílčím kroku experimentu byly vzorky studovány *in-situ* Ramanovou spektroelektrochemií, Ramanovou spektroskopií a skenovací elektronovou mikroskopií.

Pro *in-situ* Ramanovo spektroelektrochemické měření byla použita elektrochemická cela s tříelektrodovým zapojením, popsaná v kapitole 7.1.2. Jako elektrolytický roztok byl použit LiClO_4 (0,2 M) v acetonitrilu (Sigma Aldrich). *In-situ* Ramanova spektroelektrochemie

směsi uhlíkových nanotrubiček (SWCNT-DWCNT), uhlíkových nanotrubiček ošetřených parami lithia a uhlíkových nanotrubiček ošetřených parami lithia po vyžhání byly studovány v rozsahu elektrodoých potenciálů mezi -1,5 V až 1,5 V při konstantním kroku 0,3 V proti Ag elektrodě. Měření začalo při 0 V proti Ag. Cyklická voltametrie byla měřena pomocí potenciostatu.

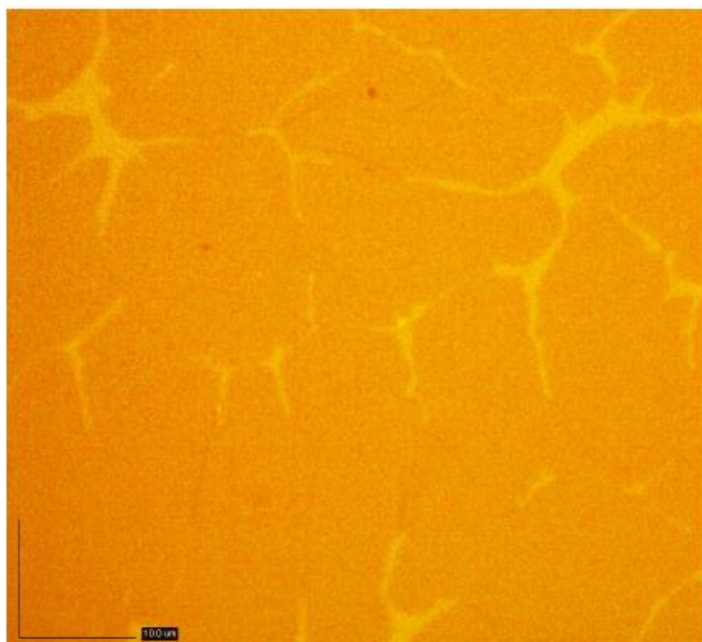
Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,58 eV (785 nm) a 1,96 eV (633 nm). Výkon použitého laseru byl 2,5 mW v případě 785 nm a přibližně 1 mW v případě 633 nm. Velikost laserového spotu byla kolem 1 μm .

Skenovací elektronový mikroskop Hitachi S-4800 (podkapitola 7.1.4) byl použit pro morfologickou charakterizaci studovaných vzorků uhlíkových nanotrubiček v jednotlivých krocích experimentu.

7.2.4 Příprava a transfer CVD-grafenu

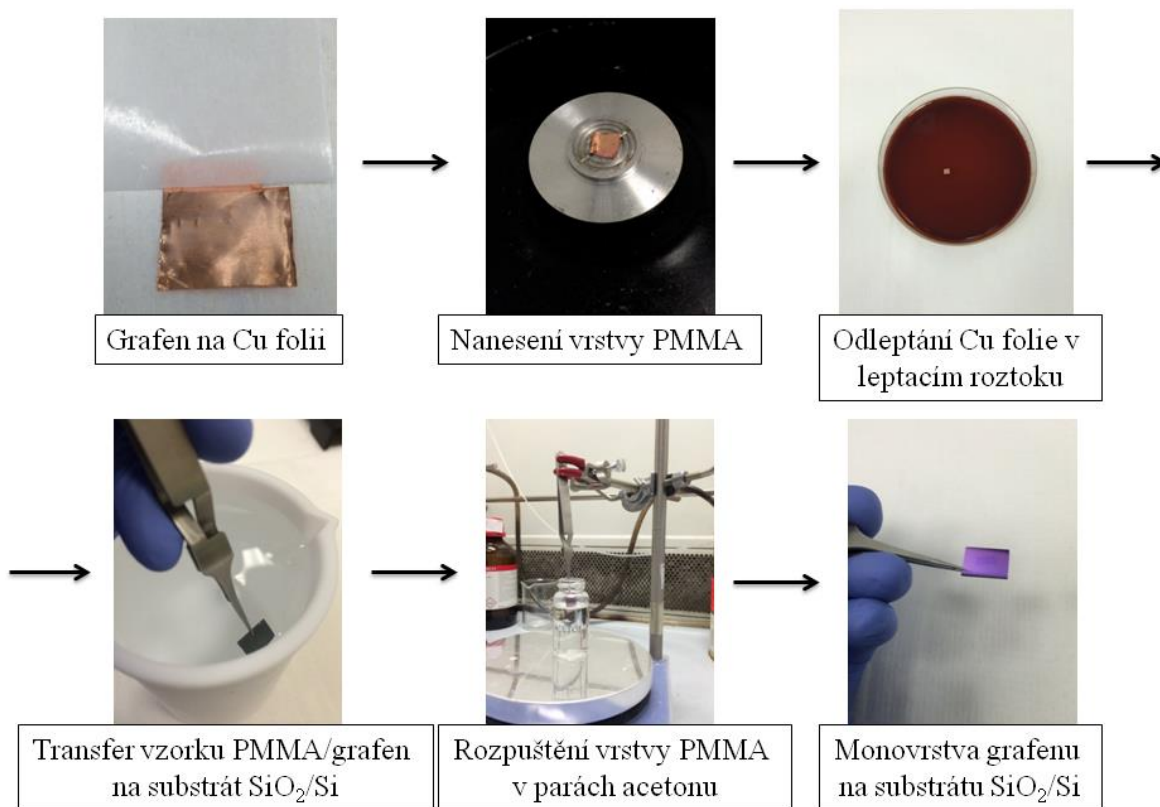
Monovrstva grafenu (1-LG) byla syntetizována metodou chemické depozice z par (CVD). Tenká měděná folie (2 x 5 cm) byla vložena do křemenné trubice, zahřátá na 1000 °C a vyžhána po 20 min v plynném H₂ o průtoku 30 sccm. Potom byl film vystaven směsi H₂ (30 sccm) a CH₄ (50 sccm) po 20 minut a nakonec byl ochlazen v atmosféře směsi H₂ a CH₄. Detailní popis přípravy grafenu je uveden v dřívější publikaci[194].

Obrázek CVD-grafenu z optického mikroskopu potvrzuje utvoření monovrstvy grafenu (barevný kontrast, obr.7.2.4-1). Pomocí barevného kontrastu může být vyhodnocen počet grafenových vrstev[46]. V tomto případě byl růst grafenu zastaven právě před spojením jednotlivých grafenových zrn, aby byla ukázána velikost zrn a také barevný kontrast vůči substrátu. Pro spektroelektrochemické měření byla užita spojitá monovrstva grafenu, což představuje důležitou podmínku pro toto měření.



Obr.7.2.4-1: Obrázek monovrstvy grafenu, syntetizované procesem CVD, pocházející z optického mikroskopu. Měřítka je 100 μm .

Syntetizovaný grafen byl přenesen na čistý substrát SiO_2/Si pomocí podpůrného polymeru polymethylmetakrylátu (PMMA) rozpuštěného v anisolu (Sigma Aldrich), podle následujícího obrázku 7.2.4-2.



Obr.7.2.4-2: Standardní transfer CVD-grafenu na substrát SiO_2/Si pomocí PMMA.

Na monovrstvu grafenu, vyrostlou na měděné folii, byla nejdříve nanesena vrstva PMMA (PMMA v anisolu v poměru 1:9) metodou nanášení tenké vrstvy pomocí otáčení, tzv. spin-coating metodou (otáčky: 2500 rpm, čas: 30 s), zajišťující stejnou tloušťku vrstvy PMMA po celém povrchu měděné folie s grafenem. Vrstva PMMA chrání měděnou folii před rychlou oxidací a také má roli podpůrného nosiče grafenu po rozpuštění Cu folie.

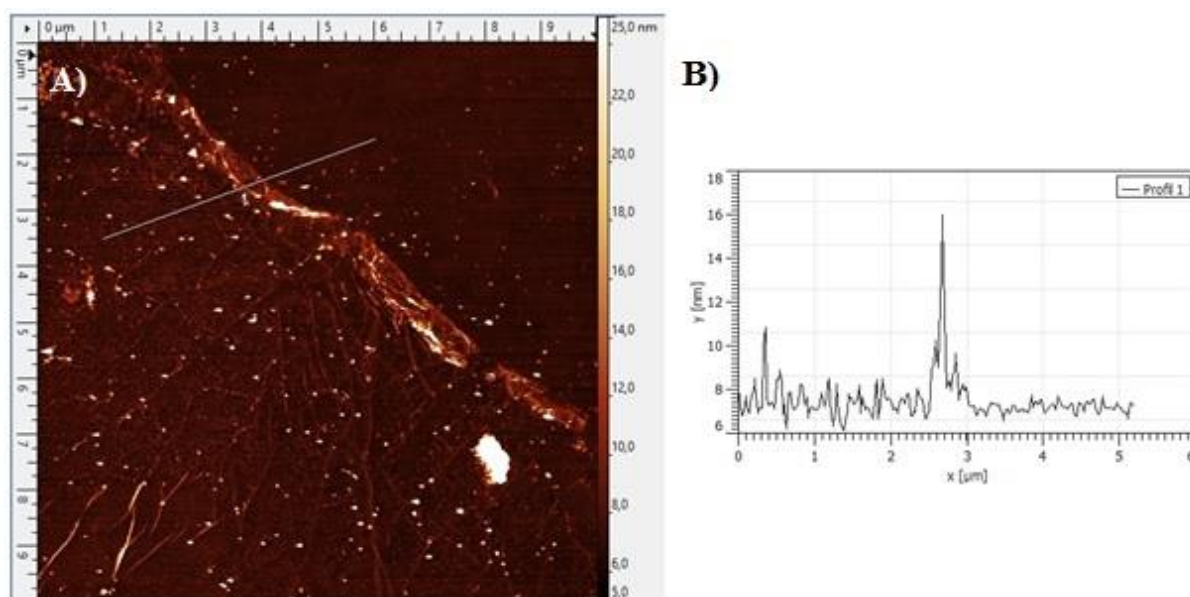
V dalším kroku byla měděná folie rozpuštěna v leptacím roztoku FeCl_3 (Transene Company) a grafen chráněný vrstvou PMMA byl přenesen do ultračisté vody, ve které byl pečlivě očištěn od zbytků leptacího roztoku.

Plovoucí vrstva PMMA s grafenem byla následně nastříhána na požadovanou velikost vzorku a přenesena na substrát SiO_2/Si . Přebytková voda mezi povrchem substrátu a grafenem byla vyfouknuta pistolí s plynným Ar. Takto připravený grafen na substrátu SiO_2/Si byl vložen do vakuového exsikátoru na 3 hodiny.

V posledním kroku byla vrstva PMMA rozpuštěna v parách acetonu (teplota: $90\text{ }^\circ\text{C}$, čas: 20 min). Takto připravený grafen na substrátu SiO_2/Si byl použit pro následnou přípravu grafenu pokrytého vrstvami polyelektrolytů popsanych v následující podkapitole 7.2.5. Avšak

v kapitole 7.2.6 byla místo PMMA použita nitrocelulosa (Sigma Aldrich) za stejných podmínek přípravy.

Obrázek 7.2.4-3 znázorňuje záznam AFM ve výškovém modulu přenesené monovrstvy grafenu na substrátu SiO₂/Si. Přenos grafenu byl proveden standardním přenosem CVD-grafenu na substrát SiO₂/Si pomocí vrstvy PMMA (obr.7.2.4-2). Z výškového profilu (obr.7.2.4-3b) je vidět rozdíl mezi částí substrátu SiO₂/Si nepokrytou a pokrytou grafenem.



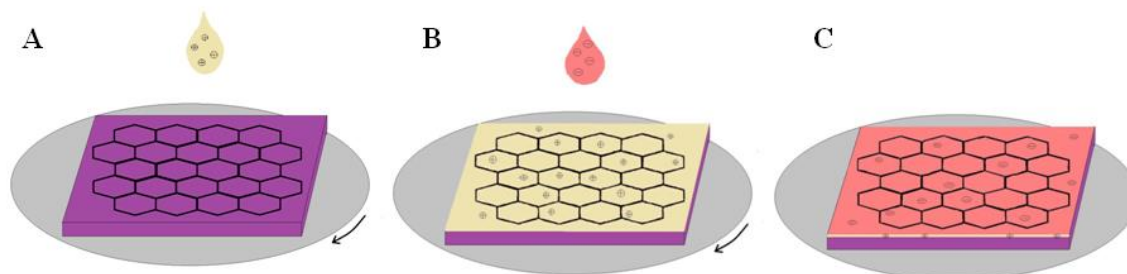
Obr.7.2.4-3: (A) Obrázek monovrstvy grafenu přenesené na substrát SiO₂/Si pořízený AFM se zaměřením na rozhraní mezi oblastí substrátu SiO₂/Si pokrytou a nepokrytou grafenem. (B) Výškový profil odpovídající bílé čáře zobrazené v (A).

7.2.5 Příprava vrstev polyelektrolytů s grafenem

Vrstvy polyelektrolytů byly naneseny na grafen přenesený na substrát SiO₂/Si metodou nazývanou vrstva za vrstvou (z angl. „layer-by-layer“, LBL) s pomocí spin-coatingu. Jednotlivé kroky přípravy jsou znázorněné na obrázku 7.2.5-1. Pro první grafenový systém 1-LG+PAH+PAA byly použity následující polyelektrolyty, kationický poly(allylamin hydrochlorid) (PAH, M_w = ~15000, vodný roztok 0,5 wt%, Sigma Aldrich) a anionická kyselina polyakrylová (PAA, M_w = ~100000, vodný roztok 0,5 wt%, Sigma Aldrich).

Nanášení vrstev probíhalo ve dvou krocích, nejprve byl nanesen polyelektrolytický roztok PAH (vodný roztok 0,5 wt%) pomocí spin-coatingu na připravený grafenový vzorek

při otáčkách 2500 rpm po dobu 30 s a následně byl film usušen při pokojové teplotě po dobu 30 min. Ve druhém kroku byl vodný roztok PAA (0,5 wt%) nanesen na vrstvu PAH spin-coatingem za stejných podmínek. Takto vznikl nový grafenový systém 1-LG+PAH+PAA.



Obr.7.2.5-1: Příprava grafenového systému 1-LG+PAH+PAA metodou vrstva za vrstvou s pomocí spin-coatingu. Nanesení (A) první vrstvy polyelektrolytu PAH a (B) druhé vrstvy polyelektrolytu PAA. (C) Zobrazuje výsledný grafenový systém.

Pro zjištění účinnosti pouze jedné vrstvy polyelektrolytu jako ochranné vrstvy, byl připraven i grafenový systém s poly(styren-*alt*-maleinovou kyselinou) (PSMA, Sigma Aldrich) nazývaný 1-LG-PSMA. Tento vzorek byl připraven stejným způsobem a za stejných podmínek jako vzorek 1-LG+PAH+PAA.

Oba připravené grafenové systémy byly charakterizovány Ramanovou spektroskopií, *in-situ* Ramanovou spektroelektrochemií a skenovací elektronovou mikroskopií.

Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,96 eV. Výkon použitého laseru byl asi 1mW. Spektrální rozlišení bylo 1 cm^{-1} .

In-situ Ramanova spektroelektrochemie byla realizována v elektrochemické cele s tříelektrodevým uspořádáním. Měřené vzorky 1-LG+PAH+PAA a 1-LG+PSMA na substrátu SiO_2/Si sloužily jako pracovní elektrody (podkapitola 7.2.7). Jako elektrolyt byl použit roztok 0,2 M LiClO_4 v acetonitrilu (oba Sigma Aldrich). Potenciál referenční elektrody Ag byl měřen s ohledem k redoxnímu páru Fc/Fc^+ a byl stanoven na -0,2 V.

Pro změření tloušťky ochranných vrstev polyelektrolytu na monovrstvě grafenu byl použit skenovací elektronový mikroskop Hitachi S-4800.

7.2.6 Příprava a charakterizace grafenové membrány

Monovrstva grafenu (1-LG) syntetizovaná metodou CVD byla přenesena pomocí nitrocelulosity (Sigma Aldrich) na rýhami vzorkovaný substrát SiO₂/Si (s rýhami hlubokými 5 μm). Většina podpůrné vrstvy nitrocelulosity byla poté odstraněna ponořením grafenového vzorku do methanolu na dobu 90 s při pokojové teplotě. Nakonec byl grafenový vzorek vyžláhán při 160 °C po 30 minut, aby došlo k odstranění zbytků nitrocelulosity z povrchu grafenu.

Grafenové vzorky byly charakterizovány Ramanovou spektroskopií, *in-situ* Ramanovou spektroelektrochemií, skenovací elektronovou mikroskopií a mikroskopií atomárních sil. Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,96 eV (633 nm) s výkonem laseru asi 1 mW. Ramanova mapa (100 x 16 μm) byla měřena na Ramanově spektrometru WITec alpha 300R. Pro *in-situ* Ramanovu spektroelektrochemii byl použit Ramanův spektrometr LabRAM HR a tato metoda byla měřena v elektrochemické cele naplněné roztokem elektrolytu (LiClO₄ rozpuštěný v acetonitrilu (0,2 M)) při postupně vkládaných hodnotách elektrodových potenciálů v rozsahu -1,5 V až 1,5 V s měřícím krokem 0,3 V.

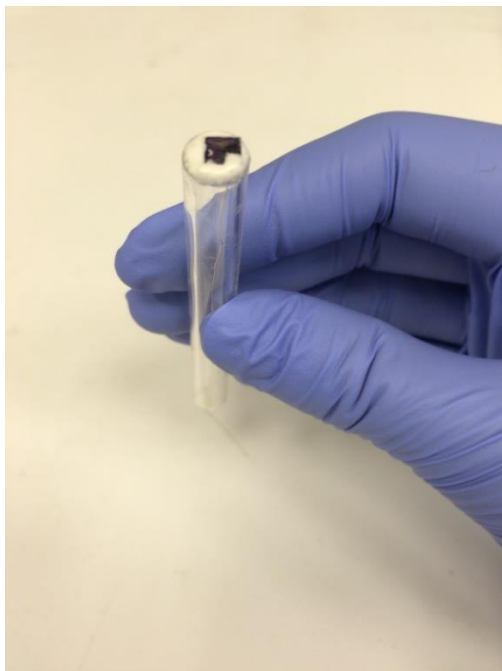
Skenovací elektronová mikroskopie (Hitachi S-4800) byla užita ke studiu morfologie grafenové membrány s použitím urychlovacím napětím 5 kV.

Obrázky pocházející z mikroskopu atomárních sil byly měřeny na přístroji Bruker Dimension Icon užitím Scanasyt hrotů. Měření byla vykonána v PeakForce poklepovém módu s přítlakem 250 pN a skenovací rychlostí 0,125 Hz.

7.2.7 Příprava grafenové pracovní elektrody pro *in-situ* Ramanovu spektroelektrochemii

Pro spektroelektrochemické měření experimentů s monovrstvou grafenu bylo potřeba připravit pracovní elektrodu. Studovaný vzorek s monovrstvou grafenu na substrátu SiO₂/Si byl položen na dutou skleněnou trubičku, kterou byl provlečen platinový drátek. Na grafenový vzorek byl shora přikontaktován platinový drátek pomocí stříbrné pasty. Po jejím zaschnutí byla stříbrná pasta překryta nevodivým lepidlem (Torr Seal, Varian) a zároveň jím byl vzorek upevněn ke skleněné trubičce, aby do elektrochemické cely nevnikal při měření vzduch.

Pracovní elektroda je znázorněna na obr.7.2.7-1. Připravená pracovní elektroda byla vložena do elektrochemické cely a naplněna nevodným elektrolytem (0,2 M LiClO₄ v acetonitrilu) v argonové atmosféře.



Obr.7.2.7-1: Pracovní elektroda sestavená pro měření grafenové monovrstvy s vrstvami polyelektrolytů pomocí *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie.

8 Aplikace Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie

Experimenty zahrnuté v této disertační práci mohou být rozděleny do dvou okruhů. První okruh se týká čištění uhlíkových nanotrubiček. První studie zaměřená na okruh čištění uhlíkových nanotrubiček je přímé čištění jedностěnných uhlíkových nanotrubiček (připravené metodami HiPco a laserovou ablací) pomocí magnetické filtrace. V další studii je výzkum zaměřen na vyhodnocení hmotnostního obsahu jedностěnných uhlíkových nanotrubiček ve směsi jedностěnných a dvojstěnných uhlíkových nanotrubiček. Touto prací vznikla jednoduchá vyhodnocovací metoda, tzv. kvantitativní metoda, která byla využita v další práci zaměřené na odstranění tenkých jedностěnných uhlíkových nanotrubiček ze směsi jedностěnných a dvojstěnných uhlíkových nanotrubiček.

Druhý okruh experimentů je zaměřen na Ramanovské měření monovrstvy grafenu připravenou chemickou depozicí z par a pokrytou vrstvou polyelektrolytů. Takto připravenými vzorky bylo možno dosáhnout vysoké hladiny dopování grafenu, která se projevila viditelnou změnou Ramanovských spekter. Monovrstva grafenu byla také měřena bez polyelektrolytické vrstvy za účelem zjištění vlivu substrátu na elektrochemické dopování vzorku.

8.1 Čištění uhlíkových nanotrubiček pomocí magnetické filtrace

Běžně užívané metody pro přípravu uhlíkových nanotrubiček jsou založeny na CVD růstu uhlíkových nanotrubiček na kovových nanočásticích nebo na laserové ablací grafitu s užitím kovových katalyzátorů. Nevýhodou těchto procesů je, že uhlíkové nanotrubičky jsou znečištěny zbytky kovových katalyzátorů. Kovové nečistoty se pevně usazují na stěnách uhlíkových nanotrubiček ve formě nanočástic. Odstranění kovových nečistot je proto základem pro řadu aplikací uhlíkových nanotrubiček.

Vzhledem k nutnosti odstranění nečistot ze vzorků uhlíkových nanotrubiček bylo vyvinuto mnoho čisticích metod, které stále vykazují nedostatky - poničení struktury uhlíkových nanotrubiček při čištění, nákladnost procesu a nebo dlouhé trvání procesu.

Tato část práce se proto zabývá vývojem nedestruktivního a levného způsobu odstranění magnetických nanočástic z HiPco uhlíkových nanotrubiček (SWCNT_HiPco) a jedностěnných uhlíkových nanotrubiček, připravených laserovou ablací (SWCNT_LA).

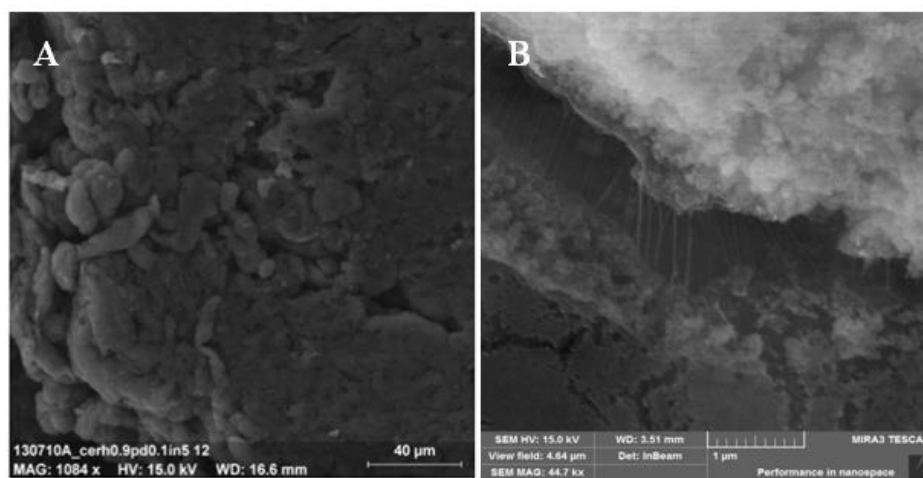
Uhlíkové nanotrubičky byly dispergovány v různých rozpouštědlech, jmenovitě dodecyl sulfátu rozpuštěném v ethanolu (DS), N-methyl-2-pyrrolidonu (MP) a 1-cyklohexyl-2-pyrrolidonu (CP). Poté byly vzorky SWCNT podrobeny několikanásobné magnetické filtraci.

Pro stanovení čistoty vzorků a účinnosti čistícího procesu byly uhlíkové nanotrubičky analyzovány Ramanovou spektroskopií, termickou analýzou a byly změřeny jejich magnetické vlastnosti.

K této práci významně přispěli pracovníci Oddělení magnetických nanosystémů, Fyzikálního ústavu AV ČR, v.v.i., kteří se zabývali detailním měřením magnetických vlastností vzorků SWCNT před čistícím procesem a po něm. Měření magnetických vlastností studovaných vzorků SWCNT se ukázalo jako nezbytná součást této studie.

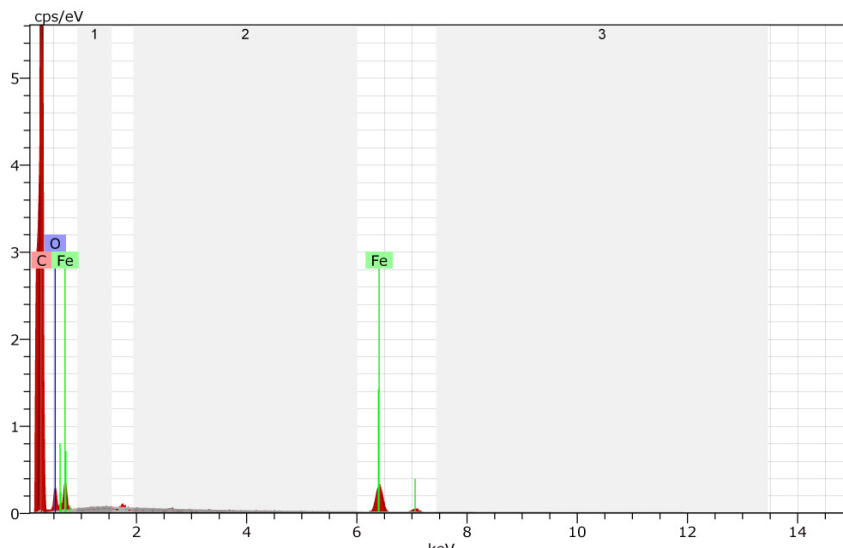
8.1.1 HRSEM a EDX měření vzorků SWCNT

Obrázek 8.1.1-1 ukazuje vzorky SWCNT_HiPco a SWCNT_LA před čistícím procesem měřené pomocí HRSEM mikroskopie, umožňující detailní zobrazení studovaných vzorků SWCNT.

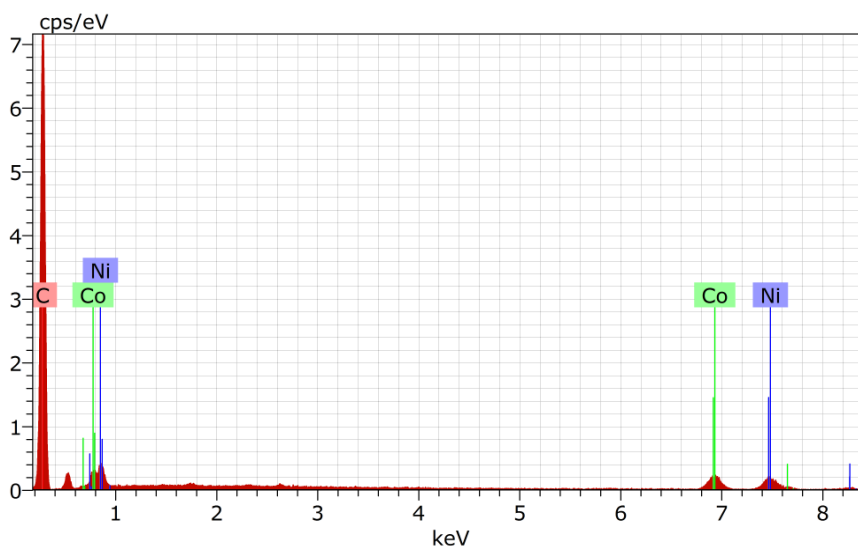


Obr.8.1.1-1: Snímky vzorků SWCNT před čištěním magnetickou filtrací pořízených HRSEM, připravených (A) procesem HiPco a (B) laserovou ablací.

Analýza EDX dovoluje kvalitativně stanovit zbytkový obsah kovu ve studovaném vzorku. Analýzou EDX (obr.8.1.1-2 a obr.8.1.1-3) bylo zjištěno, že vzorky SWCNT_HiPco obsahují nanočástice železa a vzorky SWCNT_LA obsahují nanočástice kobaltu a niklu.



Obr.8.1.1-2: Analýza EDX vzorku SWCNT_HiPco.



Obr.8.1.1-3: Analýza EDX vzorku SWCNT_LA.

8.1.2 Studium vzorků SWCNT s využitím termogravimetrie

Termogravimetrie (TGA) byla provedena za účelem vyhodnocení zůstatkového obsahu kovu ve vyčištěných vzorcích SWCNT.

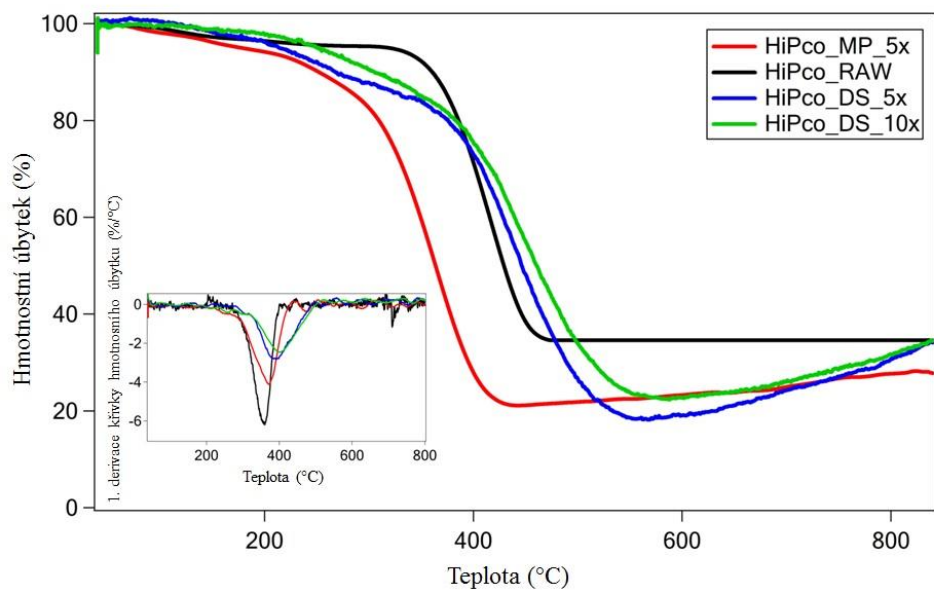
Termogravimetrické křivky pro obě sady měření (tedy pro sadu vzorků SWCNT_HiPco a sadu vzorků SWCNT_LA) jsou ukázány na obrázcích 8.1.2-1 a 8.1.2-2. Pomocí první derivace křivek TGA (DTGA) byla také stanovena teplota T_d , která odpovídá oxidaci grafitické stěny vzorků SWCNT. Hodnoty zbytkové hmotnosti (m_r) náležející kovovým katalyzátorům a teplota T_d jsou uvedeny v tabulce 8.1.2-1.

Tabulka 8.1.2-1: Souhrn hodnot stanovených z termogravimetrických měření pro studované vzorky SWCNT. MP je zkratka pro N-metyl-2-pyrrolidon, DS pro dodecyl sulfát a CP odpovídá cyklohexyl-2-pyrrolidonu. MF je magnetická filtrace s odpovídajícím počtem kroků, m_r je zbytková hmotnost a T_d je teplota stanovená z křivek DTGA.

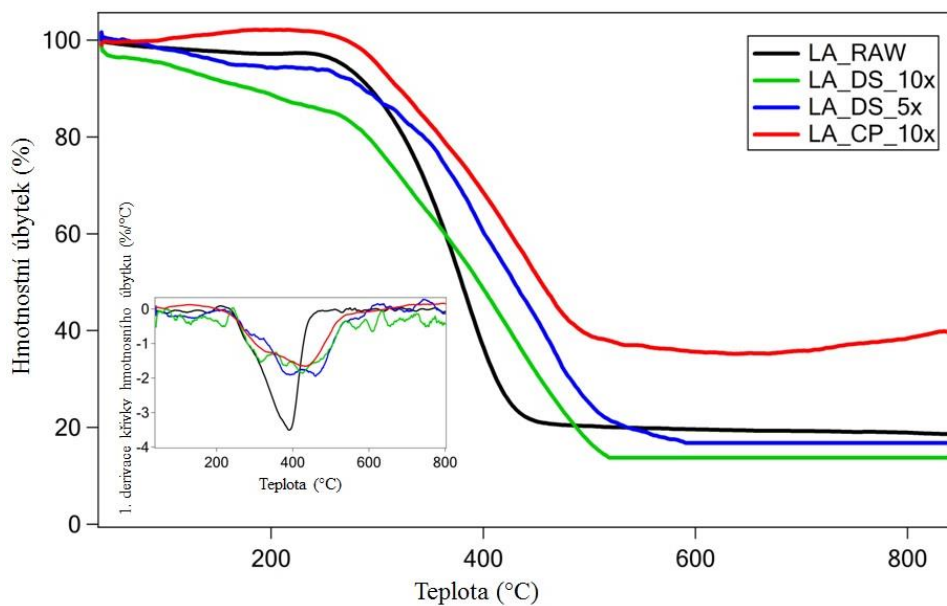
Vzorek	Rozpouštědlo	MF	m_r (%)	T_d
HiPco_RAW	-	0x	35	360
HiPco_MP_5x	MP	5x	22	371
HiPco_DS_5x	DS	5x	17	391
HiPco_DS_10x	DS	10x	23	402
LA_RAW	-	0x	20	390
LA_DS_5x	DS	5x	17	425
LA_DS_10x	DS	10x	14	408
LA_CP_10x	CP	10x	36	413

Termická analýza ukázala, že největší pozorovatelné snížení obsahu kovových katalyzátorů činí 50 % oproti původnímu vzorku a že množství zbytkových kovů fluktuuje s použitým rozpouštědlem a počtem filtračních kroků. Tyto výsledky naznačují, že buď magnetická filtrace není pro čištění příliš účinná nebo že je zde proměnlivá distribuce kovových nanočástic ve vzorku.

Pozorované změny hodnot zbytkové hmotnosti m_r mohou být však pochopeny díky řádné interpretaci magnetických dat, jak bude dále diskutováno. Obecně lze ale z tabulky 8.1.2-1 vyvodit, že ve srovnání s nečištěnými vzorky SWCNT dochází u čištěných vzorků k celkovému snížení m_r .



Obr.8.1.2-1: Termogravimetrické křivky studovaných sad vzorků SWCNT_HiPco po vyčištění pomocí magnetické filtrace. Křivky DTGA pro každou sadu vzorků jsou ve vloženém obrázku vlevo dole.



Obr.8.1.2-2: Termogravimetrické křivky studovaných sad vzorků SWCNT_LA po vyčištění pomocí magnetické filtrace. Křivky DTGA pro každou sadu vzorků jsou ve vloženém obrázku vlevo dole.

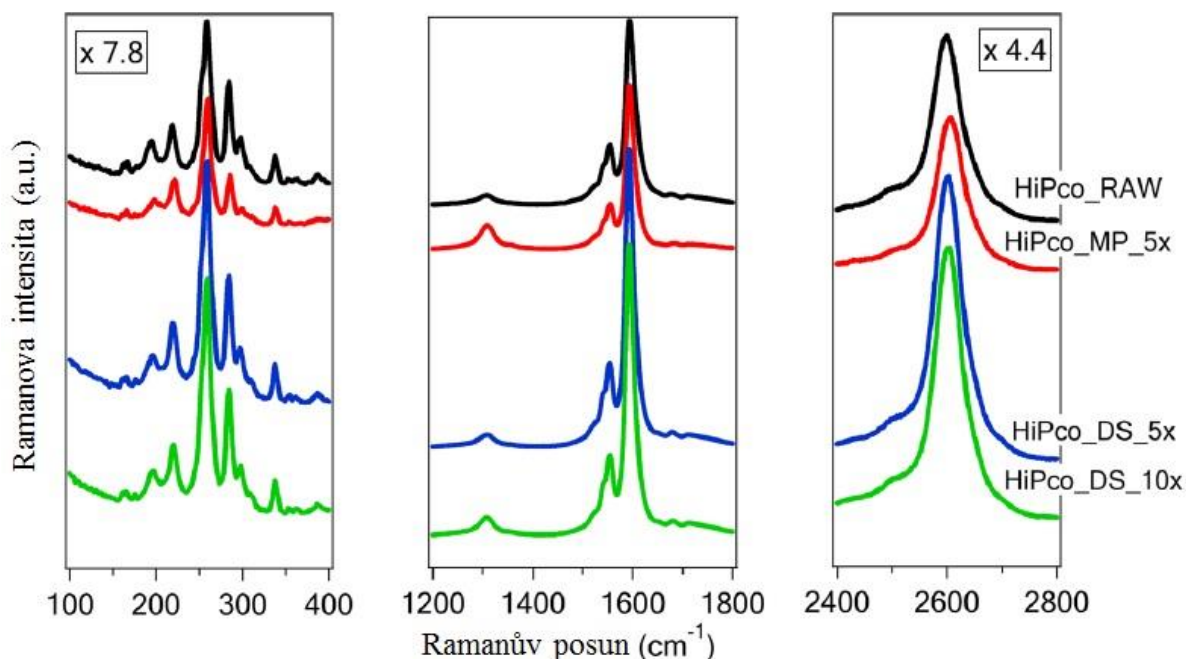
8.1.3 Měření studovaných vzorků SWCNT pomocí Ramanovy spektroskopie

SWCNT vzorky před vyčištěním a po něm byly měřeny Ramanovou spektroskopií s excitační energií laseru o hodnotě 1,96 eV. Charakterizace vzorků pomocí Ramanovy spektroskopie byla využita pro kontrolu kvality struktury vyčištěných vzorků SWCNT.

Obr.8.1.3-1 porovnává Ramanova spektra nevyčištěných a vyčištěných vzorků SWCNT_HiPco. Skupina pásů RBM obvykle není ovlivněna procesem čištění. Resonanční podmínka studovaných nanotrubiček také není ovlivněna.

Mód D v oblasti mezi 1250-1400 cm^{-1} vykazuje jen nevýznamnou změnu. Tedy množství defektů se během čištění výrazně nezměnilo.

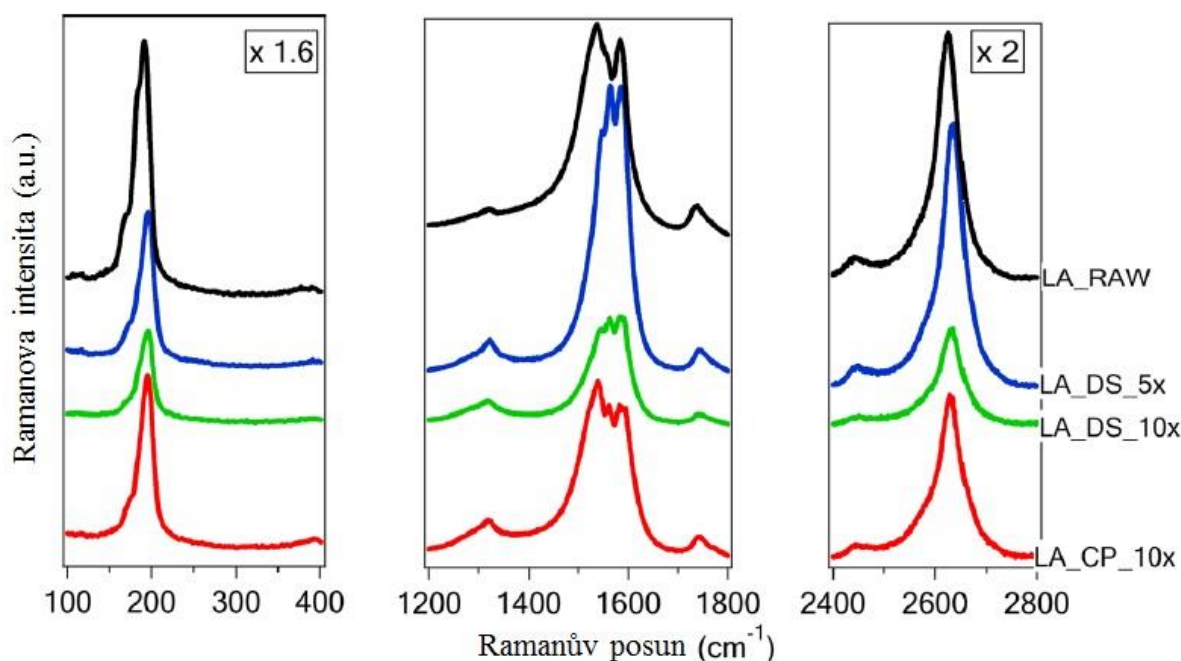
Z úzkého módu G^- ve všech Ramanových spektrech vzorků SWCNT_HiPco je zřejmé, že měřené vzorky mají polovodivý charakter. Tento mód se nezdá být ovlivněn čistícím procesem.



Obr.8.1.3-1: Ramanova spektra vzorků SWCNT_HiPco měřená před jejich čištěním a po něm. Použitá laserová excitační energie byla 1,96 eV.

Obr.8.1.3-2 ukazuje srovnání Ramanových spekter vzorků SWCNT_LA před vyčištěním a po něm. Stejně jako v případě vzorků SWCNT_HiPco, oblast skupiny pásů RBM také nebyla ovlivněna magnetickou filtrací. Kvůli nižšímu pozadí u čištěných vzorků je mód D lépe rozlišitelný, ale jeho intenzita se jednoznačně nezměnila. Proto lze shrnout, že struktura vzorků SWCNT_LA během magnetické filtrace nebyla poškozena.

Oproti vzorku SWCNT_HiPco, který vykazoval polovodivý charakter při použité excitační energii laseru (1,96 eV), jsou vzorky SWCNT_LA charakteristické širokým módem G, který odpovídá kovovému typu uhlíkových nanotrubiček. Tento mód je zúžen v případě čištění surfaktantem dodecyl sulfátem, z čehož lze usoudit, že je vzorek SWCNT_LA surfaktantem chemicky dopován.



Obr.8.1.3-2: Ramanova spektra vzorků SWCNT_LA měřená před jejich čištěním a po něm. Použitá laserová excitační energie byla 1,96 eV.

Vývoj Ramanových spekter všech vyčištěných vzorků SWCNT potvrzuje, že sonikace a následná magnetická filtrace má jen zanedbatelný vliv na kvalitu SWCNT. Užitý čistící proces magnetické filtrace tedy zachovává vlastnosti původních nečištěných vzorků SWCNT.

8.1.4 Analýza distribuce magnetického momentu

Analýza distribuce magnetického momentu μ se ukázala v průběhu měření jako nezbytná součást charakterizace studovaných vzorků SWCNT, protože teprve stanovení distribuce magnetických momentů přiřazených nanočásticím katalyzátoru umožnilo interpretaci účinnosti a mechanismu čistícího procesu. I když jsou měření magnetických vlastností vzorků

nad rámec tématu této disertační práce, je důležité alespoň jejich nejzásadnější výsledky z magnetických měření zahrnout do této podkapitoly.

Tabulka 8.1.4-1: Shrnutí studovaných vzorků, použitých rozpouštědel, počtu kroků magnetické filtrace (MF) a určených parametrů (saturační magnetizace (M_s), maximální hodnota křivky ZFC (T_{MAX}) a koercivita (μ_0H_c)).

Vzorek	Rozp.	MF	$M_s^{2K}(\text{Am}^2/\text{kg})$	$M_s^{300K}(\text{Am}^2/\text{kg})$	$T_{MAX}(\text{K})$	$T_{DIFF}(\text{K})$	$\mu_0H_c(\text{mT})$
HIPco_RAW	-	-	14,9	10,9	34	262	150
HiPco_MP_5x	MP	5x	32,95	27,9	36	242	148
HiPco_DS_5x	DS	5x	27,3	14,4	36	289	108
HiPco_DS_10x	DS	10x	22,6	11,2	34	193	117
LA_RAW	-	-	16,3	12,4	112	382	63
LA_DS_5x	DS	5x	13,1	8,4	184	395	35
LA_DS_10x	DS	10x	15,7	9,9	174	>400	53
LA_CP_10x	CP	10x	10,6	8,6	188	>400	52

Magnetické parametry uvedené v tabulce 8.1.4-1 dokážou zcela popsat magnetickou odezvu studovaného vzorku a jeho čistotu. Tyto parametry byly vypočteny z experimentálních dat. Křivky ZFC-FC teplotní závislosti magnetizace $M(T)$ poskytují hrubý odhad velikosti částic a jejich distribuci. Maximální hodnota křivky ZFC, tzn. T_{MAX} , představuje průměrnou velikost frakcí nanočástic kovů. Další hodnota zjištěná z křivek ZFC-FC je T_{DIFF} , která určuje největší nanočástici nalezenou ve studovaném vzorku. Dále je zajímavý tvar nízkoteplotní části křivky FC, který udává přítomnost mezičásticových interakcí a navíc i agregaci nanočástic kovů. Čím je tato část křivky FC plošší, tím jsou mezičásticové interakce silnější. Hodnota saturační magnetizace M_s , stanovená z magnetizačních izoterem ($M(B)$ křivek), slouží ke zjištění zbytkového obsahu nanočástic kovu ve vzorku. Koercivita μ_0H_c je přiřazena k průměrné velikosti částic.

Distribuce magnetického momentu μ jednotlivých vzorků může být zjištěna přímo z křivek $M(B)$. Navíc je možné zjistit i další užitečné parametry jako jsou minimální a maximální průměr částic (d_{min} , d_{max}), střední částicový magnetický moment μ_0 a odpovídající střední částicový průměr d_0 spolu s distribuční šířkou σ . Hodnoty těchto parametrů změřených pro studované SWCNT vzorky jsou uvedeny v tabulce 8.1.4-2.

Tabulka 8.1.4-2: Tabulka průměrů nanočástic kovů a parametrů vyplývajících z magnetických měření před čistícím procesem a po něm. V tabulce jsou uvedeny hodnoty minimálního a maximálního průměru částic (d_{min} , d_{max}), středního částicového magnetického momentu μ_0 a odpovídajícího středního částicového průměru d_0 spolu s distribuční šířkou σ . ΔM_s představuje zvýšení saturační magnetizace měřené při 2 K s ohledem na původní vzorek.

Vzorek	d_{min} (nm)	d_{max} (nm)	d_0 (nm)	$\mu_0 \times 10^3$ (μ_B)	$\sigma \times 10^3$	ΔM_s (%)
HIPco_RAW	2,37 ± 0,36	4,68 ± 0,70	2,71 ± 0,14	1,47 ± 0,07	3,04 ± 0,15	0
HiPco_MP_5x	2,42 ± 0,36	4,55 ± 0,53	2,78 ± 0,19	1,58 ± 0,11	2,34 ± 0,16	121
HiPco_DS_5x	2,41 ± 0,36	4,83 ± 0,68	2,87 ± 0,20	1,73 ± 0,12	2,20 ± 0,15	83
HiPco_DS_10x	2,37 ± 0,36	4,22 ± 0,72	2,64 ± 0,13	1,36 ± 0,07	1,36 ± 0,07	52
LA_RAW	-	-	4,10 ± 0,41^{Co} 5,78 ± 0,38^{Ni}	5,59 ± 0,56	8,50 ± 0,85	0
LA_DS_5x	-	-	4,10 ± 0,21 ^{Co} 5,78 ± 0,29 ^{Ni}	5,59 ± 0,28	7,49 ± 0,37	-20
LA_DS_10x	-	-	3,80 ± 0,19 ^{Co} 5,36 ± 0,27 ^{Ni}	4,46 ± 0,22	5,95 ± 0,30	-4
LA_CP_10x	-	-	3,48 ± 0,35 ^{Co} 4,90 ± 0,49 ^{Ni}	3,41 ± 0,34	4,36 ± 0,44	-35

Ze změřených magnetických experimentálních dat bylo zjištěno, že vzorky SWCNT_HiPco obsahující nanočástice Fe₃C, které mají průměr 2 - 3 nm. Důležitým pozorováním u vyčištěných vzorků SWCNT_HiPco je jednoznačné odstranění kovového prekursoru nanočástic s nejmenší hodnotou magnetického momentu a snížení množství nanočástic kovů s nejvyšší hodnotou magnetického momentu, které bylo neúčinnější pro magnetickou filtraci vzorku opakovanou 10x.

Dále bylo zjištěno, že ve všech vyčištěných vzorcích SWCNT_HiPco došlo ke zvýšení saturace nízkoteplotní části křivky FC ve srovnání s původním vzorkem. To ukazuje na přítomnost mezičásticových interakcí, které určují tvorbu shluků nanočástic. Pozorované snížení saturační magnetizace se zvyšujícím se počtem kroků magnetické filtrace naznačuje, že v rámci čistícího procesu byly shluky nanočástic částečně vymyty. Přítomnost agregátů také vysvětluje fluktuaci hodnot m_r , získaných z termogravimetrických dat.

Hodnota σ je snížena ve vyčištěných vzorcích SWCNT_HiPco, nejnižší hodnoty dosahuje pro vzorek SWCNT_HiPco_DS_10x.

Výsledky magnetické charakterizace vzorků SWCNT_LA ukázaly, že množství nanočástic kovů ve vyčištěných vzorcích je obecně sníženo a tento pokles koreluje se zvyšujícím se počtem kroků magnetické filtrace. Také bylo zjištěno, že zejména zastoupení frakcí střední velikosti nanočástic kovů je čištěním jednoznačně sníženo.

V tabulce 8.1.4-2 není uvedena minimální a maximální hodnota možných průměrů vzorků SWCNT_LA. Je to dáno tím, že u těchto vzorků není jasné, v jaké formě se nanočástice kovů vyskytují, jestli ve formě čistých nanočástic Co a Ni a nebo ve formě nanočástic slitiny Co-Ni-C. Z tohoto důvodu nebylo možné z částicového magnetického momentu určit přesně průměr nanočástic. Distribuce magnetického momentu popisuje hodnotu zbytkového obsahu kovů nanočástic ve vyčištěných vzorcích mnohem lépe než vyhodnocení standardních magnetizačních křivek dc.

V měřených datech také nebyla nalezena saturace nízkoteplotní části křivky FC, z čehož vyplývá, že během čistícího procesu se nevytvářely žádné shluky nanočástic kovů. Hodnoty magnetických momentů nanočástic kovů pro prekurzor SWCNT_LA jsou téměř 4x větší než hodnoty magnetických momentů nanočástic kovů obsažených ve vzorku SWCNT_HiPco. Jednoznačný pokles hodnoty σ pro všechny vyčištěné vzorky SWCNT_LA potvrzuje alespoň částečnou účinnost procesu magnetické filtrace.

8.1.5 Shrnutí podkapitoly 8.1

Dva vzorky jednotěnných uhlíkových nanotrubiček, připravené různými metodami (SWCNT_HiPco a LA_SWCNT), byly studovány a podrobeny čistícímu procesu magnetické filtrace. Nejprve byly zkoumané vzorky SWCNT sonikovány v jednom ze tří rozpouštědel (MP, DS, CP) a vystaveny různým počtům opakování magnetické filtrace. Výsledky založené na distribuci magnetických momentů μ byly srovnány s magnetizačními křivkami dc, vývojem saturační magnetizace a koercivity, spolu s výsledky z termogravimetrie.

Kvalita vyčištěných SWCNT byla testována pomocí Ramanovy spektroskopie. Bylo ukázáno, že proces magnetické filtrace významně nemění vlastnosti SWCNT.

Dále bylo prokázáno, že nanočástice kovu ve vzorku SWCNT_HiPco mohou být dispergovány v rozpouštědle a díky tomu snadněji odstraněny magnetickou filtrací než nanočástice kovů obsažené ve vzorku SWCNT_LA. Protože nanočástice jsou silně navázané ke stěně SWCNT, velké množství SWCNT bylo během magnetické filtrace vymyto a odstraněno ze vzorku spolu s nanočásticemi kovového katalyzátoru.

Také byla pozorována tvorba agregátů volných nanočástic ve vyčištěných vzorcích SWCNT_HiPco, které způsobují nerovnoměrný vývoj parametrů, zastupujících hmotnost zbytkového katalyzátoru. Díky analýze distribuce magnetického momentu bylo možné určit, která frakce nanočástic kovů byla v průběhu čistícího procesu odstraněna a tak lépe kontrolovat čistící proces.

8.2 Výpočet hmotnostního obsahu jednotěnných uhlíkových nanotrubiček ve směsi jednotěnných a dvojtěnných uhlíkových nanotrubiček

S rostoucím počtem možných aplikací dvoustěnných uhlíkových nanotrubiček dochází ke zvýšené poptávce po vývoji nových metod, které by zajistily účinný růst DWCNT ve velkém množství a separačních metod, které by umožnily oddělení jednotěnných uhlíkových nanotrubiček od dvojtěnných uhlíkových nanotrubiček či umožnily dosáhnout jednotnosti vzorků DWCNT. V neposlední řadě to jsou i čistící metody, které mají za úkol odstranit nečistoty ze vzorku DWCNT po jejich přípravě, ve kterém jsou za nečistoty považovány i jednotěnné uhlíkové nanotrubičky, které se běžně vyskytují ve vzorcích DWCNT po jejich přípravě. Proto k urychlení vývoje a vylepšení těchto metod je potřeba vyvinout metodu, která by stanovila čistotu vzorku DWCNT.

V současné době je známá prakticky jediná technika, která toto odlišení umožňuje a dovoluje přímou kvantifikaci množství DWCNT ve srovnání s SWCNT. Jedná se o techniku vysoce rozlišovací transmisní elektronové mikroskopie (z angl. „High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM), díky níž se může přímo spočítat hmotnostní obsah DWCNT a SWCNT v určité náhodně vybrané části vzorku[195,196]. Vzhledem k tomu, že určení množství jednotlivých typů uhlíkových nanotrubiček ve vzorku touto metodou je velmi časově náročné, vývoj nové metody, která by umožnila rychle kvantifikovat připravený vzorek DWCNT je v oblasti výzkumu uhlíkových nanotrubiček velice žádoucí.

Tato podkapitola bude zaměřena na vývoj nové metody, která vychází z použití *in-situ* Ramanovy spektrolektrochemie a simulačního modelu, naprogramovaného v programu MATLAB.

Jak již bylo uvedeno v teoretické části disertační práce, Ramanova spektroskopie umožňuje získat cenné informace o poloměru uhlíkových nanotrubiček ze skupiny pásů RBM. Skupina pásů RBM je pozorována pro jednotěnné uhlíkové nanotrubičky i pro vnitřní a vnější nanotrubičky dvojtěnných uhlíkových nanotrubiček. Avšak prostou Ramanovou

spektroskopii je obtížné od sebe rozlišit tenké jednostěnné uhlíkové nanotrubičky a vnitřní nanotrubičky dvojstěnných uhlíkových nanotrubiček. Proto byla pro tuto studii využita *in-situ* Ramanova spektroeletrochemie. Elektrochemické dopování je reprodukovatelné a je možné přesně měnit vkládanou hodnotu elektrodového potenciálu, což je velká výhoda oproti chemickému dopování.

Směs, která obsahuje různé hmotnostní obsahy různých typů uhlíkových nanotrubiček, je citlivá na vývoj módu 2D při elektrochemickém dopování. V Ramanově spektru byly pozorovány dvě složky módu 2D, které mohou být od sebe odlišeny při vysoké hodnotě vloženého potenciálu (nad 1,0 V). Jedna složka odpovídá signálům od vnitřních nanotrubiček DWCNT a druhá složka zase vnějším nanotrubičkám DWCNT společně s jednostěnnými uhlíkovými nanotrubičkami.

Následnou simulací závislosti poměru ploch těchto dvou složek módu 2D a nominálního množství SWCNT a DWCNT v jejich směsi bylo stanoveno množství SWCNT v původním vzorku DWCNT. Navíc byly vyhodnoceny simulací jednotlivé příspěvky všech složek uhlíkových nanotrubiček k celkové ploše módu 2D při určitých hodnotách vložených elektrodových potenciálů.

8.2.1 Popis simulačního modelu

Pro analýzu změřených Ramanových dat směsi SWCNT a DWCNT měřených při různých elektrodových potenciálech byla studie zaměřena na vývoj módu 2D. Předpokládá se, že jednostěnné uhlíkové nanotrubičky a vnější nanotrubičky dvojstěnných uhlíkových nanotrubiček (o-DWCNT) jsou ovlivněny elektrodovým potenciálem stejným způsobem, a proto jsou i jejich módy 2D rovnocenně posunuty při vysokých hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů. Oproti tomu jsou vnitřní nanotrubičky dvojstěnných uhlíkových nanotrubiček (i-DWCNT) chráněny vnějšími nanotrubičkami od vkládaného elektrodového potenciálu, což znamená, že jejich mód 2D není posunut. Tak může být mód 2D vnitřních nanotrubiček dvojstěnných uhlíkových nanotrubiček odlišen od posunutého módu 2D patřícího vnějším nanotrubičkám.

Relativní plocha módu 2D odpovídá plochám pásů od SWCNT a o-DWCNT normalizovaným k celkové ploše módu 2D (A) a tím závisí na relativním množství SWCNT ve směsi (m). Při výpočtech byl pro simulaci závislosti A na m použit výše popsáný model vyjádřený následující rovnicí 27:

$$A_{sim} = \frac{[m + (1 - m)t]sw + (1 - m)(1 - t)ow}{[m + (1 - m)t]sw + (1 - m)(1 - t)(ow + iw)} \quad (27)$$

kde t je relativní množství SWCNT v nominálně čistých DWCNT. Parametry w_s , w_o a w_i popisují příspěvky jednotlivých nanotrubiček (SWCNT, o-DWCNT, i-DWCNT) k ploše módu 2D. Zatímco parametry w_s , w_o a w_i byly považovány za konstantní pro danou směs při různých hodnotách potenciálů, parametr t byl považován za konstantní pro všechny směsi a vkládané elektrodové potenciály. Hodnoty těchto parametrů byly stanoveny z fitu naměřených dat tímto modelem.

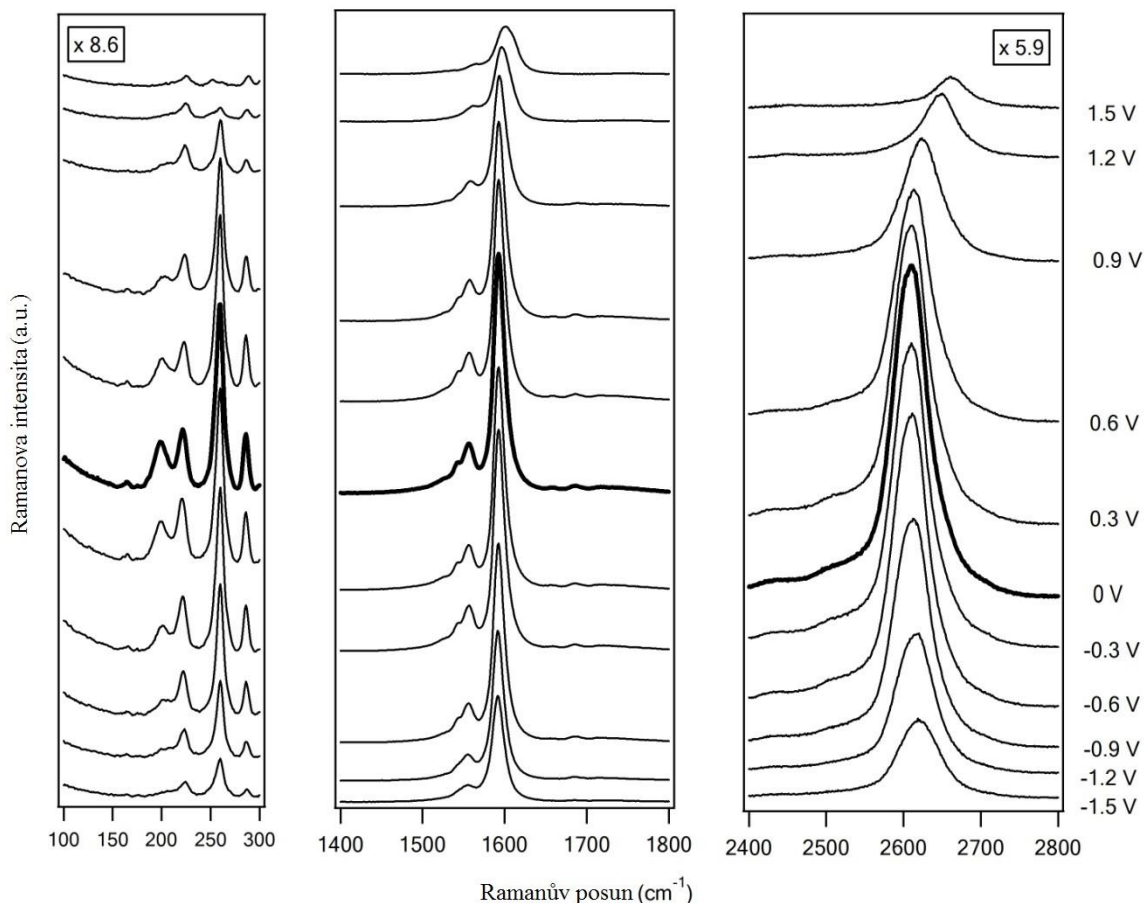
8.2.2 *In-situ* Ramanovo spektroeletrochemické měření směsi SWCNT-DWCNT

Tato podkapitola se zabývá na měření *in-situ* Ramanovy spektroeletrochemie vzorků SWCNT, DWCNT a jejich směsí.

Na obrázku 8.2.2-1 jsou znázorněna Ramanova spektra vzorku čistých SWCNT (HiPco) měřená při různých hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů. Jednotlivé skupiny pásů RBM vzorku SWCNT mají hodnotu frekvence při 197, 218, 258 a 283 cm^{-1} . Tyto frekvence odpovídají, podle rovnice 11, nanotrubičkám o poloměrech 1,2; 1,08; 0,9 a 0,82 nm.

Frekvence módu G byla nalezena při 1593 cm^{-1} při nulovém elektrodovém potenciálu. Během kladného nabíjení mód G polovodivých SWCNT vykazuje posun k větším hodnotám frekvence. Posun závisí na poloměru nanotrubiček kvůli souběžnému vlivu změny hodnoty silových konstant a jevu fononové renormalizace. Při vysokých hodnotách aplikovaných elektrodových potenciálů (1,0 V - 1,5 V) je mód G posunut k hodnotě frekvence 1604 cm^{-1} a jeho pološířka se zvětší. Snížení intenzity módů v Ramanových spektrech (excitovaných při 1,96 eV) je vysvětleno ztrátou resonance při vyhasínání optických přechodů E_{11}^M a E_{22}^S v uhlíkových nanotrubičkách s malým poloměrem (dle „Kataura plot“ vysvětleného v podkapitole 2.2.3).

Při vyšších kladných hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů (1,0 V - 1,5 V) je vidět i rozšíření pološířky módu 2D.



Obr.8.2.2-1: *In-situ* Ramanova spektroelektrochemická data odpovídající SWCNT (HiPco) v rozsahu hodnot vkládaných elektrodoých potenciálů od -1,5 V do 1,5 V. Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,96 eV (633 nm). Každé Ramanovo spektrum je označeno hodnotou vkládaného elektrodoého potenciálu.

Chování Ramanových skupin odpovídajících vzorku DWCNT při elektrochemickém nabíjení je znázorněno na obr.8.2.2-2. Je důležité poznamenat, že v tomto vzorku nejsou zahrnuty jen DWCNT, ale také je v něm obsaženo malé množství SWCNT. Podle rovnice 11, zjištěné hodnoty frekvencí 153, 197, 215, 253 a 283 cm⁻¹ vzorku DWCNT odpovídají poloměrům nanotrubiček o hodnotách 1,59; 1,20; 1,10; 0,92 a 0,82 nm.

Vývoj skupiny pásů RBM u vzorku DWCNT při vkládání elektrodoého potenciálu se liší od SWCNT, protože vyhasínání skupiny pásů RBM závisí na tom, zda-li je daná nanotrubička vnitřní nebo vnější[170]. V průběhu zvyšující se hodnoty vkládaného elektrodoého potenciálu je rychlost vyhasínání vnitřních nanotrubiček DWCNT ve srovnání s rychlostí vyhasínání vnějších nanotrubiček nízká. Skupina pásů RBM s píkem při frekvenci 153 cm⁻¹ je přiřazena vnějším nanotrubičkám DWCNT vzhledem k tomu, že intenzita odpovídajícího pásu RBM vyhasíná rychle. Stejně tak i pásy RBM při frekvencích 197

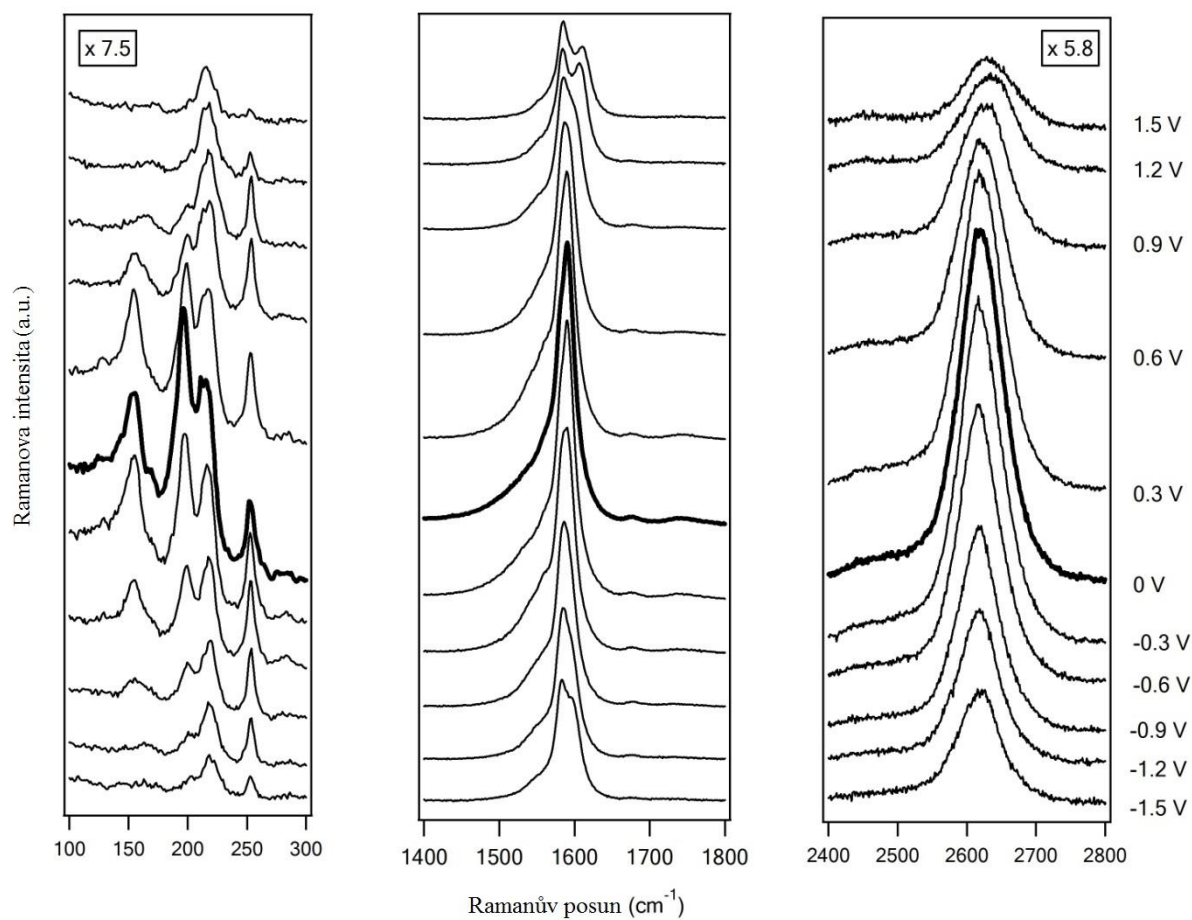
a 283 cm^{-1} jsou přiřazeny SWCNT. Díky pomalému vyhasínání intenzity skupiny pásů RBM s frekvencemi 215 a 253 cm^{-1} během elektrochemického dopování lze tyto pásy RBM předběžně přiřadit vnitřním nanotrubičkám DWCNT. Pomalé vyhasínání intenzity pásů RBM bylo vysvětleno zpožděním přenosu náboje z vnějších nanotrubiček k vnitřním nanotrubičkám DWCNT. Pomalé vyhasínání Ramanova signálu vnitřních nanotrubiček DWCNT je v souladu s předchozími studiemi[160,161,169,170].

Ve studii[174] bylo ukázáno, že mód G vzorku SWCNT se posouvá k vyšším frekvencím při kladném dopování kvůli změně hodnoty silové konstanty vazby C-C a fononové renormalizaci. Avšak efekty jsou potlačeny u vnitřních nanotrubiček DWCNT. Mód G vnitřních a vnějších nanotrubiček DWCNT tak může být rozlišen při vyšších hodnotách vkládaných kladných potenciálů v důsledku svého charakteristického rozštěpení.

Stejný jev jako u módu G je také pozorován v případě módu 2D, tedy rozšíření pološířky/rozštěpení píku při vyšších hodnotách vkládaných kladných potenciálů. Rozštěpení obou píků vlivem dopování tak může být využito pro vyhodnocení čistoty DWCNT.

Dvojstěnné uhlíkové nanotrubičky mají dvě odlišné oblasti poloměrů. Poloměr vnějších nanotrubiček odpovídá hodnotě $1,6\text{ nm}$ a poloměr vnitřních nanotrubiček patří do oblasti hodnot $0,8 - 0,9\text{ nm}$. Tyto dvě oblasti poloměrů se projevují jako dva odlišné módy 2D. Nízkofrekvenční složka módu 2D náleží vnitřním nanotrubičkám a vysokofrekvenční složka zase vnějším nanotrubičkám DWCNT.

Spektrální projevy vnitřních a vnějších DWCNT také odpovídají odlišným elektronovým přechodům v jejich rezonančním procesu. Vnější nanotrubičky jsou rezonančně zesíleny prostřednictvím optického přechodu E_{33} , zatímco vnitřní nanotrubičky prostřednictvím optického přechodu E_{22} (při použití excitační energie laseru o hodnotě $1,96\text{ eV}$).



Obr.8.2.2-2: *In-situ* Ramanova spektroelektrochemická data odpovídající vzorku DWCNT v rozsahu hodnot vkládaných elektrodových potenciálů od -1,5 V do 1,5 V. Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,96 eV (633 nm). Každé Ramanovo spektrum je označeno příslušnou hodnotou vkládaného elektrodového potenciálu.

K vyhodnocení množství SWCNT ve vzorku DWCNT může být navrženo užití módů RBM, G i 2D, protože změny indukované vkládaným elektrodovým potenciálem způsobují změny ve všech těchto skupinách pásů. Závislost skupiny pásů RBM na vkládaném elektrodovém potenciálu je však odlišná pro nanotrubičky, které jsou v rezonanci a které jsou mimo rezonanci, kvůli relativně úzkému rezonančnímu oknu skupiny pásů RBM[197]. Navíc poloměr nanotrubiček hraje důležitou roli při přiřazení skupiny pásů RBM k SWCNT a DWCNT. Obecně dochází k vyhasínání nanotrubiček s většími poloměry rychleji, protože van Hoveho singularity jsou blíže k Fermiho hladině. V předchozí studii[159] bylo ukázáno, že užití *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie je možné pro vyhodnocení kvalitativně odlišných SWCNT od vnitřních nanotrubiček DWCNT a to analýzou intenzity skupiny pásů RBM během elektrochemického dopování. Toto je možné, protože intenzita skupiny pásů

RBM vnitřních nanotrubiček DWCNT se snižuje pomalu v rámci elektrochemického dopování, zatímco intenzita skupiny pásů RBM vzorku SWCNT vyhasíná jednoznačně rychleji. Skupina pásů RBM je velmi citlivá k dopování a má úzké rezonanční okno. Toto přináší dvě nevýhody. První nevýhodou je to, že k charakterizaci vzorku musí být užito několik laserových excitačních energií, protože každá nanotrubička potřebuje k resonanci určitou laserovou energii. Druhou nevýhodou je, že intenzita skupiny pásů RBM je ovlivněna rozdílně pro různé kombinace elektronových typů nanotrubiček v DWCNT[170].

Resonanční okna módů D, G a 2D jsou mnohem širší[106,182,198] a navíc umožňují získat kvantitativní informace o množství SWCNT a DWCNT ve vzorku. Využívá se spíše frekvenční posun Ramanových skupin než změna intenzity s vkládaným elektrodovým potenciálem. Vzhledem k tomu, že se módy G i 2D při vyšších hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů štěpí, mohou být od sebe odlišeny vnitřní a vnější nanotrubičky. Bylo publikováno, že kombinace elektronického typu vnitřních a vnějších nanotrubiček v DWCNT ovlivňuje změny módu G vnitřních nanotrubiček, indukované nábojem[161]. Tento jev by ovšem mohl také komplikovat kvantifikaci poměru SWCNT k DWCNT. Závislost módu 2D na elektrodovém potenciálu se zdá proto být vhodnější pro rozlišení vnitřních a vnějších nanotrubiček DWCNT[124]. Posun módu 2D je totiž dostatečně velký při vysokých hodnotách vkládaných kladných elektrodových potenciálů, jak je vidět na obrázku 8.2.2-1. Díky tomu je mód 2D vhodným kandidátem pro určení množství jednotlivých nanotrubiček ve směsi SWCNT-DWCNT.

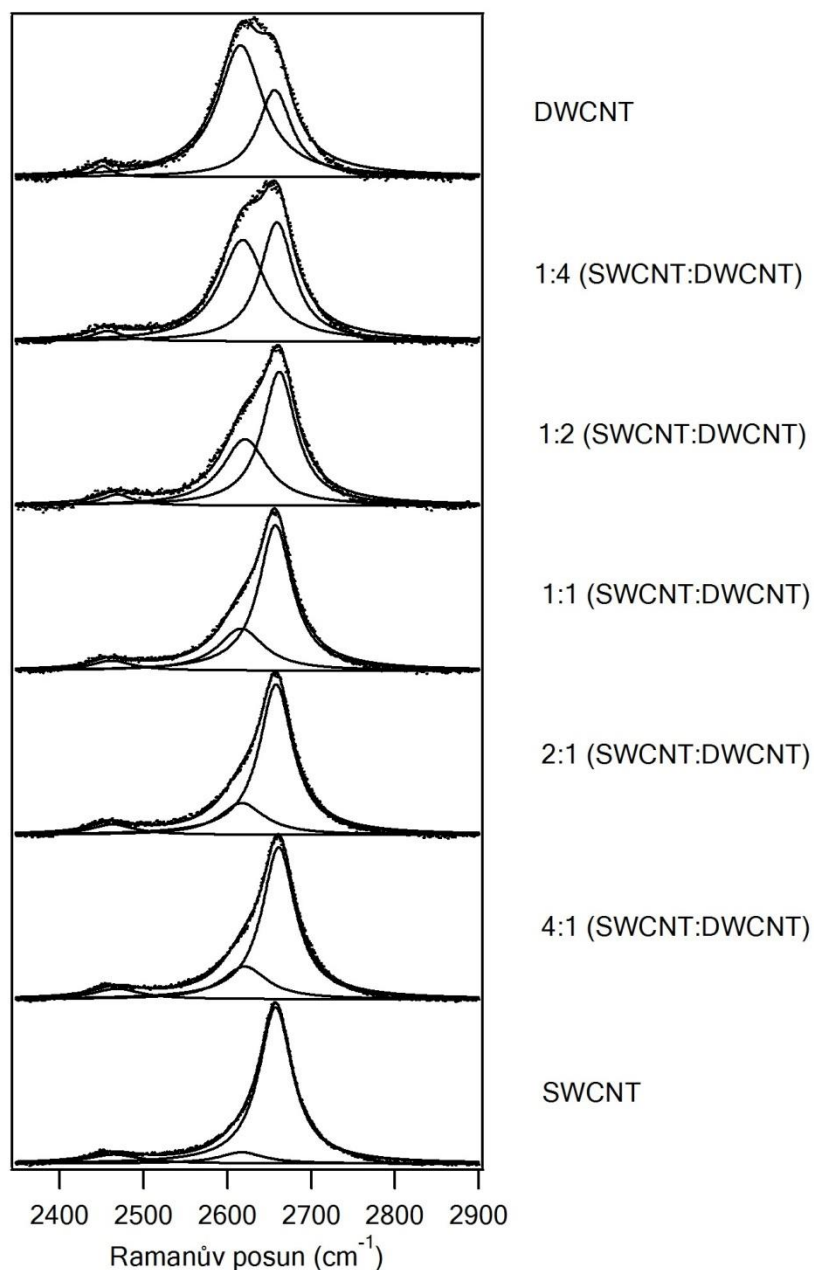
Aby mohl být vyhodnocen poměr SWCNT k DWCNT, byly připraveny směsi SWCNT a DWCNT v poměrech 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 a 1:4 a každá připravená směs byla analyzována *in-situ* Ramanovou spektroelektrochemií. Každé měření bylo opakováno 5 krát na různých místech měřeného vzorku. Takto získaná data byla zprůměrována.

Bylo pozorováno, že plocha módu 2D se zvětšuje se zvyšující se hodnotou kladného elektrodového potenciálu. Oproti tomu intenzita módu 2D se snižuje se zvyšující se hodnotou vkládaného elektrodového potenciálu a to dále komplikuje analýzu příspěvků SWCNT a DWCNT k módu 2D. Z tohoto důvodu byla analýza módu 2D zaměřena na spektra získaná v rozsahu elektrodových potenciálů mezi 1,0 V až 1,5 V, protože je zde již pozorovatelné rozštěpení módu 2D a snížení intenzity módu 2D je ještě přijatelné.

Během vyhodnocování byl mód 2D fitován dvěma Lorentzovými funkcemi. Nízkofrekvenční pík módu 2D byl pak přiřazen vnitřním nanotrubičkám DWCNT a vysokofrekvenční pík vnějším nanotrubičkám DWCNT a SWCNT.

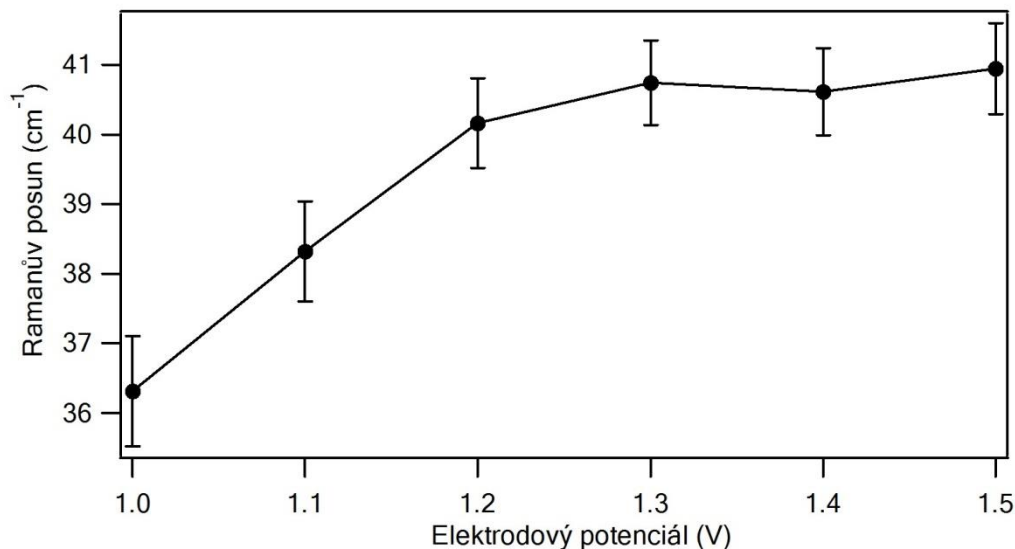
Vzhledem k tomu, že po smíchání dvou typů uhlíkových nanotrubiček by se neměly měnit jejich jednotlivé vlastnosti, očekávalo se, že se pro odlišné poměry směsí při daném potenciálu změní pouze jediný parametr. Tímto parametrem byl poměr integrální intenzity obou píků. Šířka v polovině výšky píku (FWHM) nízkofrekvenčního píku ani vysokofrekvenčního píku módu 2D a spektrální posun mezi těmito dvěma píky, se u směsí o různém poměru při dané hodnotě vkládaného elektrodového potenciálu nezměnily.

Příklad fitů módu 2D dvěma píky při elektrodovém potenciálu o hodnotě 1,5 V je ukázán na obr.8.2.2-3. Z obrázku je patrné, že pík 2D je částečně překrýván módem G^* (při 2450 cm^{-1}). Z tohoto důvodu byl mód G^* také zahrnut do fitování, přestože nebyl využit pro analýzu. Na obr.8.2.2-3 je znázorněn vývoj píku pro obě složky módu 2D se zvyšujícím se množstvím SWCNT ve směsi při elektrodovém potenciálu 1,5 V. Se zvyšujícím se množstvím SWCNT ve směsi se zvyšuje relativní intenzita vysokofrekvenčního píku módu 2D a naopak intenzita nízkofrekvenčního píku módu 2D, který odpovídá vnitřním trubičkám DWCNT, se snižuje. Pozice nízkofrekvenční složky módu 2D je asi 2605 cm^{-1} . Vysokofrekvenční složka 2D módu je posunuta o 37 cm^{-1} k 2642 cm^{-1} . Frekvence módu 2D vnitřních nanotrubiček DWCNT se ztelně nemění se zvyšující se hodnotou elektrodového potenciálu, protože vnitřní nanotrubičky jsou stíněny vnějšími nanotrubičkami DWCNT.



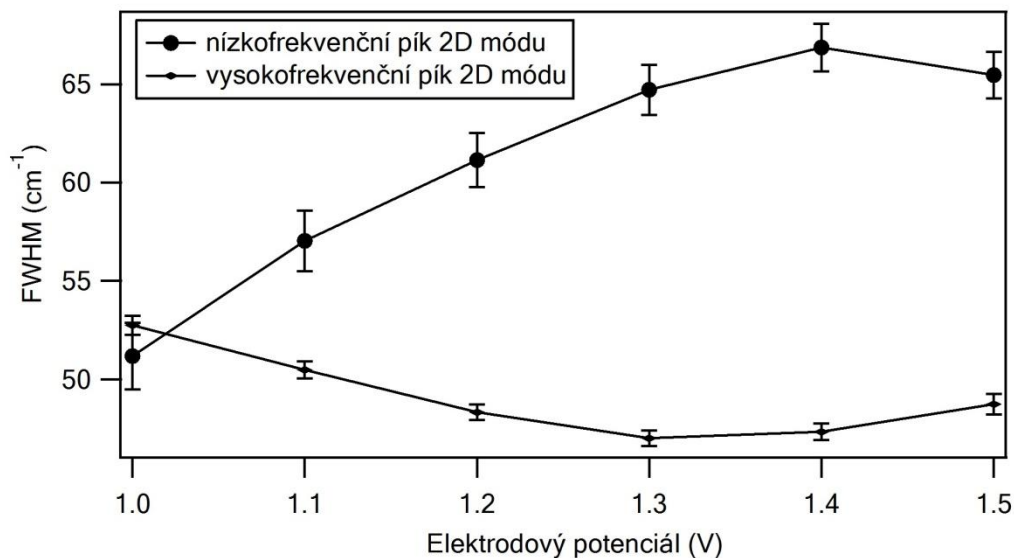
Obr.8.2.2-3: M3d 2D a jeho fity s Lorentzovou funkcí pro r3dn3 pom3ry SWCNT a DWCNT ve vzorku m3řen3 p3i elektrodev3m potenci3lu 1,5 V. Tečkovan3 33ry odpovídn3j experiment3lním bod3m a pln3 33ry jejich fit3m.

Na obr.8.2.2-4 je zn3zorn3n rozdíl Ramanova posunu mezi nízkofrekvenční a vysokofrekvenční složkou módu 2D pro každou m3řenou hodnotu elektrodev3ho potenci3lu fitovan3 pro všechny sm3si. S rostoucí hodnotou kladného elektrodev3ho potenci3lu se zvyšuje Ramanův posun mezi ob3ma složkami módu 2D.



Obr.8.2.2-4: Ramanův posun mezi oběma složkami módu 2D při různých elektrodoých potenciálech (1,0 V až 1,5 V). Odchytky mezi fitem a experimentálními daty jsou zahrnuty v obrázku formou chybových úseček.

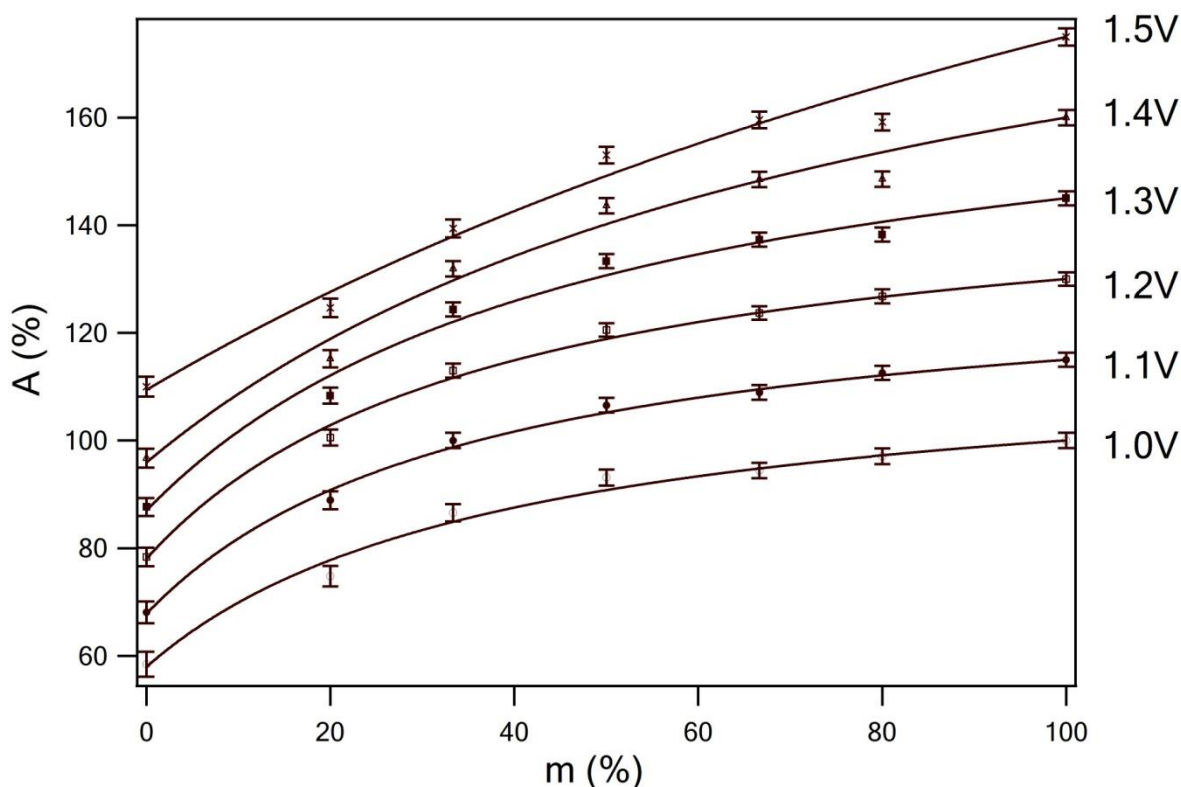
Aby byla charakterizace chování složek módu 2D při aplikaci elektrodoého potenciálu kompletní, byla tato studie zaměřena i na FWHM každé složky při různých hodnotách vkládaných kladných elektrodoých potenciálů. Vývoj FWHM pro každou složku módu 2D je ukázán na obr.8.2.2-5. Z křivky, která odpovídá nízkofrekvenčnímu píku módu 2D, je zřejmé, že jeho FWHM se zvyšuje až k hodnotě 1,4 V a pak se mírně snižuje. Toto snížení je však jen v rámci chyby fitování. Opačný vývoj vykazuje FWHM vysokofrekvenčního píku módu 2D. Se zvyšující se hodnotou vkládaného elektrodoého potenciálu se FWHM vysokofrekvenčního píku snižuje až k 1,3 V a pak se opět zvyšuje. Při elektrodoém potenciálu 1,5 V již byl Ramanův signál dosti slabý a určení FWHM může být tak zatíženo vyšší chybou.



Obr.8.2.2-5: Vývoj šířky v polovině výšky píku (FWHM) obou složek módu 2D se zvyšující se hodnotou vkládaného elektrodového potenciálu. Odchyłky mezi fitem a experimentálními daty jsou zahrnuty v obrázku formou chybových úseček.

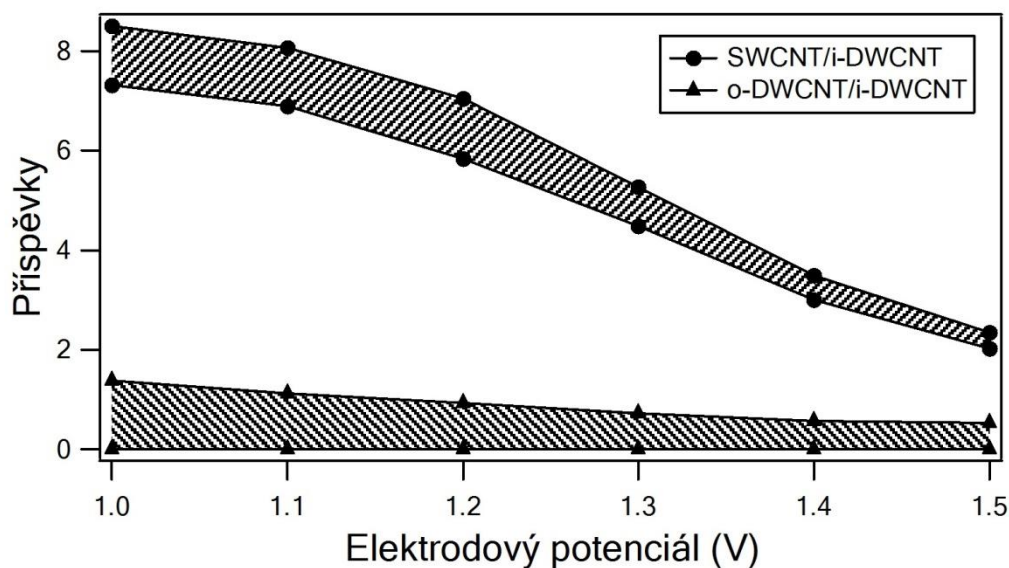
8.2.3 Zavedení simulačního modelu

V další části studie bylo určeno množství SWCNT v původním vzorku DWCNT (obr.8.2.3-1). Pro výpočet byla fitována závislost poměru vysokofrekvenčního píku módu 2D k celkové ploše obou složek módu 2D (A) vůči nominálnímu poměru SWCNT a celkového množství nanotrubiček (m). Tato závislost byla fitována pro každou směs SWCNT-DWCNT. Získané hodnoty byly testovány v simulačním modelu jež je popsán v podkapitole 8.2.1. V simulaci bylo zahrnuto do výpočtu relativní množství SWCNT v nominálně čistých DWCNT (t) a tři parametry odpovídající příspěvkům jednotlivých typů uhlíkových nanotrubiček, což jsou SWCNT, i-DWCNT a o-DWCNT (w_s , w_o a w_i). Jak již bylo zmíněno, při nejvyšší hodnotě vkládaného elektrodového potenciálu (1,5 V) se módu 2D rozšířila pološířka a snížila se jeho intenzita ve srovnání s nižší hodnotou vkládaného elektrodového potenciálu. Tento jev komplikuje rozlišení jednotlivých příspěvků SWCNT a DWCNT k módu 2D. Pro další analýzy je vhodné použít hodnoty získané při elektrodoém potenciálu 1,2 V, protože při vyšších hodnotách vkládaných elektrodoých potenciálů nedochází k dalšímu zvýšení rozdílu mezi Ramanovým posunem obou složek módu 2D.



Obr.8.2.3-1: Kalibrační závislosti poměrů plochy módu 2D odpovídajícího SWCNT a vnějším nanotrubičkám DWCNT normalizované celkovou plochou módů 2D (A) na odlišných nominálních poměrech SWCNT vs. celkové množství nanotrubiček ve vzorcích (m) v rozsahu hodnot vkládaných elektrodoých potenciálů od 1,0 V do 1,5 V (v měřeném kroku po 0,1 V). Křivky byly vzájemně posunuty pro lepší přehled. Odchytky mezi fitem a experimentálními daty jsou zahrnuty v obrázku formou chybových úseček.

Z dat získaných z fitů obou složek módu 2D, při různých hodnotách vkládaných elektrodoých potenciálů, bylo možné vypočítat příspěvky každého typu uhlíkových nanotrubiček k módu 2D. Jak již bylo zmíněno, byl zahrnut předpoklad, že nízkofrekvenční pík módu 2D odpovídá vnitřním trubičkám DWCNT a vysokofrekvenční pík módu 2D odpovídá vnějším trubičkám DWCNT spolu s SWCNT. Protože vnitřní nanotrubičky DWCNT by prakticky neměly být ovlivněny vloženým elektrodoým potenciálem, příspěvky k intenzitě módu 2D vnějším nanotrubiček DWCNT a SWCNT byly normalizovány k jejich intenzitě. Závislosti jednotlivých ploch příspěvků uhlíkových nanotrubiček jsou zobrazeny v obr.8.2.3-2.



Obr.8.2.3-2: Poměry plochy módu 2D vnějších nanotrubiček DWCNT (o-DWCNT) a SWCNT vztažené k ploše vnitřních nanotrubiček DWCNT (i-DWCNT) při různých hodnotách vkládaných elektrodoých potenciálů. V grafu jsou zakresleny vrchní a spodní limity pro jednotlivé příspěvky.

Z obr.8.2.3-2 je zřejmé, že SWCNT přispívají podstatně více k ploše módu 2D než vnější nanotrubičky DWCNT. Tyto výsledky jsou v souladu s Ramanovými spektry na obrázcích 8.2.2-1 a 8.2.2-2. Ze skupiny pásů RBM vzorků SWCNT a DWCNT lze vidět, že vnější nanotrubičky DWCNT mají největší poloměry a v těchto nanotrubičkách jsou van Hoveho singularity blíže u sebe než v případě uhlíkových nanotrubiček s menšími poloměry. Z tohoto důvodu se intenzita Ramanových módů vnějších nanotrubiček DWCNT snižuje rychleji v porovnání s uhlíkovými nanotrubičkami s menšími poloměry ve vzorku a při vysokých hodnotách vkládaných elektrodoých potenciálů jsou jejich příspěvky téměř zanedbatelné. Z grafů odpovídajících SWCNT a také DWCNT s nižším rozsahem je vidět pokles příspěvků v módu 2D s rostoucí hodnotou kladného elektrodoého potenciálu.

Množství SWCNT ve výchozích DWCNT bylo stanoveno z fitu na $t = 10\%$. Parametr w_o , který popisuje příspěvek vnějších nanotrubiček DWCNT, ovšem silně koreluje s množstvím SWCNT ve výchozích nominálně čistých DWCNT. Vzhledem k tomu lze tvrdit, že nominálně čisté DWCNT obsahují maximálně 14% SWCNT. Výrobce uvádí asi 15% SWCNT ve vzorku DWCNT (zjištěné HRTEM), což je v dobrém souladu s naší vypočtenou hodnotou.

Obecně je citlivost metody ke stanovení míry znečištění DWCNT jednotěnými uhlíkovými nanotrubičkami závislá na kvalitě měřených dat. Porovnáním výsledků, které byly

získané naší metodou a HRTEM, můžeme vyhodnotit, že v našem případě je minimální detekovatelné množství SWCNT ve směsi SWCNT-DWCNT asi 5 %.

U tlustých svazků uhlíkových nanotrubiček by mohlo docházet k mírně odlišnému dopování nanotrubiček ve středu svazku a na jeho povrchu. Avšak tento jev se zdá být nedůležitý, protože frekvenční posun módu 2D v důsledku dopování je poměrně značný. Je důležité připomenout, že změny v elektronové struktuře uhlíkových nanotrubiček, vyvolané dopováním, jsou obecně závislé na poloměru nanotrubiček a na jejich chiralitě[157] a v případě DWCNT také na elektronickém typu vnitřních či vnějších nanotrubiček[161,170]. Při elektrochemickém dopování je velký rozdíl v chování vnitřních nanotrubiček DWCNT a SWCNT. Avšak v případě velmi široké distribuce poloměrů CNT ve vzorku se může vyskytnout překryv módu 2D vnitřních nanotrubiček DWCNT a SWCNT při určité hodnotě vkládaného elektrodového potenciálu. Tento problém může být jednoduše vyřešen změnou hodnoty elektrodového potenciálu, při kterém bude vzorek analyzován.

8.2.4 Shrnutí podkapitoly 8.2

V této studii byla popsána nová metoda pro vyhodnocení relativního množství DWCNT a SWCNT v jejich směsích. Metoda je založena na analýze módu 2D v Ramanově spektru při hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů od 1,0 V do 1,5 V. Bylo zjištěno, že při vyšších hodnotách vkládaného elektrodového potenciálu dochází k rozštěpení módu 2D, kvůli rozdílné závislosti frekvence módu 2D vnitřních nanotrubiček DWCNT a SWCNT na vkládaném elektrodovém potenciálu.

Z experimentálního poměru nízkofrekvenčních a vysokofrekvenčních píků módu 2D byla sestrojena kalibrační křivka, která byla použita k vyhodnocení množství SWCNT v původním DWCNT. Vypočítané průměrné procentuální množství SWCNT v původním vzorku DWCNT bylo 14 %.

8.3 Odstranění tenkých SWCNT ze směsi SWCNT-DWCNT po reakci směsi s parami lithia

Jak již bylo zmíněno, příprava čistých vzorků DWCNT bez přítomnosti SWCNT, které jsou v tomto případě považovány za nečistoty, je důležitým krokem pro využití DWCNT v řadě aplikací. Tato podkapitola se zabývá studií, ve které bylo studováno odstranění tenkých SWCNT ze směsi SWCNT-DWCNT prostřednictvím reakce uhlíkových nanotrubiček s parami lithia. Hlavními metodami použitými v této studii byly Ramanova spektroskopie a *in-situ* Ramanova spektroelektrochemie.

Ramanova spektroskopie neumožňuje za normálních podmínek odlišit od sebe navzájem SWCNT a DWCNT. Avšak v případě, že je Ramanova spektroskopie kombinována s měřeními uskutečněnými za vysokého tlaku nebo s elektrochemickými metodami, mohou být SWCNT, DWCNT a i trojstěnné uhlíkové nanotrubičky (z angl. „triple walled carbon nanotubes“, TWCNT) v jejich směsi rozlišeny. *In-situ* Ramanova spektroelektrochemie dokonce dovoluje přímou kvantifikaci směsi SWCNT-DWCNT, jak již bylo ukázáno v předchozí kapitole.

Tato studie se zabývala analýzou směsi SWCNT-DWCNT před ošetřením parami lithia a po něm i po následném vyžihání při 500 °C v atmosféře argonu a vodíku.

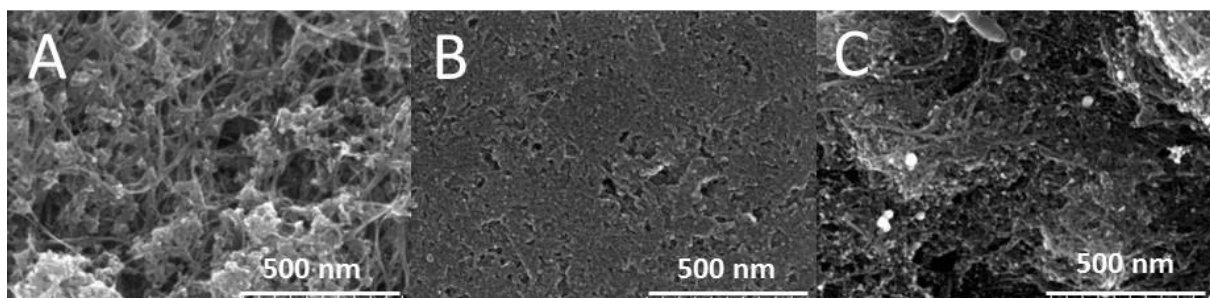
Původní vzorek (směs SWCNT-DWCNT) byl ošetřen parami lithia za účelem odstranění tenkých SWCNT. Reakcí par lithia a uhlíkových nanotrubiček dojde k přeměnění malých poloměrů uhlíkových nanotrubiček (pod 1 nm) na Li_2C_2 . Analýzou pásu RBM v Ramanově spektru bylo potvrzeno úspěšné odstranění tenkých SWCNT ze směsi. Protože touto reakcí došlo k poškození krystalové struktury uhlíkových nanotrubiček, vzorky byly po ošetření parami lithia vyžihány, aby došlo ke snížení množství defektů ve struktuře, a to se projevilo snížením intenzity módu D v Ramanově spektru.

Nakonec bylo zjištěno množství odstraněných SWCNT ze vzorku použitím kvantitativní metody popsané v předchozí kapitole.

8.3.1 Charakterizace povrchu studovaných vzorků CNT skenovací elektronovou mikroskopií

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) byla použita pro povrchovou charakterizaci studovaných vzorků uhlíkových nanotrubiček. Obrázek 8.3.1-1 znázorňuje snímky původního vzorku (směs SWCNT-DWCNT) pořízené SEM, vzorku uhlíkových nanotrubiček po ošetření parami lithia a vzorku uhlíkových nanotrubiček ošetřených parami lithia s následným vyžháním.

Z obrázku lze vidět, že množství nečistot ve formě amorfního uhlíku se zvýšilo po ošetření uhlíkových nanotrubiček parami lithia (obr.8.3.1-1b) ve srovnání s původním vzorkem (obr.8.3.1-1a). Po vymytí a vyžhání vzorku CNT ošetřeného parami lithia bylo množství amorfního uhlíku opět sníženo (obr.8.3.1-1c).



Obr.8.3.1-1: Snímky všech studovaných vzorků uhlíkových nanotrubiček pořízených SEM: (A) původní vzorek (směs SWCNT-DWCNT), (B) vzorek CNT po reakci s parami lithia a (C) vzorek CNT po reakci s parami lithia s následným vyžháním. Užitá urychlovací napětí bylo 5 kV.

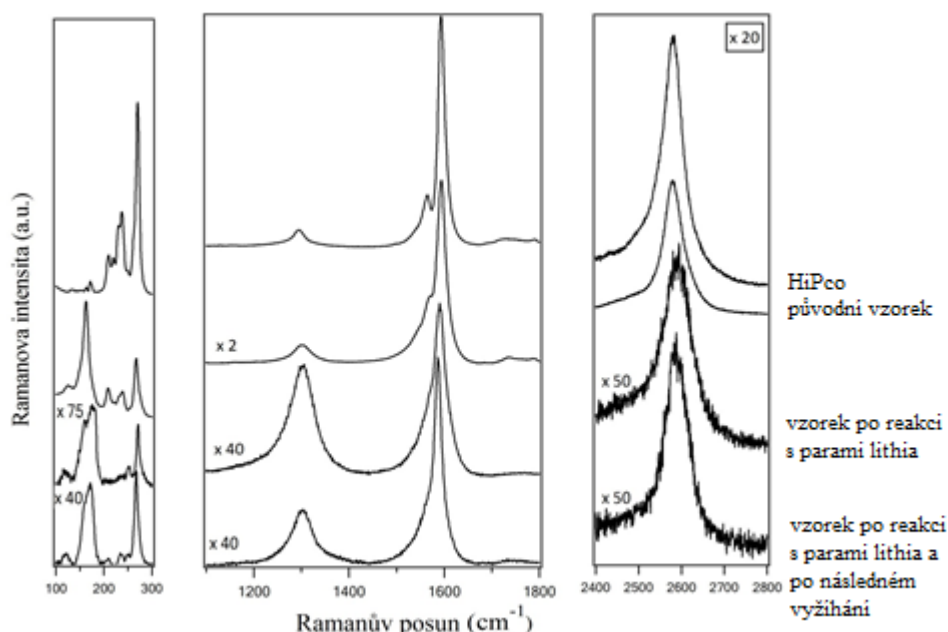
8.3.2 Ramanova spektroskopie studovaných vzorků CNT

Ramanova spektra vzorků směsi SWCNT-DWCNT byla měřena při dvou odlišných excitačních energiích laserů (1,96 eV a 1,58 eV). Skupina pásů RBM jednotlivých studovaných vzorků CNT byla analyzována pomocí laseru o excitační energii 1,58 eV, protože naměřená data vykazovala nejlepší kvalitu. Avšak kvantifikace odstraněných tenkých SWCNT ze směsi SWCNT-DWCNT založená na analýze módu 2D byla vypočítána z dat, které byly měřené laserem o excitační energii 1,96 eV, protože kvantitativní metoda, představená v kapitole 8.2, zahrnovala právě tuto hodnotu excitační energie laseru.

Studované vzorky CNT společně s referenčním vzorkem SWCNT_HiPco byly měřeny v suchém stavu (bez elektrolytu) Ramanovou spektroskopií. Na obr.8.3.2-1 jsou znázorněna Ramanova spektra všech studovaných vzorků CNT během každého dílčího kroku procesu. Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,58 eV (785 nm).

Studium skupiny pásů RBM v Ramanově spektru s využitím rovnice 11 ukázalo, že vzorek SWCNT_HiPco vykazuje širokou distribuci poloměrů mezi 0,7 nm a 2,0 nm. Frekvence skupiny pásů RBM vzorku SWCNT_HiPco mají hodnoty 171, 211, 220, 231, 236 a 272 cm^{-1} a frekvence skupiny pásů RBM původního vzorku (směsi SWCNT-DWCNT) mají hodnoty 161, 211, 238 a 270 cm^{-1} . Dosazením jednotlivých frekvencí do rovnice 11 byly získány odpovídající poloměry uhlíkových nanotrubiček, které jsou v resonanci při vlnové délce laseru 785 nm. Skupina pásů RBM původního vzorku (směs SWCNT-DWCNT) odpovídala poloměrům nanotrubiček o hodnotách 1,50 nm, 1,12 nm, 0,98 nm a 0,86 nm. Obecně je obtížné rozlišit z Ramanových spekter vnitřní nanotrubičky DWCNT od SWCNT. Nicméně v některých případech lze typ nanotrubiček odhadnout. Například skupina pásů RBM u vzorku SWCNT_HiPco a u původního vzorku (směs SWCNT-DWCNT) je společná a objevuje se při frekvenci 211 cm^{-1} . Proto lze předpokládat, že tato skupina odpovídá SWCNT i v původním vzorku. Důležitou odlišností mezi vzorkem CNT po ošetření parami lithia a původním vzorkem je chybějící pás RBM při 211 cm^{-1} , což poukazuje na to, že předpoklad byl správný a tenké SWCNT byly odstraněny ošetřením parami lithia. (Toto tvrzení bude dále podpořeno výsledky získanými z *in-situ* Ramanova spektroeletrochemického měření ukázanými v následující podkapitole). Oproti tomu pás RBM o frekvenci 176 cm^{-1} odpovídající vnějším DWCNT (usuzováno z vypočítaného poloměru) zůstává přítomen ve vzorku i po ošetření. Také pásy RBM při 238 cm^{-1} a 167 cm^{-1} , o nichž se předpokládalo, že náleží vnitřním DWCNT, nebyly jednoznačně ovlivněny reakcí s parami lithia. Intenzita skupiny pásů RBM původního vzorku (směs SWCNT-DWCNT) se po ošetření parami lithia snížila, což je důsledkem vzniku defektů v uhlíkaté struktuře.

Aby byly odstraněny defekty ve struktuře CNT a bylo ověřeno odstranění tenkých SWCNT ze vzorku, byl vzorek CNT po ošetření parami lithia vyžihán v atmosféře vodíku a argonu při teplotě 500 °C.



Obr.8.3.2-1: Ramanova spektra vzorku SWCNT_HiPco, původního vzorku (směs SWCNT-DWCNT), vzorku ošetřeného parami lithia a vzorku ošetřeného parami lithia a následně vyžíhaného. Ramanova spektra byla měřena v suchém stavu bez elektrolytu a byla excitována laserem o energii 1,58 eV (785 nm).

Z Ramanových spekter bylo zjištěno, že frekvence módu D je kolem 1295 cm^{-1} v původním vzorku (směs SWCNT-DWCNT). Po chemické reakci vzorku CNT s parami lithia se intenzita módu D zvýšila a po následném vyžihání se intenzita módu D znovu snížila. Předpoklad, že reakce uhlíkových nanotrubiček s parami lithia vede ke vzniku nových defektů ve struktuře uhlíkových nanotrubiček a k produkci amorfního uhlíku ze SWCNT, byl potvrzen zvýšením intenzity módu D. Zdá se tedy, že žihání odstraňuje amorfni uhlík a částečně obnovuje poškozenou krystalovou mřížku.

Analýzou tvaru módu G jednotlivých vzorků CNT bylo zjištěno, že uhlíkové nanotrubičky, které jsou v rezonanci s laserem o excitační energii 1,58 eV, jsou polovodivé. Frekvence módu G původního vzorku byla nalezena při 1590 cm^{-1} a tato frekvence se nezměnila po ošetření parami lithia. Vyžíhaný vzorek ukázal pouze malý posun módu G (asi o 4 cm^{-1}).

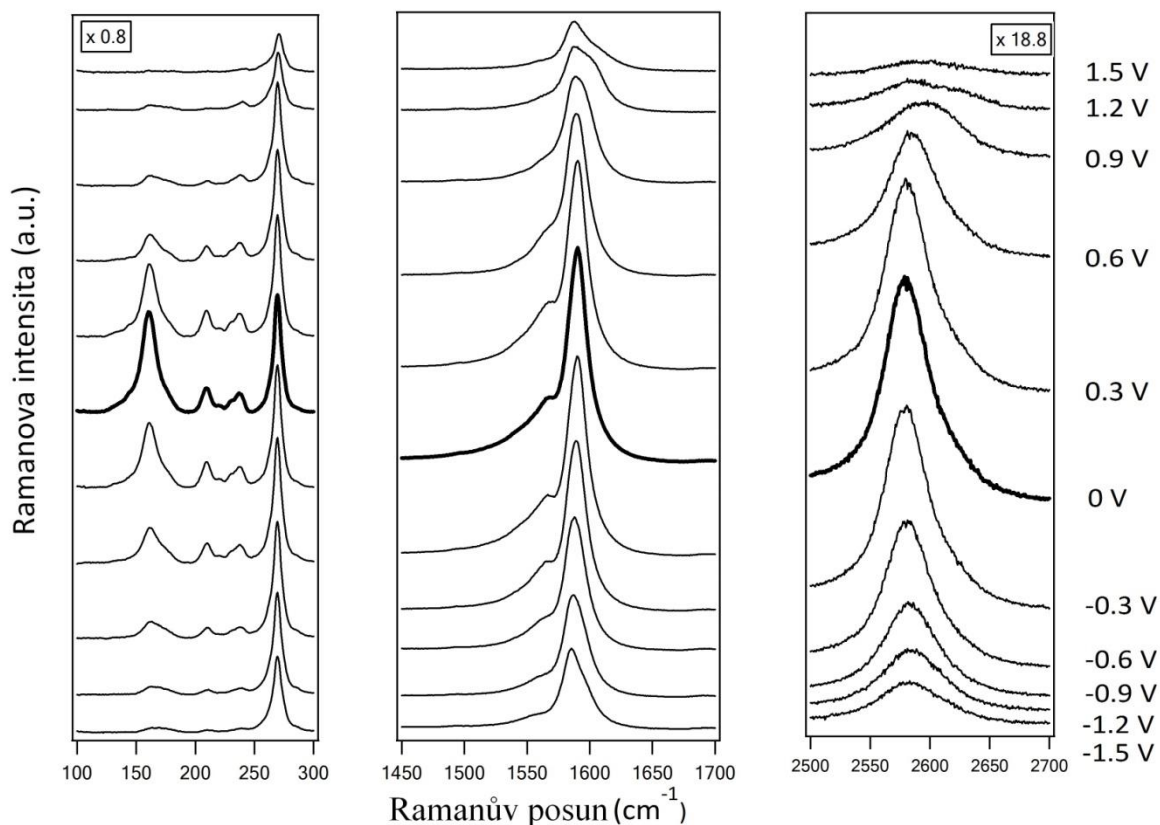
Frekvence módu 2D v původním vzorku (směs SWCNT-DWCNT) měla hodnotu 2580 cm^{-1} . V případě vzorku CNT po reakci s parami lithia před vyžiháním a po něm byly pozorovány zanedbatelné posuny módu 2D k nižším frekvencím o 3 cm^{-1} a 6 cm^{-1} ve srovnání

s původním vzorkem. Jak bude diskutováno později, složka módu 2D, která způsobila posun k nižším frekvencím, odpovídá vnitřním nanotrubičkám DWCNT[160].

8.3.3 *In-situ* Ramanova spektroelektrochemie studovaných vzorků CNT

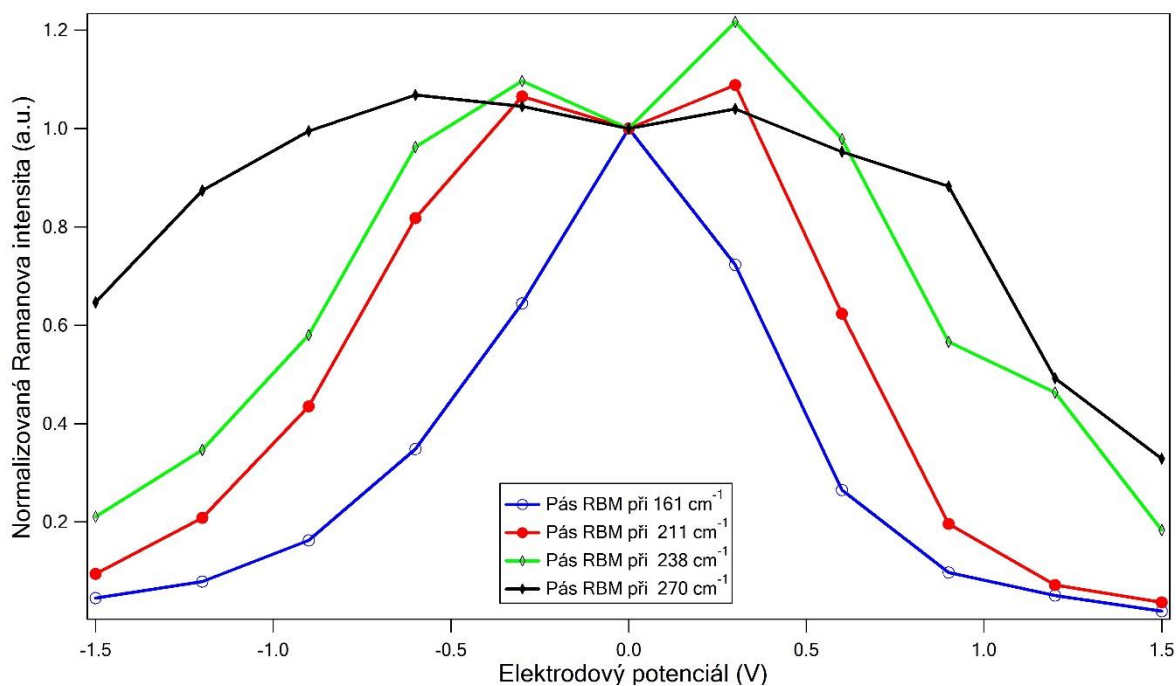
Na obr.8.3.3-1 je ukázáno *in-situ* Ramanovo spektroelektrochemické měření původního vzorku excitovaného laserem o energii 1,58 eV. Obecně vede elektrochemické dopování uhlíkových nanotrubiček k celkovému zeslabení intenzity Ramanova signálu. Toto zeslabení je téměř symetrické pro kladné i záporné dopování díky zrcadlovým párům van Hoveho singularit v elektronové struktuře uhlíkových nanotrubiček. Také již bylo zdůrazněno, že elektrochemické dopování uhlíkových nanotrubiček posouvá Fermiho hladinu. V momentě, kdy Fermiho hladina dosáhne hladiny van Hoveho singularity, dochází k odstranění elektronových přechodů do této určité singularity nebo z ní. V případě, že je tato singularita v resonanci s excitační energií použitého laseru, dochází k silnému poklesu intenzity Ramanova spektra. Protože je velikost zakázaného pásu nepřímo úměrná vůči poloměru uhlíkových nanotrubiček, nanotrubičky o velkých poloměrech vyhasínají rychleji než nanotrubičky o malých poloměrech. Nicméně, již dříve bylo ukázáno, že reakce na vložený elektrodový potenciál je odlišná pro SWCNT a pro DWCNT[159,160].

Studovaný původní vzorek (směs SWCNT-DWCNT) obsahuje SWCNT i DWCNT, a proto vyhasínání intenzit píků není stejné pro všechny pásy RBM. Nejrychlejší pokles intenzity pásů RBM nastává při frekvencích 161 a 211 cm^{-1} a relativně pomalé vyhasínání intenzity je pozorováno pro pásy RBM při 238 cm^{-1} a 270 cm^{-1} , jak je vidět na obrázku 8.3.3-1.



Obr.8.3.3-1: *In-situ* Ramanova spektroelektrochemická data původního vzorku (směs SWCNT-DWCNT) v rozsahu hodnot vkládaných elektrodových potenciálů mezi -1,5 V a 1,5 V. Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,58 eV. Hodnota odpovídajícího vloženého elektrodového potenciálu je uvedena vedle každého změřeného spektra.

Skupina pásů RBM vnějších a vnitřních nanotrubiček může být rozlišena podle jejich chování během elektrochemického dopování. Obr.8.3.3-2 zobrazuje graf závislosti normalizované intenzity skupiny pásů RBM původního vzorku na vloženém elektrodovém potenciálu.



Obr.8.3.3-2: Normalizovaná intenzita pásů RBM zobrazených na obr.8.3.3-1 jako funkce elektroodového potenciálu. Intenzity píků jsou vztaženy k intenzitě píků při 0 V.

V závislosti na elektroodovém potenciálu a rychlosti vyhasínání intenzit skupiny pásů RBM je možné rozlišit mezi vnitřními nanotrubičkami DWCNT a tenkými SWCNT a v případě DWCNT, zda se jedná o vnitřní nebo vnější nanotrubičky. Van Hoveho singularity vnitřních nanotrubiček jsou zaplněny až při vyšších hodnotách vkládaných elektroodových potenciálů a jejich odpovídající skupina pásů RBM začíná vyhasínat později. Toto zpožděné vyhasínání skupiny pásů RBM indikuje přítomnost vnitřních nanotrubiček ve vzorku DWCNT. Při vyšších hodnotách vkládaných elektroodových potenciálů jsou ale do jisté míry ovlivněny i vnitřní nanotrubičky.

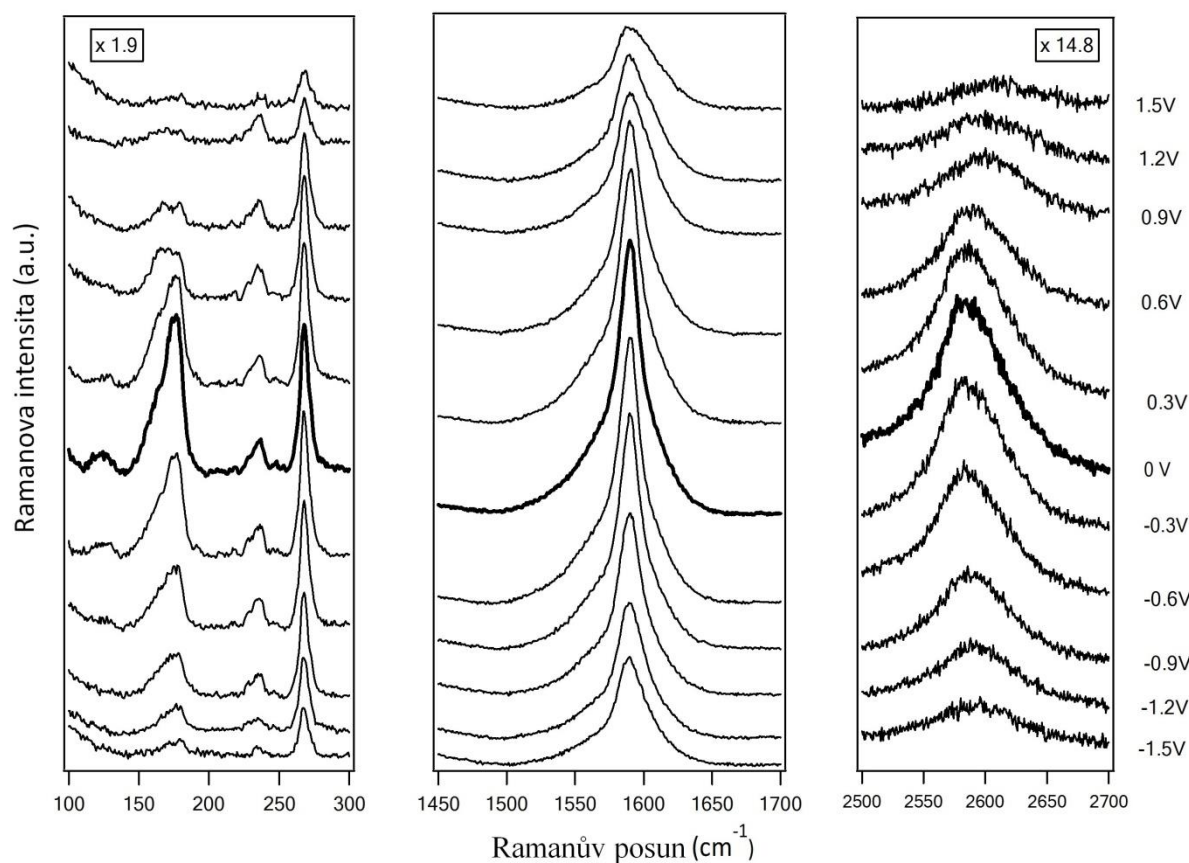
SWCNT a vnější a vnitřní nanotrubičky DWCNT mohou být navzájem rozlišeny s využitím jednoduchého modelu. Jestliže se intenzita pásu RBM rychle snižuje se zvyšující se hodnotou vkládaného elektroodového potenciálu, předpokládá se, že uhlíkové nanotrubičky budou pocházet od SWCNT nebo od vnějších nanotrubiček DWCNT. Jestliže se intenzita pásu RBM se zvyšující se hodnotou vkládaného elektroodového potenciálu snižuje pomalu, předpokládá se, že se jedná o vnitřní nanotrubičky DWCNT.

Z rovnice 11 a obr.8.3.3-2 se dá usuzovat, že pás RBM při frekvenci 161 cm⁻¹ odpovídá vnějším nanotrubičkám DWCNT. Ze získaných dat bylo dále určeno, že pás RBM při frekvenci 211 cm⁻¹ odpovídá SWCNT, což je v souladu s naším dřívějším předpokladem. Bylo by možné uvažovat také o přiřazení tohoto pásu RBM vnějším trubičkám velmi tenkých

DWCNT. Ale podle rovnice 11, frekvence pásu RBM odpovídající 211 cm^{-1} , odpovídá nanotrubičkám o poloměru $1,12\text{ nm}$. Když se vezme v úvahu mezivrstevná vzdálenost v grafitu ($0,34\text{ nm}$), maximální poloměr vnitřní nanotrubičky by byl $0,44\text{ nm}$ a to není pravděpodobné a ani nebyla nalezena žádná indikace tak malých poloměrů v Ramanově spektru. Přiřazení pásu RBM při frekvenci 238 cm^{-1} není tak jednoznačné. Pás RBM při frekvenci 270 cm^{-1} může být přiřazen vnitřním nanotrubičkám DWCNT.

Uhlíkové nanotrubičky vykazují během vkládání kladného potenciálu posun módu G k vyšším frekvencím kvůli simultánnímu působení změny hodnoty silové konstanty a fononové renormalizace. Pro záporné dopování mají tyto jevy opačné znaménko, což vede k méně zřetelnému posunu módu G k vyšším frekvencím. Vnitřní trubičky DWCNT jsou méně ovlivněny vkládaným elektrodovým potenciálem, a proto je posun módu G pozorován při vyšších hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů ve srovnání s posunem u vnějších nanotrubiček DWCNT nebo SWCNT. V důsledku toho dochází k rozštěpení módu G [160]. Tento jev je také vidět zde na obrázku 8.3.3-1. Z podobných důvodů je také pozorováno rozšíření módu 2D při vyšších kladných hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů. Rozštěpení módů G a 2D vyvolané elektrochemickým dopováním je jedinečné pro DWCNT, a proto může být považováno za další indikaci DWCNT ve vzorku, jak je vidět na obr.8.3.3-1[160].

Ramanova spektra vzorku uhlíkových nanotrubiček po chemické reakci s parami lithia byla měřena během elektrochemického dopování v rozsahu elektrodových potenciálů od $-1,5\text{ V}$ do $1,5\text{ V}$. Tato spektra jsou zobrazena v obr.8.3.3-3. Vývoj vyhasínání intenzit skupiny pásů RBM je téměř stejný, jako v případě původního vzorku (směsi SWCNT-DWCNT). Ramanova měření ukázala, že nanotrubičky s velkými poloměry, které zůstaly ve vzorku po procesu ošetření parami lithia, mohou být znovu dopovány elektrochemicky. Protože se skupina pásů RBM při 211 cm^{-1} již neobjevila ve spektru elektrochemicky znovu dopovaných vzorků, byl potvrzen předpoklad, že odpovídala tenkým SWCNT. Podobně jako v případě směsi SWCNT-DWCNT, i v DWCNT dochází při vyšších hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů k rozštěpení módů G i 2D na dvě složky. Rozštěpení módu G u vzorku po reakci s parami lithia je méně viditelné než v případě původního vzorku, pravděpodobně kvůli nižšímu obsahu SWCNT ve vzorku po ošetření parami lithia.



Obr.8.3.3-3: *In-situ* Ramanova spektroelektrochemická data vzorku uhlíkových nanotrubiček po reakci s parami lithia v rozsahu hodnot vkládaných elektrodových potenciálů mezi -1,5 V a 1,5 V. Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,58 eV (785 nm). Hodnoty odpovídajícího vloženého elektrodového potenciálu jsou uvedeny vedle každého spektra.

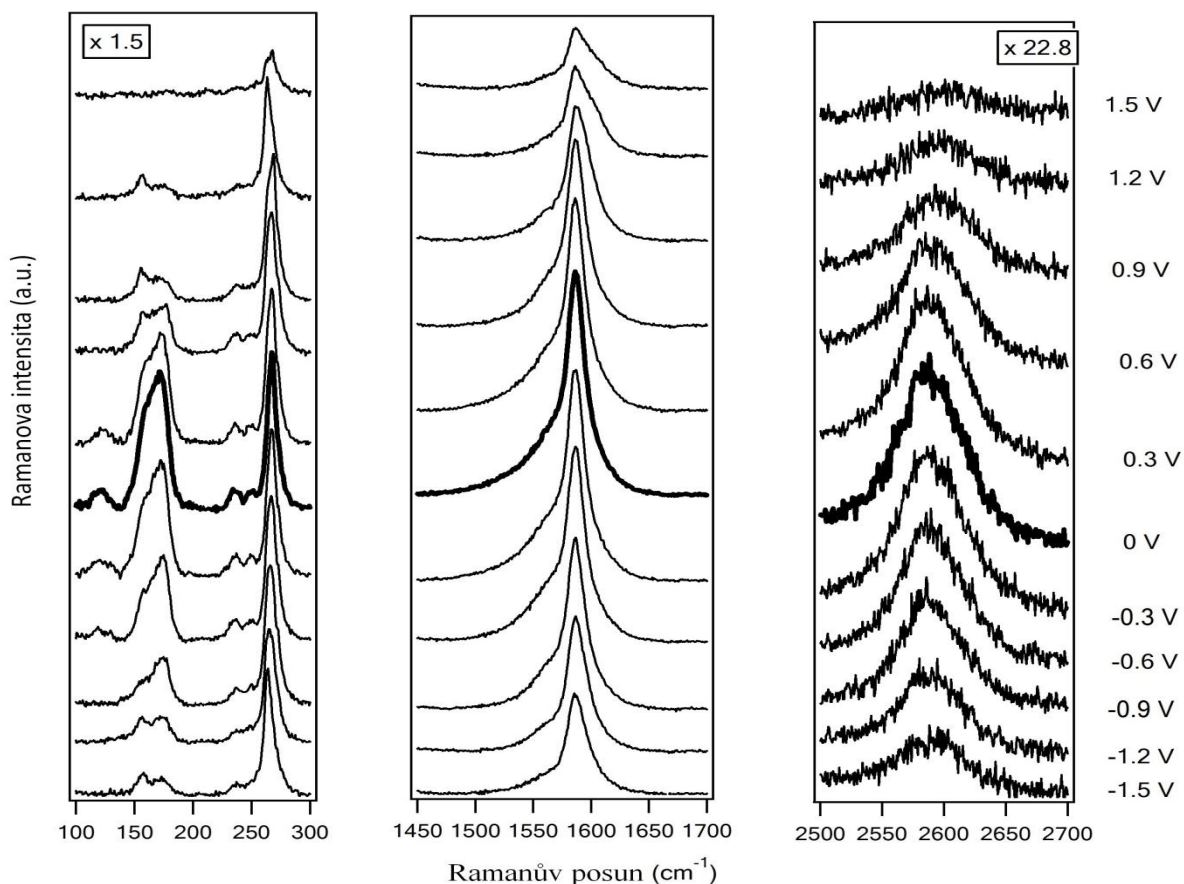
Na obr.8.3.3-4 jsou znázorněna *in-situ* Ramanova spektroelektrochemická měření vzorku uhlíkových nanotrubiček po reakci s parami lithia a po následném vyžhání v atmosféře vodíku a argonu při 500 °C.

Vývoj skupiny pásů RBM byl podobný tomu jaký byl pozorován u vzorku uhlíkových nanotrubiček po ošetření jen parami lithia.

Mód G se při vysokých hodnotách vkládaného elektrodového potenciálu posouvá k vyšším frekvencím. Ve srovnání se vzorkem uhlíkových nanotrubiček po ošetření parami lithia se frekvence módu G posunula k vyšším frekvencím asi o 7 cm⁻¹ při 0 V, asi o 5 cm⁻¹ při 1,5 V a při -1,5 V se posunula asi o 7 cm⁻¹ k nižším frekvencím.

Elektrochemické dopování DWCNT také posunulo frekvenci módu 2D. Frekvence módu 2D byla při 0 V pozorována při hodnotě 2588 cm⁻¹. Se zvyšující se hodnotou

vkládáního elektrodového potenciálu směrem k 1,5 V se frekvence módu 2D posunula až na hodnotu 2608 cm^{-1} a při snižující se hodnotě vkládáního elektrodového potenciálu směrem k -1,5 V klesla frekvence módu 2D na hodnotu 2594 cm^{-1} .



Obr.8.3.3-4: *In-situ* Ramanova spektroelektrochemická data vzorku uhlíkových nanotrubiček po reakci s parami lithia s následným vyžháním v atmosféře vodíku a argonu při 500 °C v rozsahu hodnot vkládáního elektrodových potenciálů -1,5 V až 1,5 V. Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,58 eV (785 nm). Hodnoty odpovídajícího vloženého elektrodového potenciálu jsou uvedeny vedle každého spektra.

8.3.4 Výpočet množství odstraněných SWCNT z původního vzorku

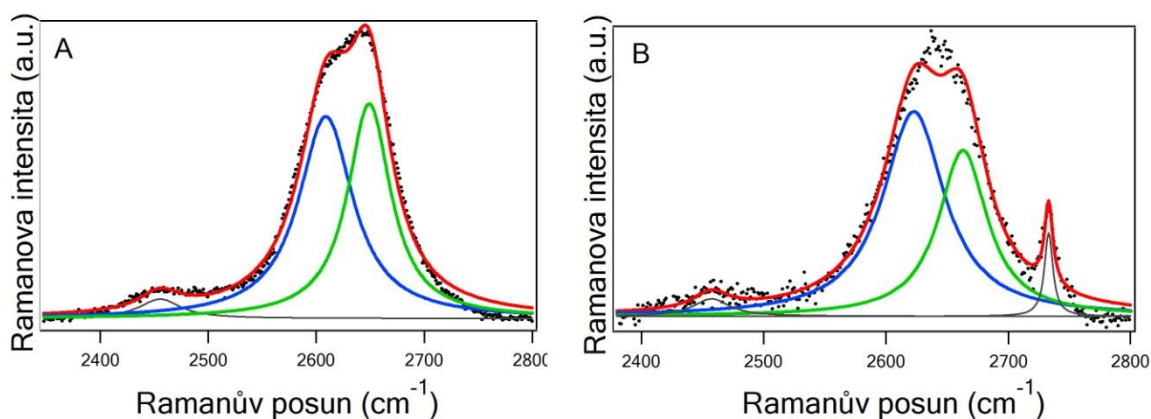
V poslední části této studie bylo vypočítáno množství odstraněných SWCNT z původního vzorku (směsi SWCNT-DWCNT) po ošetření vzorku parami lithia. K tomuto výpočtu byl využit model využívající analýzy módu 2D, který byl zaveden v kapitole 8.2.

Vložení elektrodového potenciálu na studovaný vzorek dochází k rozštěpení módu 2D díky odlišné odezvě vnitřních a vnějších nanotrubiček DWCNT. Analýzou několika různých směsí SWCNT-DWCNT bylo možné stanovit množství SWCNT v počátečním vzorku DWCNT. Módy 2D vzorků před ošetřením parami lithia a po něm jsou spolu s jejich fity Lorentzovými funkcemi znázorněny na obrázcích 8.3.4-1a a 8.3.4-1b.

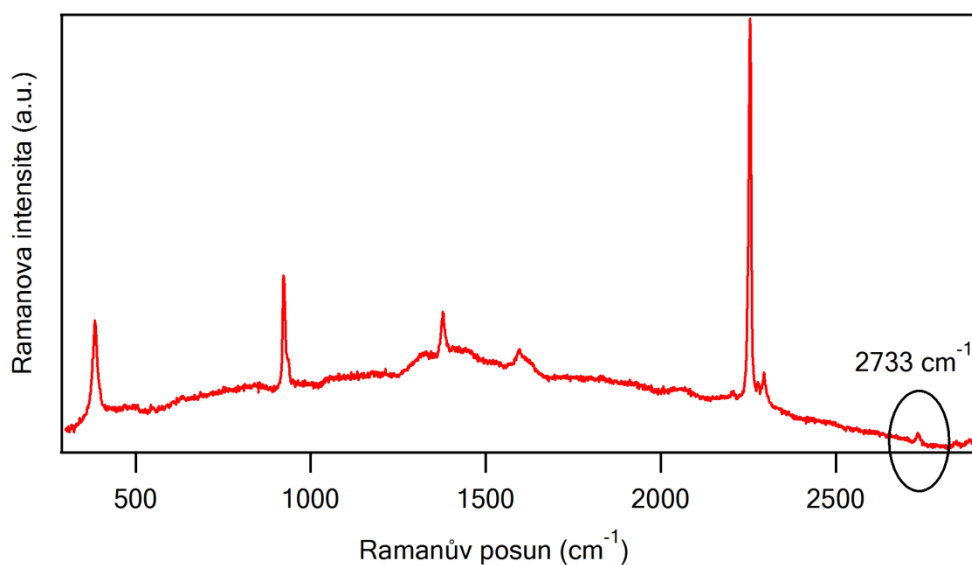
K tomu, aby se dala použít metoda popsaná v kapitole 8.2, bylo nezbytné aplikovat stejná omezení pro fitování píku 2D. Pro výpočet byla Ramanova měření provedena s excitační energií laseru o hodnotě 1,96 eV a při elektrodovém potenciálu o hodnotě 1,2 V, protože při této hladině dopování docházelo k maximální hodnotě rozštěpení módu 2D a jeho intenzita byla stále ještě dost vysoká. V některých případech tento postup vedl k fitu, který se ne zcela přesně shodoval s experimentálními daty. K tomu mohla přispět i mírně odlišná distribuce poloměrů odleptaných CNT. Také je vhodné poznamenat, že relativně slabý signál při vysokých hladinách dopování také mohl ovlivnit přesnost fitování. Nicméně, fit byl stále dost přesný, protože zbytková část v obr.8.3.4-1b zastupovala pouze 1,5 % celkové plochy píku. Tato malá nepřesnost ve fitování tedy nijak neovlivnila naše závěry.

Nízkofrekvenční pík módu 2D o hodnotě 2623 cm^{-1} byl přiřazen vnitřním nanotrubičkám DWCNT a vysokofrekvenční pík posunutý asi o 40 cm^{-1} odpovídal vnějším nanotrubičkám DWCNT společně se SWCNT.

Mód 2D je částečně překryt módem G^* kolem 2457 cm^{-1} a píkem kolem 2733 cm^{-1} , který pochází z roztoku elektrolytu (obr.8.3.4-2). Z tohoto důvodu tyto dva píky musely být také zahrnuty do výsledného fitu, ale nebyly zahrnuty do analýzy. Srovnáním fitů před ošetřením původního vzorku (SWCNT-DWCNT) parami lithia a po něm byl nalezen pokles relativní intenzity vysokofrekvenčního píku módu 2D, což je vysvětleno snížením množství SWCNT ve vzorku po reakci s parami lithia oproti původnímu vzorku (směs SWCNT-DWCNT).



Obr.8.3.4-1: Módy 2D a jejich fity odpovídající původnímu vzorku (směs SWCNT-DWCNT) (A) před ošetřením parami lithia a (B) po něm. Ramanova spektra módu 2D byla změřena při elektroodovém potenciálu o hodnotě 1,2 V a při laserové excitační energii 1,96 eV (633 nm). Tečkované čáry zastupují experimentální body a plné čáry jejich fity Lorentzovými funkcemi. Vibrační skupina při 2733 cm^{-1} pochází z roztoku elektrolytu, jak je ukázáno na obr.8.3.4-2.



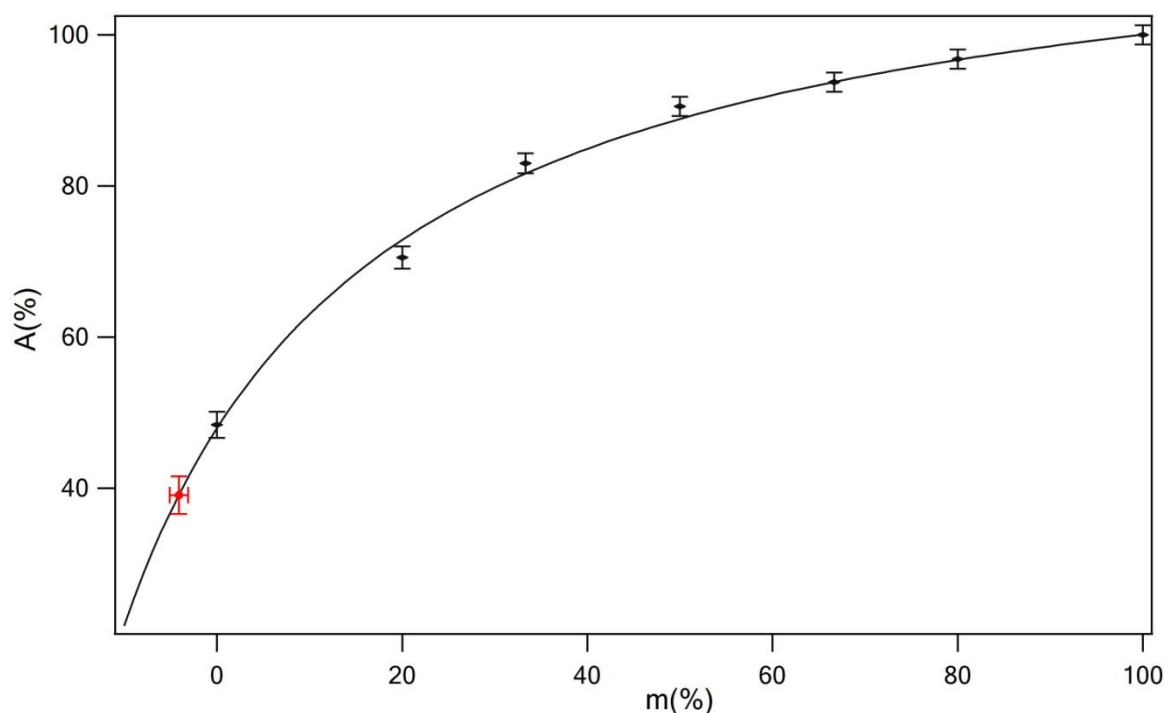
Obr.8.3.4-2: Ramanovo spektrum roztoku elektrolytu (0,2 M LiClO_4 v acetonitrilu) se zvýrazněným píkem při 2733 cm^{-1} .

Na obr.8.3.4-3 je znázorněna kalibrační křivka sestavená z hodnot naměřených při vloženém elektroodovém potenciálu o hodnotě 1,2 V. (Data jsou převzata z studie popsané v kapitole 8.2.) Závislost poměru vysokofrekvenčních píků a celkové plochy obou píků módu 2D (A) na nominálním poměru SWCNT vs. celkové množství nanotrubiček (m) byla fitována s předpokladem, že každý typ nanotrubičky (SWCNT, vnější nanotrubička DWCNT, vnitřní nanotrubička DWCNT) přispívá odlišně k ploše módu 2D a bere v úvahu počáteční relativní

množství SWCNT ve směsi SWCNT-DWCNT. Podrobný popis modelu je popsán v kapitole 8.2.

Z této kalibrační křivky bylo stanoveno snížení obsahu SWCNT po reakci původního vzorku (směs SWCNT-DWCNT) s parami lithia. Hodnota parametru m je nulová pro počáteční DWCNT znečištěné SWCNT, proto se očekává, že po reakci s parami lithia bude hodnota parametru m záporná.

Fitováním dat vyčištěného vzorku, které respektovalo dříve uvedená omezení, byla získána relativní plocha vysokofrekvenční složky píku 2D, $A_{\text{vyčištěné}} = (39.1 \pm 2.5) \%$. Užitím posledně uvedené hodnoty a kalibrační křivky byla získána hodnota parametru $m_{\text{vyčištěné}} = (-4 \pm 1) \%$. Odpovídající bod pro vyčištěné DWCNT je na kalibrační křivce na obr.8.3.4-3 vyznačen červeně.



Obr.8.3.4-3: Závislost poměrů módu 2D (odpovídajícího SWCNT a vnějším nanotrubičkám DWCNT) normalizovaného celkovou plochou složek módu 2D (A) na měnících se nominálních poměrech SWCNT vs. celkové množství nanotrubiček ve vzorku (m) při elektrodovém potenciálu o hodnotě 1,2 V. Červený bod na kalibrační křivce indikuje hodnotu pro mód 2D vzorku DWCNT po reakci s parami lithia. Odchylky z fitů pro každý bod jsou vyznačeny chybovými úsečkami.

V kapitole 8.2 bylo z kalibrační křivky zjištěno, že původní vzorek DWCNT obsahoval asi 10 % SWCNT. Pokud se vyjde z tohoto počátečního množství SWCNT, může

být stanoveno, že ošetření parami lithia snížilo obsah SWCNT v původním vzorku DWCNT o (35 ± 9) %.

8.3.5 Shrnutí podkapitoly 8.3

V této studii byl zjištěn vliv ošetření parami lithia s následným vyžiháním na směs polovodivých jedностěnných a dvojstěnných uhlíkových nanotrubiček pomocí skenovací elektronové mikroskopie, Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie. Studie se zabývala analýzou základních Ramanových píků uhlíkových nanotrubiček (skupina pásů RBM, mód G a mód 2D) v Ramanově spektru.

Nejprve byla směs SWCNT-DWCNT ošetřena parami lithia a pak byl vzorek vyžihán v atmosféře argonu a vodíku. Protože chemické dopování uhlíkových nanotrubiček způsobuje snížení intenzity píků v Ramanově spektru, *in-situ* Ramanova spektroelektrochemie byla využita k ověření účinnosti odstranění tenkých SWCNT ze směsi SWCNT-DWCNT. Vzhledem k tomu, že se skupina pásů RBM pocházející od SWCNT neobjevila v Ramanově spektru po opakovaném dopování vzorku ošetřeného parami lithia a po následném vyžihání, bylo potvrzeno úspěšné odstranění tenkých SWCNT.

Analýzou rozšíření a rozštěpení módu 2D při vysoké hodnotě vloženého elektrodového potenciálu na zkoumaný vzorek bylo ukázáno, že tenké SWCNT byly odstraněny pomocí ošetření parami lithia.

Množství defektů vzniklých na struktuře nanotrubiček během ošetření původního vzorku parami lithia bylo sníženo vyžiháním vzorku, což bylo dokázáno ze snížené intenzity módu D.

Také bylo vyhodnoceno množství SWCNT odstraněných z původního vzorku (směs SWCNT-DWCNT) pomocí analýzy módu 2D při hodnotě vloženého potenciálu 1,2 V. Obsah SWCNT po reakci s parami lithia byl snížen asi o 35 %.

8.4 Vliv vrstev polyelektrolytů na hladinu dopování grafenu

Dopování představuje jednoduchý způsob ladění elektronové struktury grafenu. Změna elektronové struktury způsobená dopováním zvyšuje počet možných aplikací grafenu.

V současné době je velký zájem o dosažení vysokých hladin dopování grafenu, protože takové dopování umožňuje studium nových zajímavých jevů[199]. Silné dopování může vést k chirálnímu supravodivému stavu grafenu[200] nebo kvantové interferenci v grafenu[187,201].

Chemické[202] a elektrochemické[187,201] kladné dopování také způsobuje zesílení signálu módu G v Ramanově spektru grafenu kvůli vyrušení části interferujících elektronových přechodů. Ačkoliv tento jev byl předpovězen pro kladné i záporné dopování grafenu[203], předchozí experimentální výsledky nepotvrdily jeho ambipolaritu. Zesílení signálu módu G bylo pozorováno jen pro kladné dopování a pro záporné dopování grafenu nikoli. Důvodem byla pravděpodobně experimentální obtížnost dosažení dostatečně velkého záporného dopování grafenu.

V případě elektrostatického dopování grafenu přeneseného na substrát SiO_2/Si se SiO_2 rychle poničí kvůli lokálně zachyceným nábojům při záporném dopování.

V případě elektrochemického dopování grafenu nebo elektrolyt vykazují omezenou stabilitu a tím je omezeno množství vnesených nosičů náboje prostřednictvím dopování. Při pokojové teplotě bylo dosaženo maximální hladiny dopování grafenu 10^{13} cm^{-2} [190,204,205].

Elektrochemické experimenty na grafenu se obvykle provádějí v gelových elektrolytech[187,190,206,207] nebo v iontových kapalinách[201]. Tyto elektrolyty mají několik nevýhod. Gelové elektrolyty mají velkou hodnotu elektrického odporu a proto je rozsah jejich potenciálového okna omezen. Iontové kapaliny jsou velice citlivé vůči nečistotám, které jsou obvykle elektrochemicky aktivní a tím omezují dostupné potenciálové okno. Navíc nečistoty mohou snižovat Ramanův signál a tak mohou zamaskovat projevy studovaného materiálu v Ramanově spektru. Polymer-gelové elektrolyty a iontové kapaliny jsou obvykle hygroskopické a experimenty jsou vykonávány na vzduchu, ve kterém je přítomen kyslík, vlhkost nebo organická rozpouštědla. V důsledku toho mohou nastat neočekávané elektrochemické reakce při vysokých hodnotách vkládaného elektrodového potenciálu.

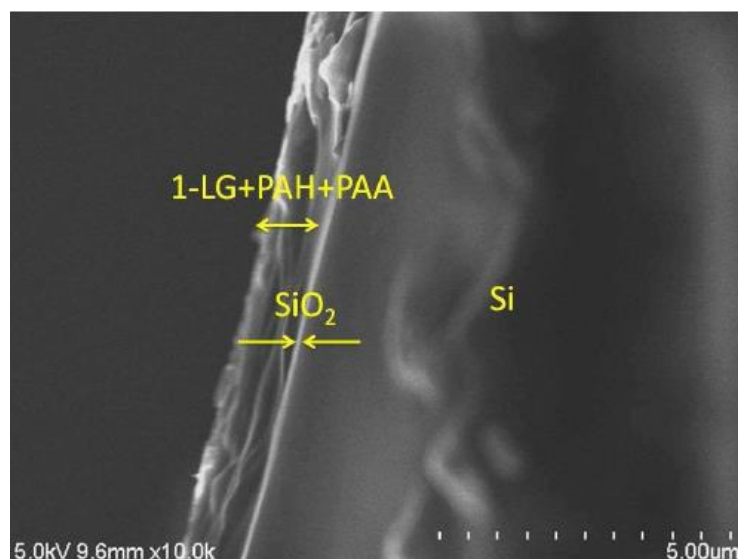
Hlavním cílem této studie bylo dosáhnout maximální hladiny dopování grafenu při pokojové teplotě. Dopování grafenu bylo provedeno v kapalném nevodném elektrolytu (0,2 M LiClO₄ v acetonitrilu) v kombinaci s tenkou vrstvou polyelektrolytu či s více vrstvami různých polyelektrolytů, aby byl grafen ochráněn. Nevodný elektrolyt (0,2 M LiClO₄ v acetonitrilu) byl dříve úspěšně využit při studiu uhlíkových nanotrubiček a bylo s ním dosaženo vysokých hladin jejich dopování[160,179]. Avšak v případě nepokrytého grafenu docházelo k odloupení grafenové vrstvy ze substrátu. Již dříve bylo ukázáno, že nestabilita čistého grafenového povrchu s ohledem na agresivní okolní prostředí, může být snížena potažením polymerem[208]. Tenké vrstvy obsahující polymerní elektrolyt a vzorky připravené metodou vrstva za vrstvou[209], našly využití v několika aplikacích (vodivé potahy, sensory nebo aktivní tenké vrstvy)[210–212]. Polyelektrolyty jsou propustné pro ionty[213] a navíc mají schopnost přenosu náboje.

V této části práce byla použita kombinace polyelektrolytů PAH a PAA a nebo samostatná PSMA. Vrstvy byly naneseny na monovrstvu grafenu spin-coatingem.

8.4.1 Studium tloušťky použitých polyelektrolytů v grafenovém vzorku pomocí skenovací elektronové mikroskopie

V rámci detailní charakterizace studovaných grafenových vzorků bylo potřeba stanovit tloušťku polymerních vrstev na grafenu. K tomu byla využita skenovací elektronová mikroskopie.

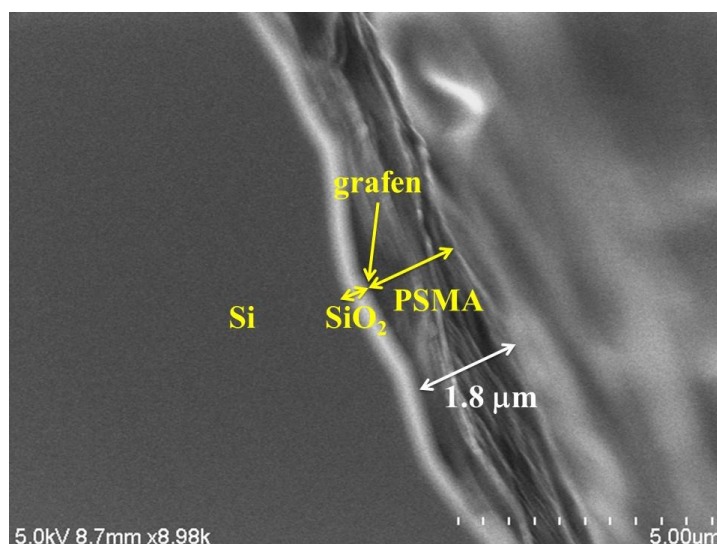
Na obr.8.4.1-1 je průřez grafenovým vzorkem 1-LG+PAH+PAA na substrátu SiO₂/Si zobrazený skenovacím elektronovým mikroskopem. Tloušťka polyelektrolytů PAH+PAA činila 1 μm.



Obr.8.4.1-1: Snímek průřezu grafenovým vzorkem 1-LG+PAH+PAA na substrátu SiO₂/Si zobrazený SEM, s vyznačením jednotlivých vrstev vzorku.

Druhý studovaný grafenový vzorek 1-LG+PSMA byl připraven nanesením vrstvy PSMA na grafen přenesený na substrát SiO₂/Si stejným způsobem a se zachováním stejných podmínek, jako při přípravě předchozího grafenového vzorku 1-LG+PAH+PAA.

Na obr.8.4.1-2 je zobrazen průřez grafenovým vzorkem 1-LG+PSMA, zobrazený skenovacím elektronovým mikroskopem. Průměrná tloušťka vrstvy PSMA činila 2 μm.



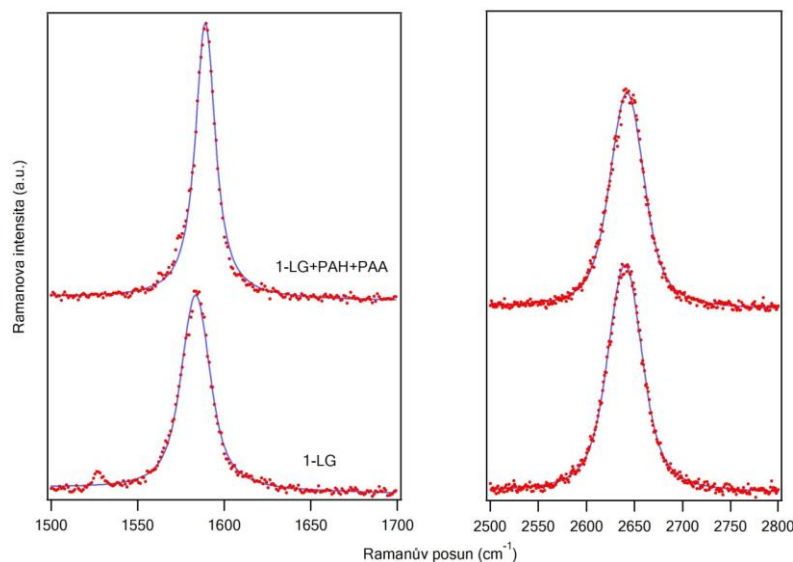
Obr.8.4.1-2: Snímek průřezu grafenovým vzorkem 1-LG+PSMA na substrátu SiO₂/Si zobrazený SEM, s vyznačením jednotlivých vrstev vzorku.

8.4.2 Studium grafenového vzorku 1-LG+PAH+PAA s využitím metod Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie

Příprava grafenového vzorku s polyelektrolyty byla provedena za účelem vylepšení elektrochemického dopování grafenu a dosažení jeho vysoké hladiny dopování. Tato část práce se zabývá především studiem připravených vzorků pomocí Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie. Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,96 eV (633 nm), s výkonem 1 mW a se spektrálním rozlišením 1 cm^{-1} . Dále byla změřená Ramanova spektra fitována programem PeakFit.

Na obr.8.4.2-1 jsou znázorněna Ramanova spektra monovrstvy grafenu (1-LG) a grafenového vzorku 1-LG+PAH+PAA. Je známo, že grafen ležící na substrátu SiO_2/Si je substrátem kladně dopovaný[214], což způsobuje mírný posun módu G k vyšším frekvencím a také snížení poměru intenzit módů G/2D.

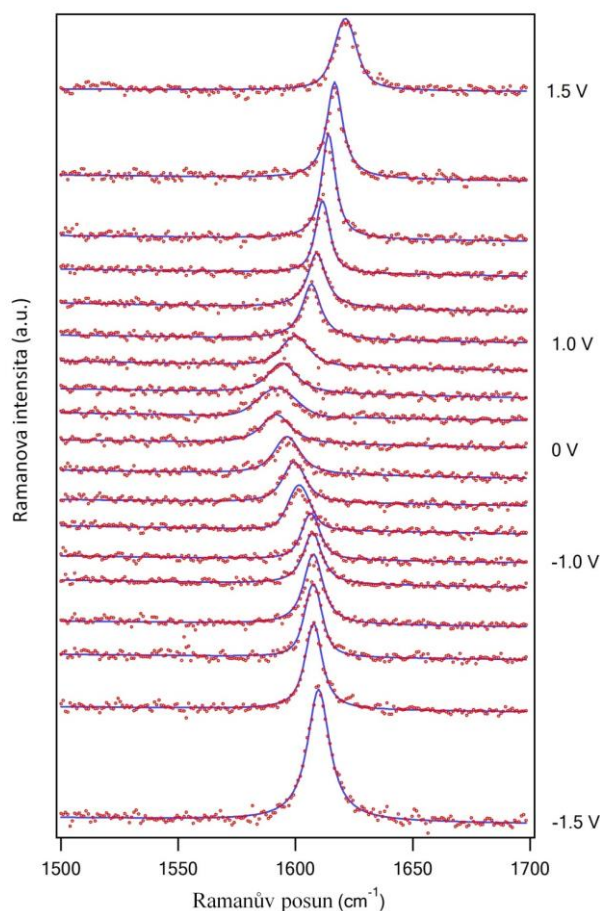
V systému 1-LG+PAH+PAA je zřejmě 1-LG dopován, což je ukázáno frekvenčním posunem módu G, jeho zúžením a také snížením poměru intenzit módů G/2D. Toto dopování je pravděpodobně způsobeno přenosem náboje mezi nabitými polyelektrolyty a monovrstvou grafenu, což je podobné chemickému dopování grafenu. Jak bude ukázáno v této studii, přenos náboje může být účinně upraven elektrochemickým dopováním.



Obr.8.4.2-1: Ramanova spektra monovrstvy grafenu 1-LG (dole) a grafenového vzorku 1-LG+PAH+PAA (nahore) na substrátu SiO_2/Si . Spektra byla excitována laserem o excitační energii 1,96 eV (633 nm). Tečkovaná čára zobrazuje experimentální data, plné čáry zastupují fity experimentálních dat Voigtovou funkcí.

Obrázek 8.4.2-2 znázorňuje výsledky *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie grafenového systému 1-LG+PAH+PAA v rozsahu elektrodoých potenciálů -1,5 V až 1,5 V a s měřicím krokem 0,3 V a 0,1 V.

Na obrázku 8.4.2-2 je vidět, že intenzita Ramanových módů je mnohem menší ve srovnání s obrázkem 8.4.2-1. Je to způsobené tím, vzorek je měřen uvnitř spektroelektrochemické cely a tak dochází ke ztrátám signálu v elektrolytu ve srovnání s přímým měřením. Všechna Ramanova spektra byla měřena při stabilizovaném potenciálu, aby byly získány informace o elektronové struktuře grafenu v rovnovážném stavu.

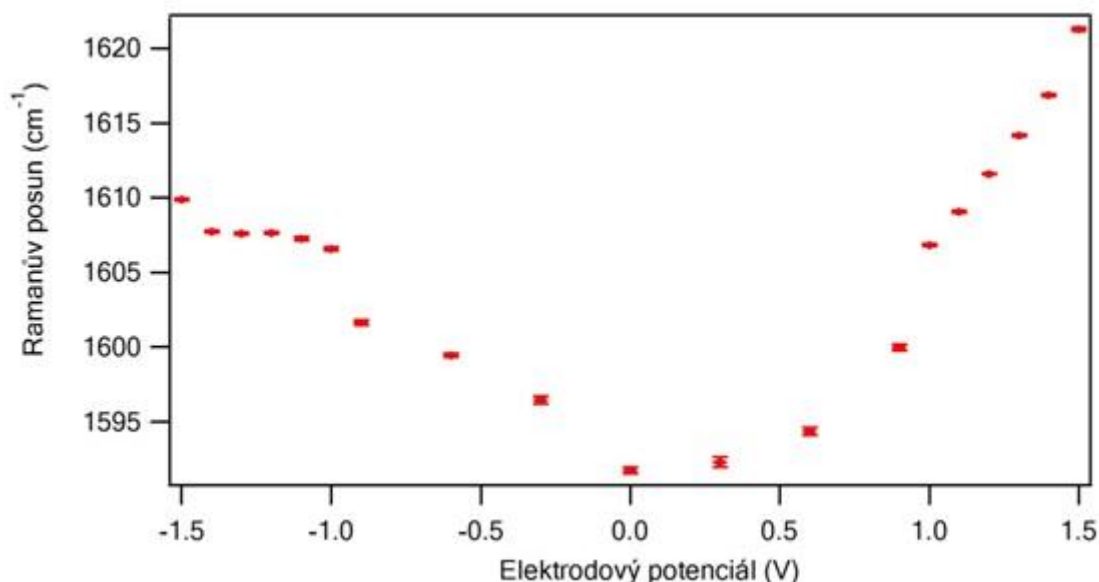


Obr.8.4.2-2: *In-situ* Ramanova spektroelektrochemická data pro mód G grafenového vzorku 1-LG+PAH+PAA v elektrodoém potenciálovém rozsahu vkládaných hodnot -1,5 V až 1,5 V (od spodu nahoru). Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,96 eV (633 nm). Elektrochemický potenciál mezi sousedními spektry byl měněn s krokem 0,3 V (pro potenciály jdoucí do -0,9 V a 0,9 V) a s krokem 0,1 V (od -0,9 V do -1,5 V a od 0,9 V do 1,5 V). Ramanova spektra jsou označena příslušnou hodnotou vloženého elektrodoého potenciálu. Tečkovaná čára zobrazuje experimentální body a plná čára jejich fity Voigtovou funkcí. Elektrodové potenciály byly vkládány proti referenční elektrodě Ag/Ag⁺.

Elektrochemické dopování grafenu způsobuje řadu změn v jeho Ramanově spektru. Jak již bylo dříve popsáno, dopování grafenu se odráží nejvíce ve změnách frekvence módu G[187,190], zatímco změny frekvence módu 2D jsou spojeny s mechanickým napětím v grafenu[120].

Na obr.8.4.2-2 je vidět spojitá změna ve frekvenci módu G, změna v pološířce (FWHM) módu G při nízkých hladinách dopování a velká změna v intenzitě módu G při vysokých hladinách dopování. Aby mohly být tyto změny analyzovány kvantitativně, každé Ramanovo spektrum bylo fitováno Voigtovou funkcí a parametry fitů byly analyzovány.

Obrázek 8.4.2-3 ukazuje závislost frekvence módu G na elektrodovém potenciálu. Z tohoto obrázku je jasně vidět, že elektrochemické dopování způsobuje výraznou frekvenční změnu módu G. Kvůli velké citlivosti frekvence módu G vůči míře dopování grafenu, byla právě frekvence módu G také využita jako účinný nástroj ke studiu dopování grafenu[187,190]. Frekvence módu G při vloženém elektrodovém potenciálu o hodnotě 1,5 V odpovídala 1622 cm^{-1} a při elektrodovém potenciálu o hodnotě -1,5 V odpovídala 1610 cm^{-1} . Tyto hodnoty frekvence módu G potvrzují silné dopování monovrstvy grafenu. Vezme-li se v úvahu, že frekvence módu G v nedopovaném neutrálním grafenu je asi 1582 cm^{-1} [215], pozorovaný frekvenční posun při elektrodovém potenciálu o hodnotě 1,5 V vůči nulové hladině dopování činí 40 cm^{-1} , což odpovídá extrémní koncentraci děr, asi 10^{14} cm^{-2} [114,216].



Obr.8.4.2-3: Závislost frekvenčního posunu módu G grafenového vzorku 1-LG+PAH+PAA na vkládaném elektrodovém potenciálu. Hodnoty jsou získány z fitů experimentálních dat Voigtovou funkcí. Elektrodové potenciály jsou vkládány proti referenční elektrodě Ag/Ag^+ .

Při hodnotě elektrodového potenciálu, který odpovídá bodu neutrality náboje, by neměl být grafen vůbec dopován, a proto by frekvence módu G měla být asi 1582 cm^{-1} [215]. Dříve bylo publikováno, že bod nábojové neutrality je dosažen při hodnotě elektrodového potenciálu kolem $0,1\text{ V}$ proti Ag/Ag^+ [187]. Při elektrodovém potenciálu o hodnotě 0 V , který je velice blízko bodu neutrality náboje, by se tedy dalo očekávat, že monovrstva grafenu nebude téměř dopovaná. Avšak v případě studovaného grafenového vzorku s polyelektrolyty je frekvence módu G posunutá k hodnotě 1590 cm^{-1} , což ukazuje, že grafen je dokonce i při 0 V dopován. Bylo by možné také uvažovat o určitém lokálním napětí, které mohlo vést ke změně frekvence módu G. Avšak to by způsobilo i velký frekvenční posun módu 2D a ten nebyl v této studii pozorován.

Dopování může být částečně vysvětleno interakcí grafenu se substrátem SiO_2/Si [214]. Jak již bylo zmíněno, substrát SiO_2/Si způsobuje kladné dopování grafenu[217]. Vzhledem tomu, že toto dopování je nehomogenní[217], není snadné je kompenzovat na větší ploše vložením nulového elektrodového potenciálu. Kompenzace náboje v určitém bodě by mohla způsobit zvýšené dopování jiných okolních bodů.

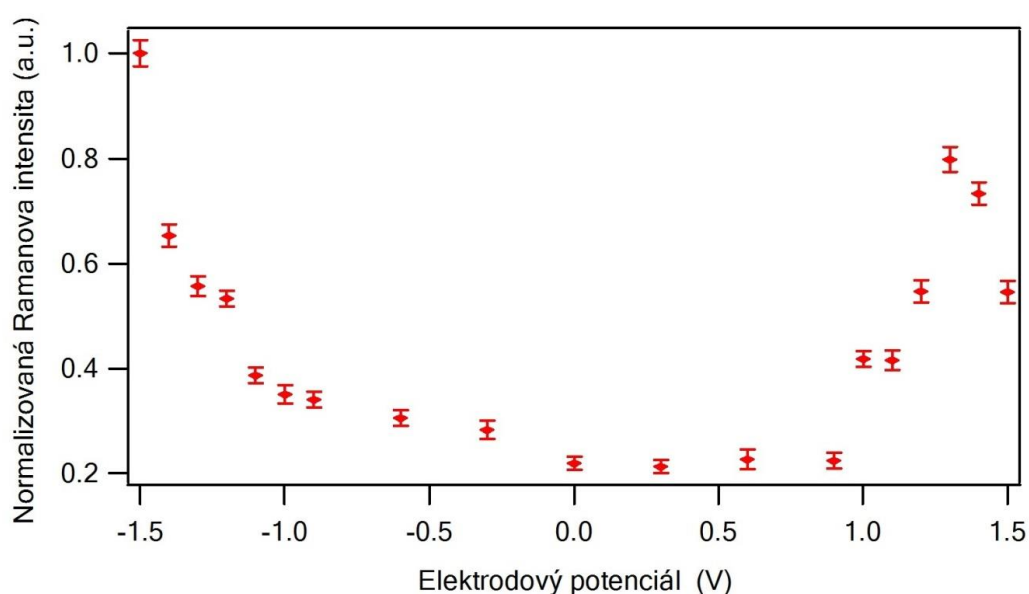
V této studii je monovrstva grafenu pokryta polyelektrolyty, což zabraňuje přímému kontaktu kapalného roztoku elektrolytu s povrchem grafenu. Jak již bylo uvedeno, vrstva polyelektrolytu také přispívá k celkovému dopování grafenu. Frekvenční posun módu G při nulovém vloženém elektrodovém potenciálu může být tedy způsoben i přítomností polyelektrolytu. Ze stejného důvodu interakce grafenu se substrátem a polyelektrolyty stírají nepatrné frekvenční změny při nízkých hladinách dopování. Existuje také další systém, který omezuje kontaktu grafenu s okolním prostředím, což je umístění grafenu mezi dvě další vrstvy grafenu[207], ale příprava tohoto systému ve srovnání s grafenovým vzorkem 1-LG+PAH+PAA použitým v této studii je mnohem obtížnější.

Studie grafenového vzorku 1-LG+PAH+PAA se zabývá dosažením vysokých hladin dopování v grafenu, při nichž je účinek okolního prostředí ve srovnání s efektem vytvářeným elektrodovým potenciálem jen zanedbatelný.

Změny ve frekvenci módu G, vzniklé vložením elektrodového potenciálu, byly studovány experimentálně i teoreticky a jsou popsány již v podkapitole 6.5.1.2. Výsledná závislost frekvence módu G na vkládaném náboji je kombinací změn tuhosti vazby C-C a Kohnovy anomálie. Z tohoto důvodu by měl být při kladném dopování grafenu pozorován posun módu G k vyšším frekvencím. Při záporném dopování grafenu by mělo docházet ke zvýšení frekvence módu G při nízkých hladinách dopování v důsledku jevu Kohnovy anomálie, zatímco při vysokých hladinách dopování by tento jev měl být vyrovnán změnou

v mezimřížkovém prostoru. Tento průběh změn frekvence módu G je v souladu i s předchozími studiemi[187,190] a také s experimentálními daty získanými při měření grafenového systému 1-LG+PAH+PAA. Jak je patrné z obr.8.4.2-3, při dopování záporným nábojem se zvyšuje hodnota frekvence módu G až do hodnoty elektrodového potenciálu -1,0 V a s dále se zvyšující hodnotou vkládaného záporného potenciálu hodnota frekvence módu G zůstává již konstantní.

Obrázek 8.4.2-4 ukazuje závislost intenzity módu G na vkládaném elektrodovém potenciálu. Intenzita módu G je téměř konstantní při malých hodnotách vkládaného elektrodového potenciálu, ale dramaticky se zvyšuje při aplikaci vyšších hodnot elektrodových potenciálů.



Obr.8.4.2-4: Závislost intenzity módu G grafenového vzorku 1-LG+PAH+PAA na vkládaném elektrodovém potenciálu. Hodnoty jsou získány z fitů experimentálních dat Voigtovou funkcí. Elektrodové potenciály jsou vkládány proti referenční elektrodě Ag/Ag⁺.

Při kladném dopování grafenu dosahuje intenzita módu G maxima asi při 1,3 V a pak znovu klesá. Při záporném dopování dochází pouze ke zvyšování intenzity módu G. Počáteční dramatické zvýšení intenzity módu G bylo vysvětleno vyrušením části interferujících přechodů[201,203]. Ramanův rozptyl v grafenu je rezonanční proces. Avšak při rezonančním procesu současně probíhá i mnoho neresonančních přechodů, které přispívají k výsledné Ramanově intenzitě a to včetně přechodů způsobujících jejich destruktivní interferenci, což se projevuje snížením Ramanovy intenzity módu G[203]. Bylo navrženo vysvětlení, že elektronové přechody v grafenu mohou být blokovány dopováním elektrony či

děrami[203]. Dopování grafenu obecně způsobuje posun Fermiho hladiny. Když Fermiho hladina dosáhne $\frac{1}{2}$ energie určitého elektronového přechodu, tento přechod není možný kvůli Pauliho blokaci. Jelikož je každý elektronový přechod, zahrnutý v Ramanově procesu, excitován určitou laserovou excitační energií, liší se pak takové přechody mírně odlišnou energií a tím může docházet k posunu Fermiho hladiny a k vyrušení pouze části interferujících elektronových procesů[201]. V takové situaci přechody neinterferují se zbylými dovolenými přechody a Ramanova intenzita módu G se zvýší. Jestli je Fermiho hladina posunuta dokonce k ještě vyšší energii, všechny přechody jsou blokovány a signál se znovu sníží. Poslední jev je předpovězen pro kladné i záporné dopování grafenu[203], avšak experimentální data v literatuře byla doposud dostupná pouze pro kladné dopování grafenu[187]. Oproti tomu, v této studii grafenového vzorku 1-LG+PAH+PAA bylo pozorováno a znázorněno na obrázcích 8.4.2-2 a 8.4.2-4, že k tomuto jevu dochází také při záporném dopování v případě, že je Fermiho hladina dostatečně posunuta.

Jak již bylo zmíněno, maximální intenzita módu G je dosažena, když Fermiho hladina je rovna $\frac{1}{2}$ laserové excitační energie. Proto může být hladina dopování grafenu kalibrována na základě hodnoty potenciálu, při které mód G dosahuje maximální intenzity při dané laserové excitační energii. Pro kladné dopování byla maximální intenzita módu G nalezena při elektrodovém potenciálu o hodnotě 1,3 V. Použitá laserová excitační energie měla hodnotu 1,96 eV, proto maximální intenzita módu G byla očekávána při posunu Fermiho hladiny asi o 1 eV[203]. Jinými slovy, aplikovaný elektrodový potenciál o hodnotě 1,3 V posunul Fermiho hladinu o 1 eV, což odpovídá míře dopování asi 10^{14} cm⁻²[189].

V případě dopování elektrony byla pozorována saturace intenzity módu G, nicméně intenzita módu G se začala zvyšovat kolem hodnoty elektrodového potenciálu -0,9 V, což je podobné jako u dopování děrami. Proto bylo očekáváno, že se Fermiho hladina bude posouvat s podobnou účinností při kladném i záporném dopování, tedy nejméně v tomto rozsahu elektrodových potenciálů.

Důvod pro pozorovanou asymetrii ve vývoji intenzity módu G při kladném a záporném dopování grafenu není ještě stále jasný. Možné vysvětlení je, že účinnost dopování klesá při vyšších hodnotách vkládaných záporných elektrodových potenciálů, a proto je obtížné dosáhnout dostatečné hladiny dopování. Současně bylo také navrženo, že pro silně dopovaný grafen je závislost koncentrace nosičů náboje na napětí hradlové elektrody při dopování děrami strmější než při dopování elektrony[218]. Z tohoto důvodu by mohly velké hodnoty vkládaných záporných elektrodových potenciálů dopovat grafen méně účinně než velké hodnoty kladných elektrodových potenciálů.

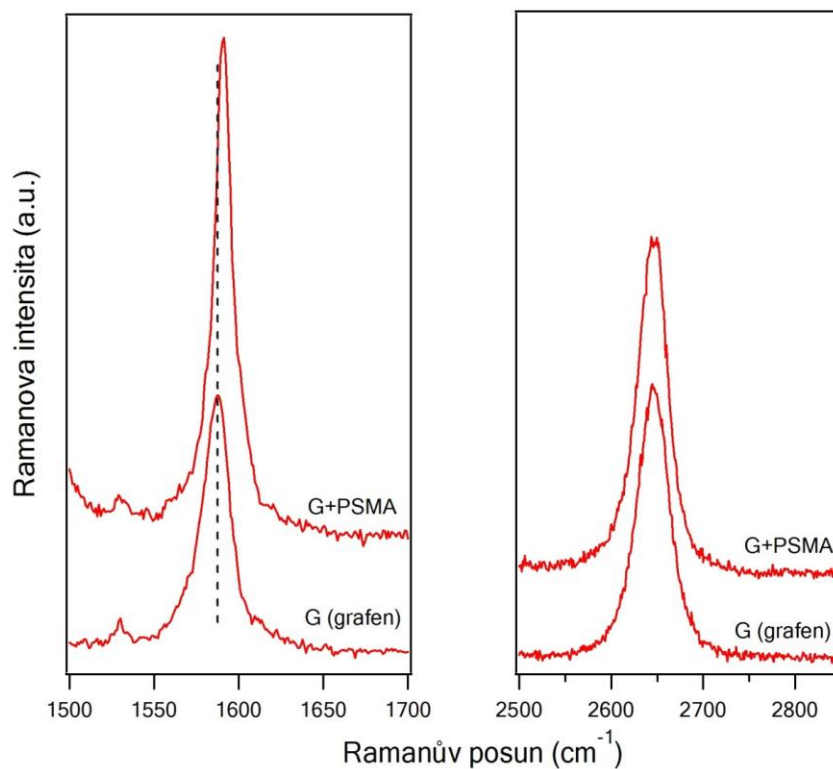
Nicméně v této studii bylo poprvé experimentálně dosaženo značného pokroku při záporném dopování grafenu, což umožnilo pozorování zvýšení intenzity módu G při velkých hodnotách záporných elektrodových potenciálů.

8.4.3 Studium grafenového vzorku 1-LG+PSMA s využitím metod Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie

Další studovaný grafenový vzorek pokrytý polyelektrolytem PSMA byl označen 1-LG+PSMA. V této podkapitole je ukázáno, že při správně zvoleném typu polyelektrolytu, který vytváří ochrannou vrstvu monovrstvy grafenu, může být s jedinou vrstvou polyelektrolytu dosaženo stejných výsledků jako se systémem 1-LG+PAH+PAA.

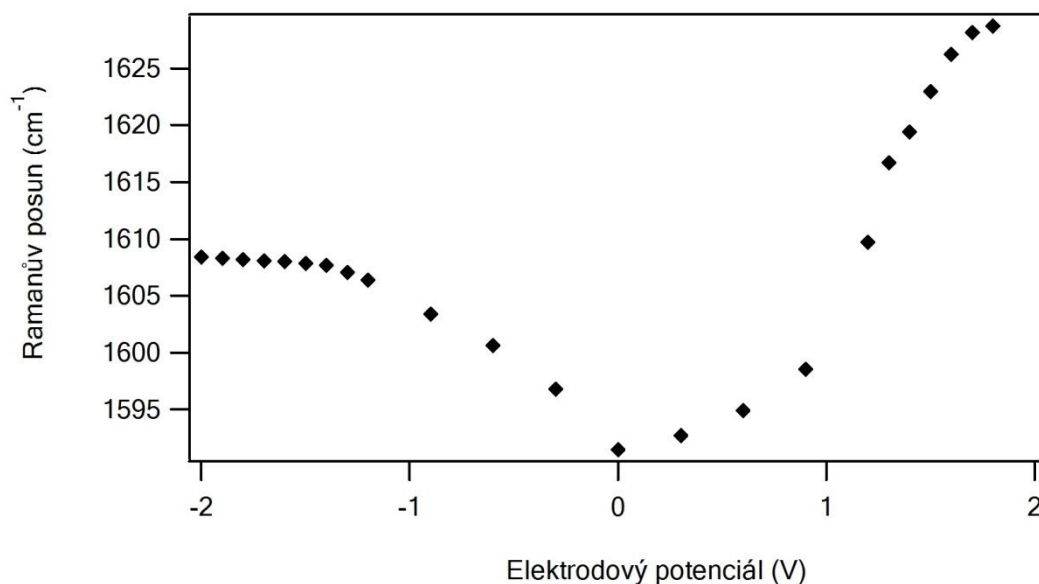
Na obr.8.4.3-1 jsou porovnána Ramanova spektra monovrstvy grafenu a grafenu s vrstvou PSMA. V Ramanově spektru monovrstvy grafenu má mód G hodnotu frekvence 1587 cm^{-1} a mód 2D 2645 cm^{-1} . Poté, co byl grafen pokryt vrstvou polyelektrolytu PSMA, se hodnota frekvence módu G mírně posunula k 1591 cm^{-1} , což ukazuje na přenos náboje mezi 1-LG a PSMA. Je nutné poznamenat, že frekvence 2D módu se nezměnila jednoznačně.

Také zde dochází i ke změně relativní intenzity u módů G a 2D pro monovrstvu grafenu a grafen pokrytý PSMA, což může být vysvětleno chemickým dopováním grafenu prostřednictvím PSMA. Změna poměru intenzit módů G/2D může být odůvodněna zúžením pološířky módu G a snížením intenzity módu 2D[187,190].



Obr.8.4.3-1: Detaily Ramanových spekter grafenových vzorků na substrátu SiO₂/Si, znázorňující posun frekvence módů G a 2D grafenu před pokrytím grafenu vrstvou polyelektrolytu (G) a po něm (G+PSMA). Vzorek byl excitován laserovou energií o hodnotě 1,96 eV (633 nm).

Stejně jako v případě studie grafenového systému 1-LG+PAH+PAA, i v případě studie 1-LG+PSMA, došlo v rámci elektrochemického dopování ke změně hodnoty frekvence módu G, jak je vidět na obrázku 8.4.3-2. Elektroodový potenciál byl aplikován ve větším rozsahu a to od -2,0 V až do 1,8 V oproti předchozí studii. Díky většímu elektrochemickému oknu polyelektrolytu PSMA byla ochráněna monovrstva grafenu i při velmi vysokých hodnotách vkládaných elektroodových potenciálů.



Obr.8.4.3-2: Závislost frekvenčního posunu módu G grafenového vzorku 1-LG+PSMA na vkládaném elektroodovém potenciálu. Hodnoty jsou získány z fitů experimentálních dat Voigtovou funkcí. Elektroodové potenciály jsou vkládány proti referenční elektroodě Ag/Ag⁺.

Z obr.8.4.3-2 lze vidět, že při kladném dopování grafenu dochází k maximálnímu posunu frekvence módu G k hodnotě 1628 cm⁻¹ při 1,8 V ve srovnání s 1591 cm⁻¹ při 0 V. Pro záporné dopování dosahuje maximální frekvence módu G hodnoty 1608 cm⁻¹ při -2,0 V.

Z předpokladu, že je frekvence módu G v nedopovaném grafenu 1582 cm⁻¹, může být odvozeno, že maximální frekvenční posun módu G je kolem 46 cm⁻¹ během kladného dopování grafenu, což odpovídá hladině dopování kolem 10¹⁴ nosičů náboje/cm² stejně jako v případě grafenového systému 1-LG+PAH+PAA. V případě dopování elektrony je frekvenční posun módu G saturován asi při 1608 cm⁻¹. Pozorovaný frekvenční posun saturace je v souladu s předchozími teoretickými výpočty. Kvůli tomuto jevu je ale obtížné vyhodnotit posun Fermiho hladiny pro velké hladiny dopování postupem založeným pouze na frekvenci módu G. Nicméně, podle sklonu závislosti frekvence módu G na elektroodovém potenciálu mezi 0 V a -1,0 V lze předpokládat, že účinnost dopování elektrony je podobná účinnosti dopování děrami. Z toho lze vyvodit, že by mohlo být dosaženo stejné hladiny dopování pro dopování elektrony jako pro dopování děrami (kolem 10¹⁴ nosičů náboje/cm²).

Je nutno poznamenat, že měření grafenu bez ochranné vrstvy v kapalném elektrolytu je obtížné, protože často dochází k poškození grafenové vrstvy během vkládání elektroodových potenciálů. Proto je použití vrstvy vhodného polyelektrolytu základem pro uskutečnění takovýchto experimentů.

8.4.4 Shrnutí podkapitoly 8.4

Ve studiích grafenových systémů s polyelektrolyty (1-LG+PAH+PAA a 1-LG+PSMA) bylo dosaženo extrémní hladiny dopování grafenu při kladných i záporných hodnotách vkládaných elektrodoých potenciálů.

Výsledky mohly být získány díky novému elektrochemickému uspořádání, které zahrnuje kapalný elektrolyt a ochranou vrstvu polyelektrolytu na povrchu monovrstvy grafenu. Extrémní dopování grafenu bylo zjištěno z frekvenčního posunu módu G. Také bylo ukázáno, že intenzita módu G se zvyšuje pro vysoké kladné i záporné hodnoty vkládaných elektrodoých potenciálů.

8.5 Vliv substrátu na dopování monovrstvy grafenu

Vzhledem k tomu, že na dopování grafenu má vliv okolní prostředí, ve kterém se grafen nachází, je žádoucí proměřit grafenovou membránu, která není v kontaktu se substrátem. Právě interakce grafenu s prostředím vedou k jeho dopování a tím i ke změně jeho vlastností. Bylo ukázáno, že grafenová membrána vykazuje pozoruhodnější vlastnosti než grafen, který leží na substrátu. Například tepelná vodivost grafenové membrány je přibližně 5000 W/mK při pokojové teplotě[219], hustoty nosičů náboje mají hodnoty pod $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ [220] při pozoruhodně vysoké pohyblivosti nosičů náboje o hodnotě 200 000 cm^2/Vs [221].

Grafen přenesený na substrát SiO_2/Si je od substrátu kladně dopován[222]. Tato skutečnost komplikuje studie účinků vnějšího náboje na elektronovou strukturu grafenu. Odstranění účinků substrátu inertními materiály je jistým zlepšením[207], nicméně odstranění substrátu je nejlepším řešením.

V této studii byla připravena membrána monovrstvy grafenu tak, že grafenová monovrstva byla přenesena na substrát SiO_2/Si s vyhloubenými paralelními rýhami. Úspěšně byla měřena *in-situ* Ramanova spektroeletrochemická data na grafenové membráně a na grafenu ležícím na substrátu. Analýzou módu G bylo porovnáno dopování grafenu ležícího na substrátu a dopování membrány grafenové monovrstvy během elektrochemického dopování.

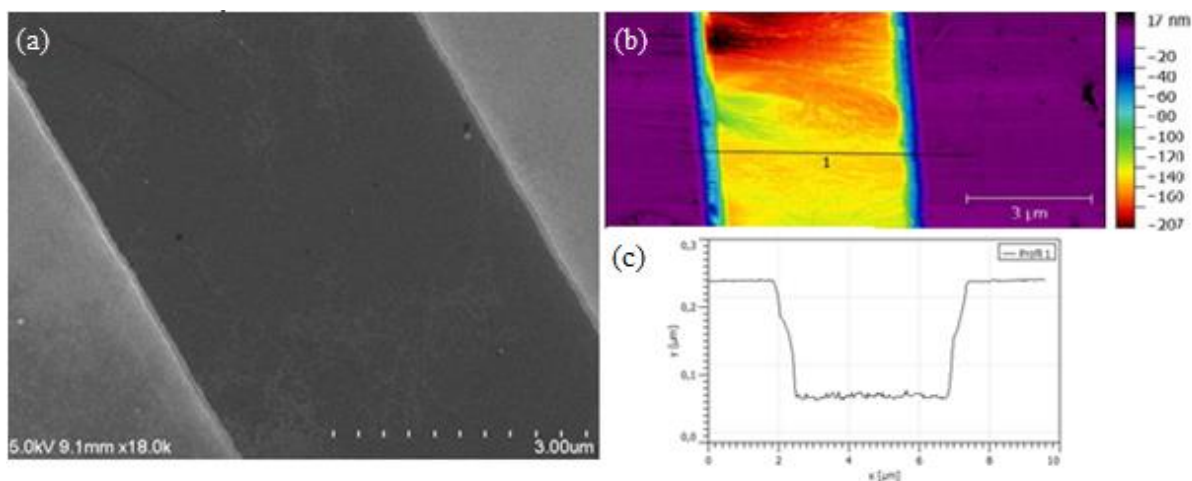
Grafenové vzorky byly charakterizovány Ramanovou spektroskopií, *in-situ* Ramanovou spektroeletrochemií, skenovací elektronovou mikroskopií a mikroskopií atomárních sil. Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,96 eV.

8.5.1 Charakterizace grafenové membrány pomocí metod SEM a AFM

Jak již bylo uvedeno, substrát SiO_2/Si kladně dopuje monovrstvu grafenu, která je na něj přenesena. Toto dopování má za následek změnu elektronové struktury grafenu a s ní spojenou změnu jeho elektrických vlastností. Z tohoto důvodu bylo důležité připravit grafenovou membránu, jejíž vlastnosti nejsou ovlivněny substrátem. Grafenová membrána byla připravena přenesením monovrstvy grafenu na rýhovaný substrát SiO_2/Si .

Obrázek 8.5.1-1 ukazuje obrázky membrány monovrstvy grafenu po vyžhání pořízené SEM a AFM. Grafenová membrána je v obrázcích SEM průsvitná, avšak na témže obrázku jsou také jasně vidět světlé řetízky, které mohou odpovídat zbytkům nitrocelulosy a nebo

vráskám vzniklých na grafenu. Povrchová morfologie grafenu byla studována pomocí AFM. Na obr.8.5.1-1b je znázorněn výškový profil membrány monovrstvy grafenu a na obr.8.5.1-1c je výškový průřez, který odpovídá místu označenému černou linkou zakreslenou na obr.8.5.1-1b. Obrázky z AFM ukazují, že grafen visí uvnitř rýhy v hloubce asi 200 nm. Hrboletý povrch může být přiřazen vráskám na grafenu, které jsou na grafenových membránách často pozorovány[223].



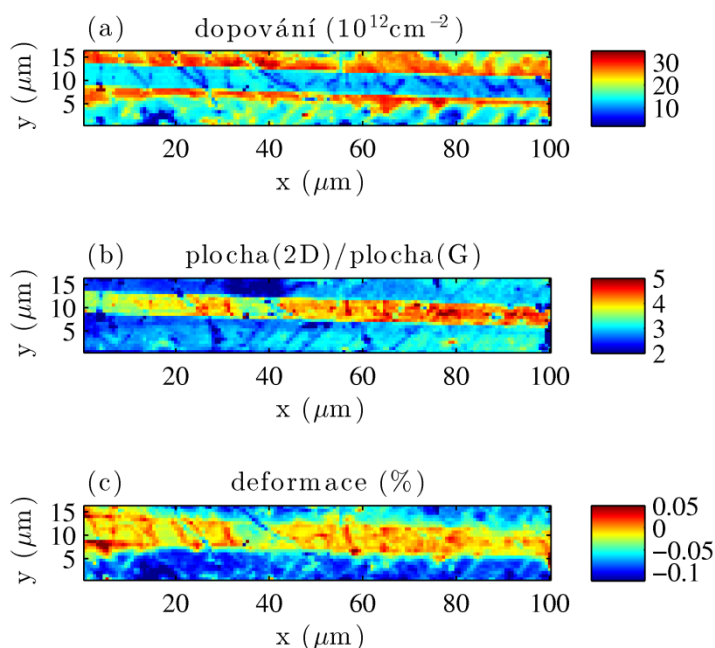
Obr.8.5.1-1: (a) Rýha na substrátu SiO₂/Si vyplněná grafenovou membránou zobrazenou SEM, (b) obrázky výškového profilu grafenové membrány pořízené AFM a (c) průřez podél černé linky vyznačené v (b).

8.5.2 Účinek chemického dopování na monovrstvu grafenu

Grafenová membrána a také grafen ležící na substrátu byly charakterizovány Ramanovou spektroskopií s excitační energií laseru o hodnotě 1,96 eV a s výkonem laseru o hodnotě 1 mW. Vyhodnocením Ramanovy mapy (100 x 16 μm) byly zdokumentovány výrazné rozdíly mezi membránou monovrstvy grafenu a částí monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si.

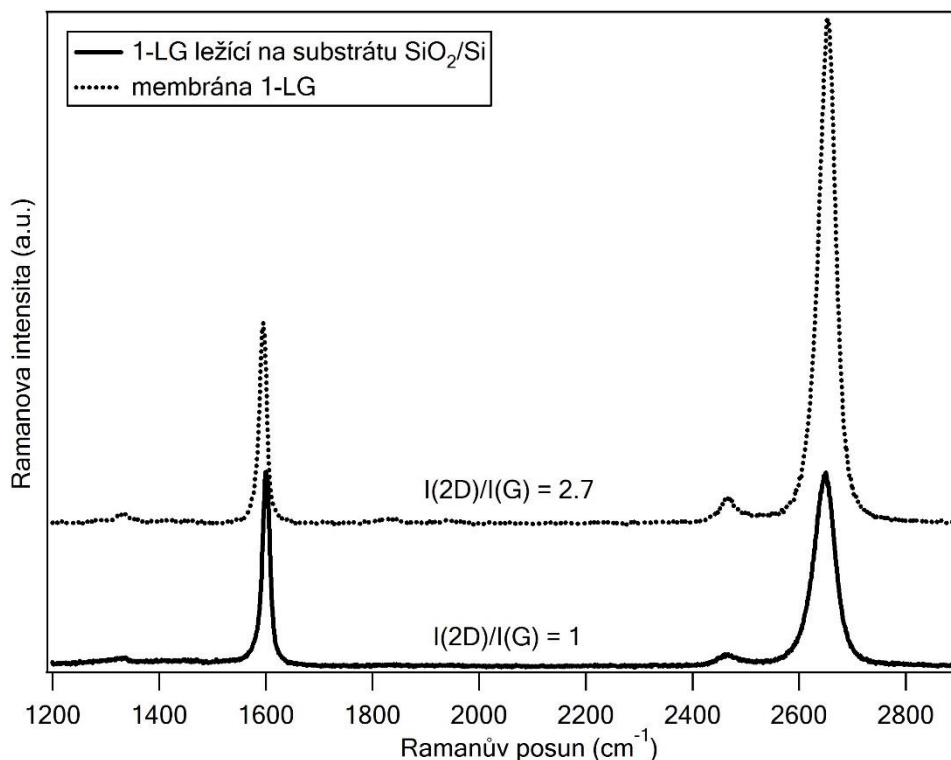
Na obr.8.5.1 je uvedena Ramanova mapa (a) chemického dopování, (b) poměru ploch módů 2D/G a (c) mechanické deformace. Chemickým dopováním grafenu dochází ke změně intenzity (plochy) Ramanových píků. Z poměru ploch módů 2D/G je vidět, že grafen ležící na substrátu SiO₂/Si má výsledný poměr ploch nižší než je poměr ploch na grafenové membráně (obr.8.5.1b). Z obr.8.5.1a je zřejmé, že dopování grafenu je nižší na grafenové membráně než

na monovrstvě grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si, stejně jako deformace, která je vyhodnocena na obr.8.5.1c.



Obr.8.5.2-1: Ramanova mapa grafenové membrány visící v rýze vyhloubené na substrátu SiO₂/Si v porovnání s okolním grafenem ležícím na substrátu SiO₂/Si, znázorňuje (a) chemické dopování grafenu, (b) poměr plochy (intenzity) módů 2D a G a (c) mechanickou deformaci grafenu. Ramanova spektra byla měřena při excitační energii laseru o hodnotě 1,96 eV.

Obrázek 8.5.2-2 ukazuje Ramanovo spektrum membrány monovrstvy grafenu a grafenu ležícího na substrátu SiO₂/Si měřené laserem o excitační energii 1,96 eV. Typické Ramanovy módy v membráně monovrstvy grafenu byly nalezeny při 1585 cm⁻¹ (mód G) a při 2635 cm⁻¹ (mód 2D). Mód G grafenu ležícího na substrátu byl oproti tomu posunut k vyšším frekvencím o 6 cm⁻¹, zatímco frekvence módu 2D zůstala nezměněna. Pozorovaný frekvenční posun módu G je v souladu s dříve publikovanými experimentálními daty a odpovídá dopování grafenu nabitými částicemi přítomnými na substrátu SiO₂/Si[224]. Již bylo ukázáno, že intenzita módu 2D se snižuje s dopováním vzorků[225]. Tento jev vychází z příspěvku elektron - elektronového rozptylu, který se zvyšuje se zvyšující se koncentrací nabitých nosičů náboje[226]. Intenzita módu 2D membrány monovrstvy grafenu je téměř třikrát vyšší než intenzita módu 2D grafenu ležícího na substrátu. Tím je dopování grafenu ležícího na substrátu potvrzeno (stejně jako na obr.8.5.2-1b).



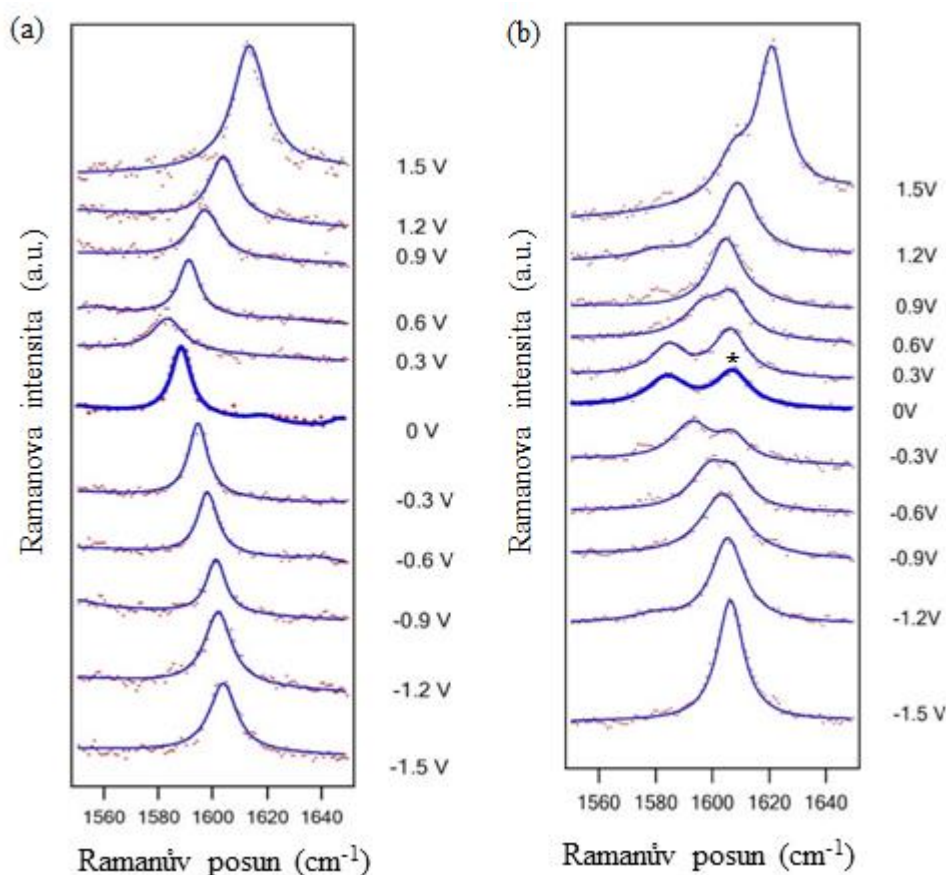
Obr.8.5.2-2: Ramanova spektra membrány monovrstvy grafenu (1-LG) nad rýhami vyhloubenými na substrátu SiO₂/Si (tečkovaná linka) a grafenu ležícího na substrátu SiO₂/Si (plná linka). Excitační energie použitého laseru byla 1,96 eV.

8.5.3 Účinek elektrochemického dopování na monovrstvu grafenu

Z uvedených výsledků vycházejících z Ramanovy mapy monovrstvy grafenu měřené při pokojové teplotě bylo zjištěno, že substrát SiO₂/Si výrazně ovlivňuje vlastnosti grafenu. V této podkapitole bude detailně popsán vliv elektrochemického dopování na membránu monovrstvy grafenu ve srovnání s grafenem ležícím na substrátu SiO₂/Si.

Obrázek 8.5.3-1 ukazuje výsledky *in-situ* Ramanova spektroelektrochemického měření membrány monovrstvy grafenu a monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si se zaměřením na vývoj módu G v průběhu elektrochemického dopování. Elektrodový potenciál byl vkládán v rozsahu hodnot -1,5 V a 1,5 V. Chování módu G monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si během dopování je v souladu s dříve publikovanými daty[191] a je detailně vysvětleno v podkapitole 6.6.1. Maximum módu G se posouvá k vyšším frekvencím se zvyšující se hodnotou kladného i záporného elektrodového potenciálu. Jak již bylo dříve

uvedeno, tento frekvenční posun vychází z renormalizace fononové energie[189] a ze změny tuhosti vazby C-C[227]. Na obr.8.5.3-2a je ukázána závislost posunu frekvence módu G na vkládaném elektrodovém potenciálu. Frekvence módu G monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si při 0 V je 1588 cm⁻¹. Při elektrodovém potenciálu 0,3 V je frekvence módu G mírně posunuta k 1585 cm⁻¹, dále následuje monotónní zvyšování frekvence módu G se zvyšující se hodnotou vkládaného elektrodového potenciálu. Při nejvyšší kladné hodnotě vloženého elektrodového potenciálu (1,5 V) je tak frekvence módu G monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si zvýšena o 28 cm⁻¹ a podobně je zvýšena o 18 cm⁻¹ při nejvyšší záporné hodnotě vkládaného elektrodového potenciálu (-1,5 V).

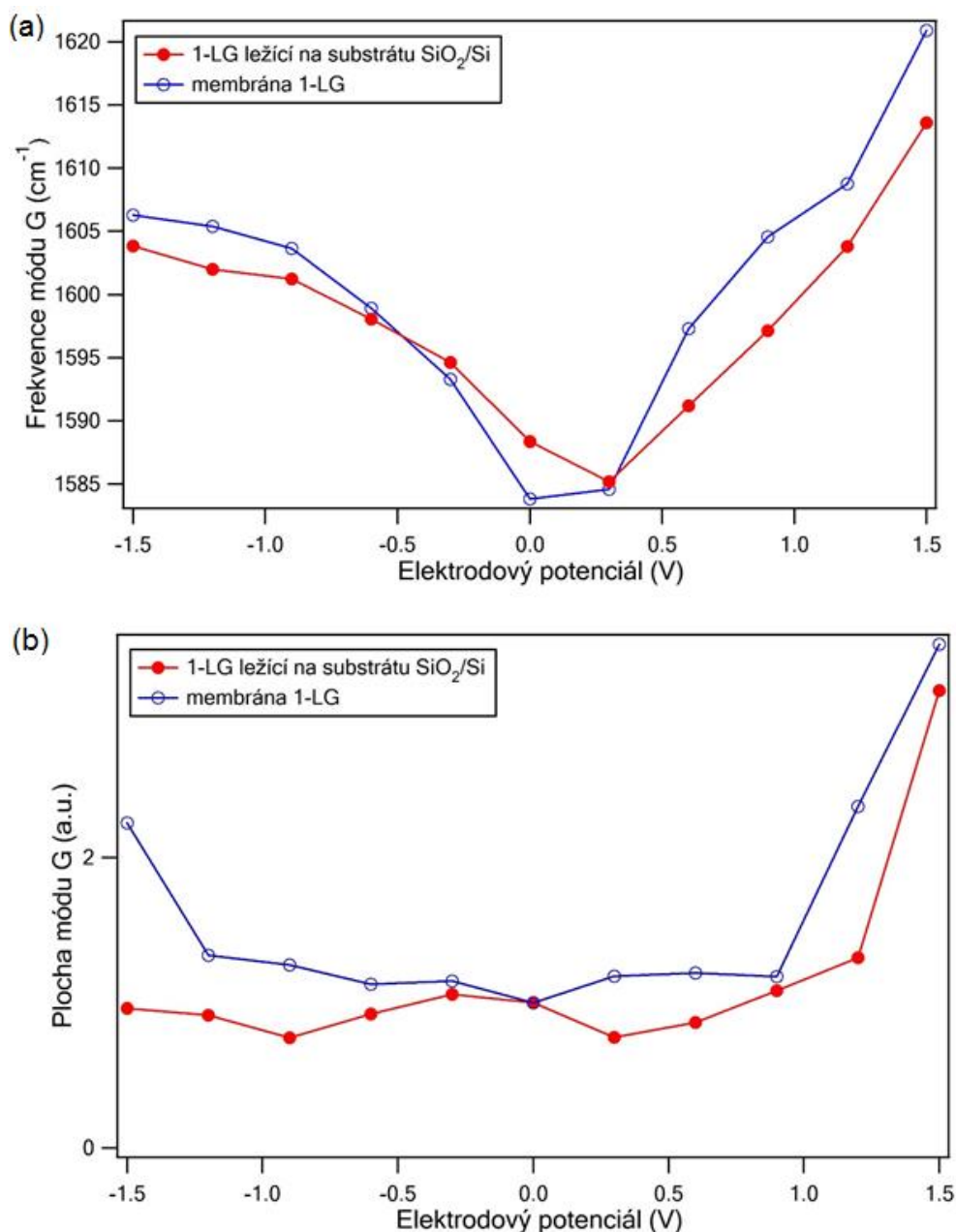


Obr.8.5.3-1: *In-situ* Ramanova spektroelektrochemická data (a) monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si a (b) membrány monovrstvy grafenu měřené v rozsahu hodnot vkládaných elektrodových potenciálů od -1,5 V do 1,5 V. Spektra byla excitována laserem o energii 1,96 eV. Tučná čára odpovídá Ramanově spektru měřenému při elektrodovém potenciálu o hodnotě 0 V. Tečkovaná čára zastupuje experimentální body a plná čára jejich fity Lorentzovými funkcemi. Pík při 1607 cm⁻¹ v Ramanově spektru grafenové membrány pochází od elektrolytu a je označen hvězdičkou.

Frekvence módu G membrány monovrstvy grafenu (obr.8.5.3-2b) má během elektrochemického dopování podobný vývoj jako mód G grafenu, ležícího na substrátu SiO₂/Si. Avšak při elektrodovém potenciálu 0 V je frekvence módu G membrány monovrstvy grafenu rovna hodnotě 1583 cm⁻¹. Toto potvrzuje předpoklad, že membrána monovrstvy grafenu není ovlivněna substrátem. Oproti monovrstvě grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si, vykazuje mód G membrány monovrstvy grafenu větší posun k vyšším hodnotám frekvence při nejvyšších kladných i záporných hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů. Frekvence módu G membrány monovrstvy grafenu je zvýšena o 38 cm⁻¹ při 1,5 V a o 23 cm⁻¹ při -1,5 V vůči výchozí hodnotě při 0 V. Při elektrodovém potenciálu 1,5 V a -1,5 V byla frekvence módu G zvýšena o 10 cm⁻¹ a 5 cm⁻¹ více v porovnání s frekvenčním posunem módu G grafenu ležícího na substrátu SiO₂/Si.

Pro výpočet koncentrace nosičů náboje byla užita rovnice publikovaná v Lazzeriho studii[189] (obr.6.6.1-1). Maximální frekvenční posun módu G pro monovrstvu grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si odpovídá koncentraci děr přibližně 4 x 10¹³/cm² a pro membránu monovrstvy grafenu 7 x 10¹³ děr/cm². Z těchto hodnot koncentrace děr je vidět, že membrána monovrstvy grafenu byla dopována v průběhu elektrochemického experimentu účinněji než monovrstva grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si.

Další odlišností v chování módu G mezi monovrstvou grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si a membránou monovrstvy grafenu během elektrochemického dopování je změna jeho intenzity. Již bylo uvedeno v podkapitole 6.6.1, že při vysokých hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů dochází ke zvýšení intenzity módu G monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si. Tento jev byl vysvětlen kvantovou interferencí v grafenu[228]. Stejně zvýšení intenzity módu G bylo také očekáváno pro záporné hodnoty vkládaných elektrodových potenciálů během elektrochemického dopování grafenu. Avšak v případě záporných hodnot elektrodových potenciálů může být náboj zavedený během katodického dopování částečně vykompensován substrátem. Proto může být zvýšení intenzity módu G při záporných hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů pozorováno jen při extrémně vysokých hodnotách těchto potenciálů. Vložení vysokých hodnot záporných elektrodových potenciálů může nenávratně poškodit grafen, a proto může být aplikováno jen na grafen s ochrannou vrstvou, například grafen s vrstvami polyelektrolytů popsany v kapitole 8.4. Oproti monovrstvě grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si je zvýšení intenzity módu G u membrány monovrstvy grafenu pozorováno při kladných i záporných hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů.



Obr.8.5.3-2: Závislost (a) frekvenčního posunu módu G a (b) posunu plochy (intenzity) módu G na vkládaném elektrodotovém potenciálu. Závislosti označené prázdným kruhem odpovídají membráně monovrstvy grafenu a závislosti označené plným kruhem odpovídají monovrstvě grafenu ležící na substrátu SiO_2/Si . Jednotlivé plochy módu G jsou normalizovány k ploše módu G při 0 V.

Obrázek 8.5.3-2b ukazuje detailní vývoj plochy (intenzity) módu G monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO_2/Si a membrány monovrstvy grafenu při postupně se zvyšujících hodnotách vkládaných elektrodotových potenciálů. Data v obr.8.5.3-2b ukazují, že plocha módu G monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO_2/Si se zvětšila čtyřikrát při

hodnotě elektrodového potenciálu 1,5 V ve srovnání s plochou tohoto módu při 0,3 V. Během záporného elektrochemického dopování se plocha módu G monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si téměř nezměnila. Plocha módu G membrány monovrstvy grafenu se zvětšila přibližně čtyřikrát při elektrodovém potenciálu 1,5 V a téměř dvakrát při záporném elektrodovém potenciálu -1,5 V ve srovnání s plochou módu G při 0 V.

8.5.3 Shrnutí podkapitoly 8.5

V této studii byl ukázán jednoznačný vliv substrátu SiO₂/Si na vývoj módu G grafenu během elektrochemického dopování. Bylo zjištěno, že membrána monovrstvy grafenu může být nabita k vyšším hladinám dopování ve srovnání s monovrstvou grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si. Tento jev se odráží v anomálním zvýšení intenzity módu G nejen při kladném, ale i při záporném dopování a ve větším frekvenčním posunu módu G v případě membrány monovrstvy grafenu.

9 Závěr

Tato disertační práce se zabývala studiem uhlíkových nanotrubiček a monovrstvy grafenu s využitím metod Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie. Dalšími metodami využitými v této práci byly skenovací elektronová mikroskopie, optická mikroskopie, mikroskopie atomárních sil, termogravimetrie a metody pro měření magnetických vlastností vzorků.

V první sekci experimentální části disertační práce byla řešena problematika čištění uhlíkových nanotrubiček, a to z hlediska odstraňování kovových nanočástic zakotvených ve struktuře uhlíkových nanotrubiček, ale také z hlediska čištění vzorků uhlíkových nanotrubiček kontaminovaných nanotrubičkami s odlišným počtem stěn. Pro odstranění kovových nanočástic ze vzorků jednotěnných uhlíkových nanotrubiček (SWCNT_HiPco a SWCNT_LA) byla úspěšně využita metoda magnetické filtrace. Tato metoda je založena na magnetickém přitahování kovových nanočástic a magnetických kuliček. Vzorky uhlíkových nanotrubiček byly dispergovány ve třech různých rozpouštědlech (MP, CP, DS) a magneticky filtrovány s různým počtem opakování. Takto připravené vzorky byly studovány metodami HRSEM, termogravimetrií, Ramanovou spektroskopií a SQUID. Bylo ukázáno, že metoda magnetické filtrace je účinná a nedestruktivní metoda, jejíž výhodou je snadnost a rychlost samotného filtračního procesu a také možnost čištění uhlíkových nanotrubiček ve velkém množství.

Při studiu odstraňování SWCNT ze směsi SWCNT-DWCNT byla nejprve vyvinuta kvantitativní metoda, která sloužila k vyhodnocení jejich relativního množství ve směsi. Tato kvantitativní metoda vycházela z měření Ramanových spekter směsí SWCNT-DWCNT, připravených v jejich různých hmotnostních poměrech. Tato studie byla založena na vyhodnocení módu 2D, u kterého docházelo při vkládání vysokých hodnot elektrodových potenciálů k rozštěpení na dvě komponenty. Z experimentálního poměru těchto dvou komponent, z nichž ta nízkofrekvenční odpovídala vnitřním nanotrubičkám DWCNT a vysokofrekvenční vnějším nanotrubičkám DWCNT spolu se SWCNT, byla sestrojena kalibrační křivka, která sloužila k vyhodnocení množství SWCNT v původní směsi. Zjištěné procentuální množství SWCNT bylo v dobré shodě s hodnotou udanou výrobcem standardního vzorku.

Popsaná kvantitativní metoda byla dále aplikována ve studii, v níž se zjišťoval vliv působení par lithia na tenké SWCNT. Vzorek DWCNT, který byl znečištěn SWCNT byl

ošetřen parami lithia. V dalším kroku byl tento vzorek vyžihán ve vodíkové a argonové atmosféře za vysoké teploty za účelem odstranění defektů vzniklých ve struktuře nanotrubiček v průběhu reakce s parami lithia. Vzorek byl v jednotlivých krocích studován Ramanovou spektroskopií a *in-situ* Ramanovou spektroelektrochemií. Studie byla zaměřena na analýzu skupiny pásů RBM, ve kterém přítomnost či nepřítomnost určitých pásů RBM sloužila k ověření úspěšného odstranění tenkých SWCNT ze vzorku DWCNT. Pomocí kvantitativní metody bylo vyhodnoceno množství SWCNT odstraněných z původního směsného vzorku.

Další sekce experimentální části disertační práce se zabývala spektroelektrochemickými měřeními monovrstvy grafenu. V této studii byly na monovrstvu grafenu nanoseny polyelektrolyty, které sloužily jako ochranná vrstva grafenu a zabraňovaly jeho destrukci v průběhu vkládání elektrodových potenciálů. Vzhledem k tomu, že díky takto připravenému vzorku na něj mohly být vloženy vysoké hodnoty elektrodových potenciálů, bylo dosaženo vysoké hladiny dopování grafenu jak při kladných, tak i při záporných hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů. V této studii také bylo poprvé experimentálně ukázáno, že intenzita módu G se extrémně zvyšuje nejen při kladných hodnotách dopování, ale i při záporných hodnotách dopování, což je způsobeno vyrušením části interferujících elektronových přechodů. Dále bylo jednoznačně prokázáno, že na anomální zvýšení intenzity módu G má také vliv substrát, na kterém monovrstva grafenu leží. Porovnáním *in-situ* Ramanových spektroelektrochemických dat membrány grafenové monovrstvy a monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si bylo ukázáno anomální zvýšení intenzity módu G při vysokých hodnotách kladných i záporných elektrodových potenciálů pro grafenovou membránu. Zato v případě monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si došlo ke zvýšení intenzity módu G jen při vysoké hodnotě kladného elektrodového potenciálu. Také bylo dokázáno, že elektrochemické dopování je účinnější v případě monovrstvy grafenové membrány.

Výsledky uvedené v disertační práci dokazují, že metody Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie jsou zásadní pro detailní charakterizaci uhlíkových nanostruktur.

Lze shrnout, že cíle této disertační práce byly splněny. Výsledky této disertační práce byly publikovány v 7 člancích v mezinárodních impaktovaných časopisech a v rámci 11 konferenčních příspěvků.

10 Summary

The thesis is focused on studies of carbon nanotubes and single-layer graphene by Raman spectroscopy and *in-situ* Raman spectroelectrochemistry. The obtained Raman results are supported by results acquired by scanning electron microscopy, optical microscopy, atomic force microscopy, thermogravimetry and methods for the determination of magnetic properties.

The first experimental part of the thesis deals with the purification of carbon nanotubes. Carbon nanotubes are usually contaminated with metal nanoparticles that are anchored in their structure or with carbon nanotubes with different number of walls. For the removal of metal nanoparticles from single-walled carbon nanotube samples (SWCNT_HiPco and SWCNT_LA) a magnetic filtration method was used. This method is based on a magnetic attraction between the metal nanoparticles and the metal balls. Samples of carbon nanotubes were dispersed in three various solvents (MP, CP, DS) and magnetically filtered with different number of filtration steps. The as-prepared samples were probed by HRSEM, thermogravimetry, Raman spectroscopy and SQUID. It was shown in this work that magnetic filtration is an efficient and non-destructive method. Its advantages are ease of use, rate of filtration process and ability to purify large amount of material.

In the case of single-walled carbon nanotubes removal from a mixture of SWCNT-DWCNT, a quantitative method for the determination of the relative amount of SWCNT in the mixture was described for the first time. This method is based on the measurements of Raman spectra of SWCNT-DWCNT mixture with different ratios of DWCNT to SWCNT. The work was focused on evaluation of the 2D mode which is split into two components at higher positive potentials. The two components of the 2D mode in the Raman spectra were assigned to the signals from inner tubes of DWCNT and outer tubes of DWCNT together with SWCNT. From the experimental ratio of the two components of the 2D mode, a calibration curve was constructed and used to evaluate the amount of SWCNT in the original sample. The calculated amount of SWCNT in DWCNT was in a good match to producer data.

The quantitative method was then used in the following study, where the influence of lithium vapor to thin SWCNT was investigated. DWCNT sample which was contaminated by SWCNT was chemically treated by lithium vapor. The sample was subsequently annealed in H₂ and Ar atmosphere at high temperature in order to remove defects that appeared in the structure of the CNT after chemical treatment. The DWCNT sample was studied in individual

steps of chemical process by Raman spectroscopy and *in-situ* Raman spectroelectrochemistry with the focus on the RBM band. The presence or absence of the RBM peak in Raman spectrum served for a verification of successful removal of thin SWCNT in DWCNT sample. Using the quantitative method it was possible to evaluate the removed amount of SWCNT from the SWCNT-DWCNT mixture.

The second experimental part of the thesis is focused on spectroelectrochemical measurement of the single-layer graphene. In this study, the single-layer graphene was covered by polyelectrolyte layers. These polyelectrolyte layers served as protective layers of graphene to prevent from any damage of graphene during electrochemical experiment. Due to this graphene-polyelectrolyte system, high electrode potentials could have been applied on graphene sample, which enabled to achieve strong doping level in graphene at both positive and negative electrode potentials. In this study the G mode intensity was dramatically increased for both high positive and negative electrode potentials. The increase of the G mode intensity at high negative electrode potentials was experimentally observed for the first time. This effect is assigned to quantum interference between different Raman pathways in graphene. The results were compared to *in-situ* Raman spectroelectrochemical measurements of a graphene membrane and graphene on a SiO₂/Si substrate without the protective layer. In this case, the increase of the G mode intensity for both positive and negative electrode potentials was observed only for the graphene membrane. The unprotected graphene on a SiO₂/Si substrate shows the increase of the G mode intensity for high positive potentials only, while in negative electrode potential the G mode intensity remains constant. The electrochemical doping was found to be more effective for single-layer graphene membrane than for single-layer graphene on a SiO₂/Si substrate.

The results presented in the thesis prove that Raman spectroscopy and *in-situ* Raman spectroelectrochemistry are essential methods for studies of carbon nanostructures.

The goals of the thesis were accomplished. The results introduced in this thesis were published in 7 international journals with impact factor and in the form of 11 contributions at the conferences.

Bibliografie

- [1] P. Wallace, The Band Theory of Graphite, *Phys. Rev.* 71 (1947) 622–634. doi:10.1103/PhysRev.71.622.
- [2] C.N.R. Rao, A.K. Sood, R. Voggu, K.S. Subrahmanyam, Some Novel Attributes of Graphene, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 572–580. doi:10.1021/jz9004174.
- [3] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, et al., Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science* (80-.). 320 (2008) 2008. doi:10.1126/science.1156965.
- [4] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene., *Nature.* 438 (2005) 201–4. doi:10.1038/nature04235.
- [5] K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, et al., Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene, *Sci. .* 315 (2007) 1379. doi:10.1126/science.1137201.
- [6] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films., *Science* (80-.). 306 (2004) 666–9. doi:10.1126/science.1102896.
- [7] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M.C. Martin, A. Zettl, et al., Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene., *Nature.* 459 (2009) 820–3. doi:10.1038/nature08105.
- [8] X. Deng, Y. Wu, J. Dai, D. Kang, D. Zhang, Electronic structure tuning and band gap opening of graphene by hole/electron codoping, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 375 (2011) 3890–3894. doi:10.1016/j.physleta.2011.08.070.
- [9] C.H. Chang, X. Fan, L.J. Li, J.L. Kuo, Band gap tuning of graphene by adsorption of aromatic molecules, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 13788–13794. doi:10.1021/jp302293p.
- [10] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, et al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature.* 438 (2005) 197–200. doi:10.1038/nature04233.
- [11] Y. Wang, Y. Hoang, Y. Song, X. Zhang, Y. Ma, J. Liang, et al., Room-temperature ferromagnetism of graphene, *Nano Lett.* 9 (2009) 220–224. doi:10.1021/nl802810g.
- [12] H.S.S.R. Matte, K.S. Subrahmanyam, C.N.R. Rao, Novel Magnetic Properties of Graphene: Presence of Both Ferromagnetic and Antiferromagnetic Features and Other Aspects, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 9982–9985. doi:10.1021/jp903397u.
- [13] I. Ovid'ko, Mechanical Properties of Graphene, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 34 (2013) 1–11. http://194.226.210.10/e-journals/RAMS/no_13413/01_13413_ovidko.pdf.
- [14] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* (80-.). 321 (2008) 385–388. doi:10.1126/science.1157996.

- [15] A. Ghosh, K.S. Subrahmanyam, K.S. Krishna, S. Datta, A. Govindaraj, S.K. Pati, et al., Uptake of H₂ and CO₂ by Graphene, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 15704–15707. doi:10.1021/jp805802w.
- [16] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsa, A. Rousset, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 507–514. doi:10.1016/S0008-6223(00)00155-X.
- [17] J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber, Graphane: a two-dimensional hydrocarbon, *Phys. Rev. B*. 75 (2007) 153401. doi:10.1103/PhysRevB.75.153401.
- [18] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S. V Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, et al., Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane., *Science (80-.)*. 323 (2009) 610–3. doi:10.1126/science.1167130.
- [19] R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V.G. Kravets, L. Britnell, et al., Fluorographene: A two-dimensional counterpart of Teflon, *Small*. 6 (2010) 2877–2884. doi:10.1002/sml.201001555.
- [20] R. Zbořil, F. Karlický, A.B. Bourlinos, T.A. Steriotis, A.K. Stubos, V. Georgakilas, et al., Graphene Fluoride: A Stable Stoichiometric Graphene Derivative and its Chemical Conversion to Graphene, *Small*. 6 (2010) 2885–2891. doi:10.1002/sml.201001401.
- [21] K. Srinivasu, S.K. Ghosh, Graphyne and Graphdiyne: Promising Materials for Nanoelectronics and Energy Storage Applications, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 5951–5956. doi:10.1021/jp212181h.
- [22] H. Yu, A. Du, Y. Song, D.J. Searles, Graphyne and graphdiyne: Versatile catalysts for dehydrogenation of light metal complex hydrides, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 21643–21650. doi:10.1021/jp406081v.
- [23] C. Winter, L. Bignardi, Time-resolved electron spectroscopy in Graphene with High Harmonic radiation, (n.d.).
<http://www.uni-muenster.de/Physik.PI/Zacharias/en/research/graphene/graphene.html>.
- [24] H. Zhang, E. Bekyarova, J. Huang, Z. Zhao, W. Bao, F. Wang, et al., Aryl functionalization as a route to band gap engineering in single layer graphene devices., *Nano Lett.* 11 (2011) 4047–51. doi:10.1021/nl200803q.
- [25] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Lett. to Nat.* 354 (1991) 56–58.
- [26] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*. 363 (1993) 603.
- [27] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, et al., Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science*. 273 (1996) 483–7. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8662534>.
- [28] P.R. Bandaru, Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 1239–1267. doi:10.1166/jnn.2007.307.
- [29] R.S. Ruoff, D. Qian, W.K. Liu, Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements, *Comptes Rendus Phys.* 4 (2003) 993–1008. doi:10.1016/j.crhy.2003.08.001.
- [30] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, et al., Methods for carbon nanotubes synthesis—review, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15872. doi:10.1039/c1jm12254a.

- [31] C. Thomsen, S. Reich, Raman Scattering in Carbon Nanotubes, *Top. Appl. Phys.* 232 (2007) 115–232.
- [32] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- [33] G.G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Grüneis, J. Jiang, A. Jorio, et al., Family behavior of the optical transition energies in single-wall carbon nanotubes of smaller diameters, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 5703–5705.
- [34] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. Rep.* 409 (2005) 47–99. doi:10.1016/j.physrep.2004.10.006.
- [35] J.-C. Charlier, S. Roche, Electronic and transport properties of nanotubes, *Rev. Mod. Phys.* 79 (2007) 677–732. doi:10.1103/RevModPhys.79.677.
- [36] P. Castrucci, C. Scilletta, S. Del Gobbo, M. Scarselli, L. Camilli, M. Simeoni, et al., Light harvesting with multiwall carbon nanotube/silicon heterojunctions, *Nanotechnology*. 22 (2011) 115701. doi:10.1088/0957-4484/22/11/115701.
- [37] S. Cataldo, P. Salice, E. Menna, B. Pignataro, Carbon nanotubes and organic solar cells, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5919. doi:10.1039/c1ee02276h.
- [38] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, et al., Optical properties of single-wall carbon nanotubes, *Synth. Met.* 103 (1999) 2555–2558. doi:10.1016/S0379-6779(98)00278-1.
- [39] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G.S. Filho, R. Saito, Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 2043–2061.
- [40] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, H. Kataura, Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography., *Nat. Commun.* 2 (2011) 309. doi:10.1038/ncomms1313.
- [41] Y. Takagi, S. Okada, Theoretical calculation for the ultraviolet optical properties of single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 233406. doi:10.1103/PhysRevB.79.233406.
- [42] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V Khotkevich, S. V Morozov, et al., Two-dimensional atomic crystals, *Proc Natl Acad Sci U S A.* 102 (2005) 10451–10453. doi:10.1073/pnas.0502848102.
- [43] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, et al., Large Area , Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition, *Nano Lett.* 9 (2009) 30–35. doi:10.1021/nl801827v.
- [44] A. Reina, S. Thiele, X. Jia, S. Bhaviripudi, M.S. Dresselhaus, J.A. Schaefer, et al., Growth of large-area single- and Bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces, *Nano Res.* 2 (2009) 509–516. doi:10.1007/s12274-009-9059-y.
- [45] X. Li, C.W. Magnuson, A. Venugopal, R.M. Tromp, J.B. Hannon, E.M. Vogel, et al., Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 2816–9. doi:10.1021/ja109793s.

- [46] A. Reina, H. Son, L. Jiao, B. Fan, M.S. Dresselhaus, Z. Liu, et al., Transferring and Identification of Single- and Few-Layer Graphene on Arbitrary Substrates, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 17741–17744. doi:10.1021/jp807380s.
- [47] J. Song, F.-Y. Kam, R.-Q. Png, W.-L. Seah, J.-M. Zhuo, G.-K. Lim, et al., A general method for transferring graphene onto soft surfaces, *Nat Nano*. 8 (2013) 356–362. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.63>.
- [48] W. Regan, N. Alem, B. Alemán, B. Geng, Ç. Girit, L. Maserati, et al., A direct transfer of layer-area graphene, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 11–13. doi:10.1063/1.3337091.
- [49] P.-X. Hou, C. Liu, H.-M. Cheng, Purification of carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 2003–2025. doi:10.1016/j.carbon.2008.09.009.
- [50] C.-C. Ciobotaru, C.M. Damian, H. Iovu, Single-wall carbon nanotubes purification and oxidation, *U.P.B. Sci. Bull., Ser. B.* 75 (2013) 55–66.
- [51] Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, et al., Purification of single-wall carbon nanotubes, *Solid State Commun.* 112 (1999) 35–37. doi:10.1016/S0038-1098(99)00278-1.
- [52] G. Mercier, C. Hérold, J.-F. Marêché, S. Cahen, J. Gleize, J. Ghanbaja, et al., Selective removal of metal impurities from single walled carbon nanotube samples, *New J. Chem.* 37 (2013) 790. doi:10.1039/c2nj41057e.
- [53] J.G. Wiltshire, L.J. Li, a. N. Khlobystov, C.J. Padbury, G.A.D. Briggs, R.J. Nicholas, Magnetic separation of Fe catalyst from single-walled carbon nanotubes in an aqueous surfactant solution, *Carbon* 43 (2005) 1151–1155. doi:10.1016/j.carbon.2004.12.006.
- [54] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling, *Nature*. 362 (1993) 522–525. doi:10.1038/362522a0.
- [55] G. Tobias, L. Shao, C.G. Salzmann, Y. Huh, M.L.H. Green, Purification and opening of carbon nanotubes using steam, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 22318–22322. doi:10.1021/jp0631883.
- [56] T. Jeong, W.Y. Kim, Y.B. Hahn, A new purification method of single-wall carbon nanotubes using H₂S and O₂ mixture gas, *Chem. Phys. Lett.* 344 (2001) 18–22. doi:10.1016/S0009-2614(01)00780-1.
- [57] I.W. Chiang, B.E. Brinson, A.Y. Huang, P.A. Willis, M.J. Bronikowski, J.L. Margrave, et al., Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process), *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 8297–8301. doi:10.1021/jp0114891.
- [58] Y.Q. Xu, H. Peng, R.H. Hauge, R.E. Smalley, Controlled multistep purification of single-walled carbon nanotubes, *Nano Lett.* 5 (2005) 163–168. doi:10.1021/nl048300s.
- [59] A.R. Harutyunyan, B.K. Pradhan, J. Chang, G. Chen, P.C. Eklund, Purification of single-wall carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particles, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 8671–8675. doi:10.1021/jp0260301.
- [60] J. Ma, J.N. Wang, Purification of single-walled carbon nanotubes by a highly efficient and nondestructive approach, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2895–2902. doi:10.1021/cm8001699.

- [61] H. Hu, B. Zhao, M.E. Itkis, R.C. Haddon, Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 13838–13842.
- [62] K. Hernadi, A. Siska, L. Thiên-Nga, L. Forró, I. Kiricsi, Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes, *Solid State Ionics.* 141-142 (2001) 203–209. doi:10.1016/S0167-2738(01)00789-5.
- [63] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki, Opening and Purification of Carbon Nanotubes in High Yields, *Adv. Mater.* 7 (1995) 275–276. doi:10.1002/adma.19950070304.
- [64] V. Georgakilas, D. Voulgaris, E. Vázquez, M. Prato, D.M. Guldi, A. Kukovecz, et al., Purification of HiPCO carbon nanotubes via organic functionalization, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14318–14319. doi:10.1021/ja0260869.
- [65] W. Huang, Y. Wang, G. Luo, F. Wei, 99.9% Purity Multi-Walled Carbon Nanotubes By Vacuum High-Temperature Annealing, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 2585–2590. doi:10.1016/S0008-6223(03)00330-0.
- [66] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, E.C. Dickey, Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 1681–1687. doi:10.1016/S0008-6223(00)00301-8.
- [67] Y. Kim, D.E. Luzzi, Purification of pulsed laser synthesized single wall carbon nanotubes by magnetic filtration., *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 16636–43. doi:10.1021/jp0522359.
- [68] Y. Kim, O.N. Torrens, J.M. Kikkawa, E. Abou-Hamad, C. Goze-Bac, D.E. Luzzi, High-Purity Diamagnetic Single-Wall Carbon Nanotube Buckypaper, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2982–2986. doi:10.1021/cm063006h.
- [69] C. Wu, J. Li, G. Dong, L. Guan, Removal of Ferromagnetic Metals for the Large-Scale Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 3612–3616. doi:10.1021/jp810163u.
- [70] S. Bandow, A.M. Rao, K.A. Williams, A. Thess, R.E. Smalley, P.C. Eklund, Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 8839–8842. doi:10.1021/jp972026r.
- [71] A. Yu, E. Bekyarova, M.E. Itkis, D. Fakhruddinov, R. Webster, R.C. Haddon, Application of centrifugation to the large-scale purification of electric arc-produced single-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9902–9908. doi:10.1021/ja062041m.
- [72] H. Hu, A. Yu, E. Kim, B. Zhao, M.E. Itkis, E. Bekyarova, et al., Influence of the Zeta Potential on the Dispersability and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes Influence of the Zeta Potential on the Dispersability and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B.* (2005) 11520–11524. doi:10.1021/jp050781w.
- [73] Y. Zhang, X. Xian, J. Zhang, Z. Liu, Sorting out Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Arrays by Preferential Destruction of Metallic Tubes Using Xenon-Lamp Irradiation, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 3849–3856. doi:10.1021/jp710691j.
- [74] K. Yanagi, T. Iitsuka, S. Fujii, H. Kataura, Separations of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes by Using Sucrose as a Gradient Medium, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 18889–18894. doi:10.1021/jp806822x.

- [75] T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, S. Fujii, H. Suga, Y. Naitoh, et al., Simple and Scalable Gel-Based Semiconducting Carbon Nanotubes 2009, *Nano Lett.* 9 (2009) 2–5.
- [76] Y. Maeda, S. Kimura, M. Kanda, Y. Hirashima, T. Hasegawa, T. Wakahara, et al., Large-scale separation of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 10287–90. doi:10.1021/ja051774o.
- [77] H. Liu, Y. Feng, T. Tanaka, Y. Urabe, H. Kataura, Diameter-Selective Metal/Semiconductor Separation of Single-wall Carbon Nanotubes by Agarose Gel, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 9270–9276. doi:10.1021/jp1017136.
- [78] M.S. Arnold, A.A Green, J.F. Hulvat, S.I. Stupp, M.C. Hersam, Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation., *Nat. Nanotechnol.* 1 (2006) 60–5. doi:10.1038/nnano.2006.52.
- [79] C. Biswas, K.K. Kim, H.-Z. Geng, H.K. Park, S.C. Lim, S.J. Chae, et al., Strategy for High Concentration Nanodispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes with Diameter Selectivity, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 10044–10051. doi:10.1021/jp9017629.
- [80] D.A. Heller, R.M. Mayrhofer, S. Baik, Y.V. Grinkova, M.L. Usrey, M.S. Strano, Concomitant length and diameter separation of single-walled carbon nanotubes., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 14567–73. doi:10.1021/ja046450z.
- [81] S. Ohmori, T. Saito, B. Shukla, M. Yumura, S. Iijima, Fractionation of single wall carbon nanotubes by length using cross flow filtration method., *ACS Nano.* 4 (2010) 3606–10. doi:10.1021/nn100124v.
- [82] A.N.G. Parra-Vasquez, N. Behabtu, M.J. Green, C.L. Pint, C.C. Young, J. Schmidt, et al., Spontaneous dissolution of ultralong single- and multiwalled carbon nanotubes., *ACS Nano.* 4 (2010) 3969–78. doi:10.1021/nn100864v.
- [83] R. Fleurier, J.-S. Lauret, E. Flahaut, A. Loiseau, Sorting and transmission electron microscopy analysis of single or double wall carbon nanotubes, *Phys. Status Solidi.* 246 (2009) 2675–2678. doi:10.1002/pssb.200982354.
- [84] P. Zhao, E. Einarsson, R. Xiang, Y. Murakami, S. Maruyama, Controllable Expansion of Single-Walled Carbon Nanotube Dispersions Using Density Gradient Ultracentrifugation, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 4831–4834. doi:10.1021/jp910959s.
- [85] B.S. Flavel, M.M. Kappes, R. Krupke, F. Hennrich, Separation of single-walled carbon nanotubes by 1-dodecanol-mediated size-exclusion chromatography, *ACS Nano.* 7 (2013) 3557–3564. doi:10.1021/nn4004956.
- [86] M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, Selective etching of thin single-walled carbon nanotubes., *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4529–34. doi:10.1021/ja807578n.
- [87] M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, The reaction of lithium metal vapor with single walled carbon nanotubes of large diameters, *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* 246 (2009) 2428–2431. doi:DOI 10.1002/pssb.200982251.
- [88] D. Zhang, J. Yang, Y. Li, Spectroscopic characterization of the chiral structure of individual single-walled carbon nanotubes and the edge structure of isolated graphene nanoribbons., *Small.* 9 (2013) 1284–304. doi:10.1002/smll.201202986.
- [89] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, E. Dobardzic, I. Milosevic, M. Damnjanovic, Phonon dispersion of carbon nanotubes, *Solid State Commun.* 121 (2002) 471–474.

- [90] M. Lazzeri, C. Attaccalite, L. Wirtz, F. Mauri, Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite, *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 81406. doi:10.1103/PhysRevB.78.081406.
- [91] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, P. Ordejón, Phonon Dispersion in Graphite, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 075501. doi:10.1103/PhysRevLett.92.075501.
- [92] R. Saito, A. Grüneis, G.G. Samsonidze, V.W. Brar, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, et al., Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes, *New J. Phys.* 5 (2003) 1–15.
- [93] J. Kürti, V. Zólyomi, A. Grüneis, H. Kuzmany, Double resonant Raman phenomena enhanced by van Hove singularities in single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B.* 65 (2002) 165433. doi:10.1103/PhysRevB.65.165433.
- [94] P. Venezuela, M. Lazzeri, F. Mauri, Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 035433. doi:10.1103/PhysRevB.84.035433.
- [95] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [96] C. Thomsen, S. Reich, *Raman Scattering in Carbon Nanotubes*, *Top. Appl. Phys.* 108 (2007) 115–234.
- [97] L.M. Malard, M. a. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473 (2009) 51–87. doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [98] J.S. Park, A. Reina, R. Saito, J. Kong, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, G' band Raman spectra of single, double and triple layer graphene, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 1303–1310. doi:10.1016/j.carbon.2009.01.009.
- [99] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G.S. Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering, *New J. Phys.* 5 (2003) 139.1–139.17.
- [100] P.T. Araujo, S.K. Doorn, S. Kilina, S. Tretiak, E. Einarsson, S. Maruyama, et al., Third and fourth optical transitions in semiconducting carbon nanotubes., *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 067401. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17358983>.
- [101] S. Bandow, M. Takizawa, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, Smallest limit of tube diameters for encasing of particular fullerenes determined by radial breathing mode Raman scattering, *Chem. Phys. Lett.* 347 (2001) 23–28.
- [102] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, et al., Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 241402. doi:10.1103/PhysRevB.72.241402.
- [103] P.T. Araujo, P.B.C. Pesce, M.S. Dresselhaus, K. Sato, R. Saito, A. Jorio, Resonance Raman spectroscopy of the radial breathing modes in carbon nanotubes, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 42 (2010) 1251–1261. doi:10.1016/j.physe.2010.01.015.
- [104] P.T. Araujo, I.O. Maciel, P.B.C. Pesce, M.A. Pimenta, S.K. Doorn, H. Qian, et al., Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 241403.

- [105] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011. doi:10.1002/9783527632695.
- [106] V.N. Popov, P. Lambin, Resonant Raman intensity of the totally symmetric phonons of single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 165425. doi:10.1103/PhysRevB.73.165425.
- [107] M. Kalbac, Y. Hsieh, H. Farhat, L. Kavan, Defects in individual semiconducting single wall carbon nanotubes: Raman spectroscopic and in situ Raman spectroelectrochemical study, *Nano Lett.* 10 (2010) 4619–26. doi:10.1021/nl102727f.
- [108] A. Tolvanen, G. Buchs, P. Ruffieux, P. Gröning, O. Gröning, A. Krasheninnikov, Modifying the electronic structure of semiconducting single-walled carbon nanotubes by Ar⁺ ion irradiation, *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 125430. doi:10.1103/PhysRevB.79.125430.
- [109] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M.S. Strano, M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, Optical Transition Energies for Carbon Nanotubes from Resonant Raman Spectroscopy: Environment and Temperature Effects, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 147406. doi:10.1103/PhysRevLett.93.147406.
- [110] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Henrich, C. Thomsen, Chirality Distribution and Transition Energies of Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 177401. doi:10.1103/PhysRevLett.93.177401.
- [111] M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund, Phonons in carbon nanotubes, *Adv. Phys.* 49 (2000) 705–814.
- [112] S. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, et al., Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 155414. doi:10.1103/PhysRevB.63.155414.
- [113] M. Kalbac, L. Kavan, Evaluation of defect concentration in doped SWCNT, *Phys. Status Solidi.* 247 (2010) 2797–2800. doi:10.1002/pssb.201000180.
- [114] M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A. Ferrari, J. Robertson, Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 155426. doi:10.1103/PhysRevB.73.155426.
- [115] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. Ferrari, J. Robertson, Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 185503. doi:10.1103/PhysRevLett.93.185503.
- [116] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A. Ferrari, F. Mauri, Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects, *Phys. Rev. B.* 75 (2007) 035427. doi:10.1103/PhysRevB.75.035427.
- [117] R. Voggu, B. Das, C.S. Rout, C.N.R. Rao, Effects of charge transfer interaction of graphene with electron donor and acceptor molecules examined using Raman spectroscopy and cognate techniques, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008) 472204. doi:10.1088/0953-8984/20/47/472204.
- [118] N. Jung, N. Kim, S. Jockusch, N.J. Turro, P. Kim, L. Brus, Charge transfer chemical doping of few layer graphenes: charge distribution and band gap formation., *Nano Lett.* 9 (2009) 4133–7. doi:10.1021/nl902362q.

- [119] I. Calizo, A.A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C.N. Lau, Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers., *Nano Lett.* 7 (2007) 2645–2649. doi:10.1021/nl071033g.
- [120] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, et al., Compression behavior of single-layer graphenes., *ACS Nano.* 4 (2010) 3131–8. doi:10.1021/nn100454w.
- [121] M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T.F. Heinz, J. Hone, Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by Raman spectroscopy., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 106 (2009) 7304–7308. doi:10.1073/pnas.0811754106.
- [122] T.M.G. Mohiuddin, A. Lombardo, R.R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, et al., Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation, *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 205433. doi:10.1103/PhysRevB.79.205433.
- [123] I.O. Maciel, N. Anderson, M.A. Pimenta, A. Hartschuh, H. Qian, M. Terrones, et al., Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes, *Nat Mater.* 7 (2008) 878–883. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2296>.
- [124] M. Kalbáč, L. Kavan, M. Zukalová, L. Dunsch, Electrochemical tuning of high energy phonon branches of double wall carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 2915–2920. doi:10.1016/j.carbon.2004.06.041.
- [125] A. Souza Filho, A. Jorio, A. Swan, M. Ünlü, B. Goldberg, R. Saito, et al., Anomalous two-peak G'-band Raman effect in one isolated single-wall carbon nanotube, *Phys. Rev. B.* 65 (2002) 085417. doi:10.1103/PhysRevB.65.085417.
- [126] A. Souza Filho, A. Jorio, G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, A.K. Swan, et al., Probing the electronic trigonal warping effect in individual single-wall carbon nanotubes using phonon spectra, *Chem. Phys. Lett.* 354 (2002) 62–68. doi:10.1016/S0009-2614(02)00102-1.
- [127] A. Souza Filho, A. Jorio, G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. Pimenta, M. Dresselhaus, et al., Competing spring constant versus double resonance effects on the properties of dispersive modes in isolated single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B.* 67 (2003) 035427. doi:10.1103/PhysRevB.67.035427.
- [128] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [129] D. Yoon, Y.-W. Son, H. Cheong, Strain-Dependent Splitting of the Double-Resonance Raman Scattering Band in Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 155502. doi:10.1103/PhysRevLett.106.155502.
- [130] A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley, Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering, *Nature.* 388 (1997) 257–259.
- [131] G.U. Sumanasekera, J.L. Allen, S.L. Fang, A.L. Loper, A.M. Rao, P.C. Eklund, Electrochemical Oxidation of Single Wall Carbon Nanotube Bundles in Sulfuric Acid, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 4292–4297. doi:10.1021/jp984362t.
- [132] L. Kavan, P. Rapta, L. Dunsch, In situ Raman and Vis-NIR spectroelectrochemistry at single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 328 (2000) 363–368.

- [133] L. Kavan, P. Rapta, L. Dunsch, M.J. Bronikowski, P. Willis, R.E. Smalley, Electrochemical Tuning of Electronic Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes: In-situ Raman and Vis-NIR Study, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 10764–10771. doi:10.1021/jp011709a.
- [134] E. Frackowiak, F. Béguin, Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 1775–1787. doi:10.1016/S0008-6223(02)00045-3.
- [135] I. Heller, J. Kong, K.A. Williams, C. Dekker, S.G. Lemay, Electrochemistry at Single-Walled Carbon Nanotubes : The Role of Band Structure and Quantum Capacitance, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 7353–7359. doi:10.1021/ja061212k.
- [136] L. Kavan, L. Dunsch, Ionic liquid for in situ Vis/NIR and Raman spectroelectrochemistry: Doping of carbon nanostructures., *Chemphyschem.* 4 (2003) 944–50. doi:10.1002/cphc.200300692.
- [137] L. Kavan, L. Dunsch, H. Kataura, A. Oshiyama, M. Otani, S. Okada, Electrochemical Tuning of Electronic Structure of C 60 and C 70 Fullerene Peapods: In Situ Visible Near-Infrared and Raman Study, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 7666–7675. doi:10.1021/jp035332f.
- [138] A.S. Claye, J.E. Fischer, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, Solid-State Electrochemistry of the Li Single Wall Carbon Nanotube System, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2845. doi:10.1149/1.1393615.
- [139] P. Rafailov, J. Maultzsch, C. Thomsen, H. Kataura, Electrochemical switching of the Peierls-like transition in metallic single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 045411. doi:10.1103/PhysRevB.72.045411.
- [140] S.B. Cronin, R. Barnett, M. Tinkham, S.G. Chou, O. Rabin, M.S. Dresselhaus, et al., Electrochemical gating of individual single-wall carbon nanotubes observed by electron transport measurements and resonant Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2052. doi:10.1063/1.1666997.
- [141] P. Corio, P.S. Santos, V.W. Brar, G.G. Samsonidze, S.G. Chou, M.S. Dresselhaus, Potential dependent surface Raman spectroscopy of single wall carbon nanotube films on platinum electrodes, *Chem. Phys. Lett.* 370 (2003) 675–682. doi:10.1016/S0009-2614(03)00157-X.
- [142] S. Lefrant, M. Baibarac, I. Baltog, J. Mevellec, L. Mihut, O. Chauvet, SERS spectroscopy studies on the electrochemical oxidation of single-walled carbon nanotubes in sulfuric acid solutions, *Synth. Met.* 144 (2004) 133–142. doi:10.1016/j.synthmet.2004.02.010.
- [143] S. Lefrant, M. Baibarac, I. Baltog, T. Velula, J.Y. Mevellec, O. Chauvet, Electrochemical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes in hydrochloric acid solutions, *Diam. Relat. Mater.* 14 (2005) 873–880. doi:10.1016/j.diamond.2004.12.016.
- [144] L. Kavan, L. Dunsch, Electrochemistry of Carbon Nanotubes, *Top. Appl. Phys.* 111 (2008) 567–604. doi:10.1007/978-3-540-72865-8_18.
- [145] K. Okazaki, Y. Nakato, K. Murakoshi, Absolute potential of the Fermi level of isolated single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 35434. doi:10.1103/PhysRevB.68.035434.

- [146] S. Kazaoui, N. Minami, N. Matsuda, H. Kataura, Y. Achiba, Electrochemical tuning of electronic states in single-wall carbon nanotubes studied by in situ absorption spectroscopy and ac resistance, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001).
- [147] A. Claye, S. Rahman, J.E. Fischer, A. Sirenko, G.U. Sumanasekera, P.C. Eklund, In-Situ Raman Scattering Studies of Alkali-Doped Single Wall Carbon Nanotubes In-Situ Raman Scattering Studies of Alkali-Doped Single Wall Carbon, *Chem. Phys. Lett.* 333 (2001) 16–22.
- [148] L. Kavan, L. Dunsch, Diameter-Selective Electrochemical Doping of HiPco Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Lett.* 3 (2003) 969–972. doi:10.1021/nl0342141.
- [149] L. Kavan, M. Kalbáč, M. Zukalová, L. Dunsch, Comment on "Determination of the Exciton Binding Energy in Single-Walled Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 19701. doi:10.1103/PhysRevLett.98.019701.
- [150] L. Kavan, L. Dunsch, Spectroelectrochemistry of carbon nanostructures, *ChemPhysChem.* 8 (2007) 974–98. doi:10.1002/cphc.200700081.
- [151] H. Rauf, T. Pichler, R. Pfeiffer, F. Simon, H. Kuzmany, V.N. Popov, Detailed analysis of the Raman response of n-doped double-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 235419. doi:10.1103/PhysRevB.74.235419.
- [152] L. Pietronero, S. Strässler, Bond-Length Change as a Tool to Determine Charge Transfer and Electron-Phonon Coupling in Graphite Intercalation Compounds, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 593–596. doi:10.1103/PhysRevLett.47.593.
- [153] P.M. Rafailov, C. Thomsen, Raman spectroscopy on electrochemically doped carbon nanotubes, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 7 (2005) 461–464.
- [154] M. Stoll, P.M. Rafailov, W. Frenzel, C. Thomsen, Electrochemical and Raman measurements on single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 375 (2003) 625–631. doi:10.1016/S0009-2614(03)00929-1.
- [155] S. Gupta, J. Robertson, Ion transport and electrochemical tuning of Fermi level in single-wall carbon nanotube probed by in situ Raman scattering, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 083 711. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.2357839.
- [156] P. Corio, A. Jorio, N. Demir, M. Dresselhaus, Spectro-electrochemical studies of single wall carbon nanotubes films, *Chem. Phys. Lett.* 392 (2004) 396–402. doi:10.1016/j.cplett.2004.05.050.
- [157] M. Kalbac, H. Farhat, L. Kavan, J. Kong, K. Sasaki, R. Saito, et al., Electrochemical charging of individual single-walled carbon nanotubes., *ACS Nano.* 3 (2009) 2320–8. doi:10.1021/nn9004318.
- [158] M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, Effect of Bundling on the Tangential Displacement Mode in the Raman Spectra of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes during Electrochemical Charging, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 1340–1345. doi:10.1021/jp8091623.
- [159] M. Kalbáč, L. Kavan, L. Dunsch, In situ Raman spectroelectrochemistry as a tool for the differentiation of inner tubes of double-wall carbon nanotubes and thin single-wall carbon nanotubes, *Anal. Chem.* 79 (2007) 9074–81. doi:10.1021/ac071205u.

- [160] M. Kalbac, L. Kavan, M. Zukalova, L. Dunsch, In-Situ Vis-Near-Infrared and Raman Spectroelectrochemistry of Double-Walled Carbon Nanotubes, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 418–426. doi:10.1002/adfm.200400048.
- [161] M. Kalbac, A.A. Green, M.C. Hersam, L. Kavan, Probing charge transfer between shells of double-walled carbon nanotubes sorted by outer-wall electronic type., *Chem. - A Eur. J.* 17 (2011) 9806–15. doi:10.1002/chem.201100590.
- [162] L. Kavan, M. Kalbac, M. Zukalova, L. Dunsch, Electrochemical doping of chirality-resolved carbon nanotubes., *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 19613–9. doi:10.1021/jp052910e.
- [163] L. Kavan, M. Kalbáč, M. Zukalová, L. Dunsch, Raman spectroelectrochemistry of index-identified metallic carbon nanotubes: The resonance rule revisited, *Phys. Status Solidi.* 243 (2006) 3130–3133. doi:10.1002/pssb.200669103.
- [164] S. Gupta, M. Hughes, A.H. Windle, J. Robertson, Charge transfer in carbon nanotube actuators investigated using in situ Raman spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 2038. doi:10.1063/1.1641518.
- [165] Z. Wang, H. Pedrosa, T. Krauss, L. Rothberg, Determination of the Exciton Binding Energy in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 47403. doi:10.1103/PhysRevLett.96.047403.
- [166] M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, Changes in the electronic states of single-walled carbon nanotubes as followed by a raman spectroelectrochemical analysis of the radial breathing mode, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 16759–16763. doi:10.1021/jp805612d.
- [167] M. Kalbac, L. Kavan, Influence of the Resonant Electronic Transition on the Intensity of the Raman Radial Breathing Mode of Single Walled Carbon Nanotubes during Electrochemical Charging, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 16408–16413. doi:10.1021/jp905312b.
- [168] A. Kukovecz, T. Pichler, R. Pfeiffer, C. Kramberger, H. Kuzmany, Diameter selective doping of single wall carbon nanotubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 582–587. doi:10.1039/b211509c.
- [169] L. Kavan, M. Kalbac, M. Zukalová, M. Krause, L. Dunsch, Electrochemical doping of double-walled carbon nanotubes: an in situ Raman spectroelectrochemical study., *ChemPhysChem.* 5 (2004) 274–7. doi:10.1002/cphc.200300916.
- [170] M. Kalbac, A.A. Green, M.C. Hersam, L. Kavan, Tuning of sorted double-walled carbon nanotubes by electrochemical charging., *ACS Nano.* 4 (2010) 459–69. doi:10.1021/nn900895w.
- [171] S. Gupta, Electrochemical tuning and investigations on actuator mechanism of single-wall carbon nanotubes, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2006) 378–384. doi:10.1016/j.diamond.2005.08.008.
- [172] J. Tarábek, L. Kavan, L. Dunsch, M. Kalbac, Chemical States of Electrochemically Doped Single Wall Carbon Nanotubes As Probed by Raman Spectroelectrochemistry and ex Situ X-ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 13856–13861. doi:10.1021/jp803514h.
- [173] A.S. Claye, N.M. Nemes, A. Jánosy, J.E. Fischer, Structure and electronic properties of potassium-doped single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) R4845–R4848. doi:10.1103/PhysRevB.62.R4845.

- [174] M. Kalbac, H. Farhat, L. Kavan, J. Kong, M.S. Dresselhaus, Competition between the spring force constant and the phonon energy renormalization in electrochemically doped semiconducting single-walled carbon nanotubes., *Nano Lett.* 8 (2008) 3532–7. doi:10.1021/nl801637h.
- [175] T. J.C, Freitag M., Perebeinos V., Liu J., Avouris Ph., Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes, *Nat Nano.* 2 (2007) 725–730. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2007.321>.
- [176] G. Chen, S. Bandow, E. Margine, C. Nisoli, a. Kolmogorov, V. Crespi, et al., Chemically Doped Double-Walled Carbon Nanotubes: Cylindrical Molecular Capacitors, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 257403. doi:10.1103/PhysRevLett.90.257403.
- [177] M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, In situ Raman spectroelectrochemistry of SWCNT bundles: Development of the tangential mode during electrochemical charging in different electrolyte solutions, *Diam. Relat. Mater.* 18 (2009) 972–974. doi:10.1016/j.diamond.2009.01.017.
- [178] Y.A. Kim, M. Kojima, H. Muramatsu, S. Umemoto, T. Watanabe, K. Yoshida, et al., In Situ Raman Study on Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes as a Function of Lithium Insertion, *Small.* 2 (2006) 667–676. doi:10.1002/sml.200500496.
- [179] M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, M.S. Dresselhaus, Development of the tangential mode in the Raman spectra of SWCNT bundles during electrochemical charging., *Nano Lett.* 8 (2008) 1257–64. doi:10.1021/nl073104h.
- [180] Y. Wu, J. Maultzsch, E. Knoesel, B. Chandra, M. Huang, M. Sfeir, et al., Variable Electron-Phonon Coupling in Isolated Metallic Carbon Nanotubes Observed by Raman Scattering, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 027402. doi:10.1103/PhysRevLett.99.027402.
- [181] H. Farhat, H. Son, G. Samsonidze, S. Reich, M. Dresselhaus, J. Kong, Phonon Softening in Individual Metallic Carbon Nanotubes due to the Kohn Anomaly, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 145506. doi:10.1103/PhysRevLett.99.145506.
- [182] M. Kalbac, L. Kavan, H. Farhat, J. Kong, M.S. Dresselhaus, Large Variety of Behaviors for the Raman G' Mode of Single Walled Carbon Nanotubes upon Electrochemical Gating Arising from Different (n ,m) of Individual Nanotubes, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 1751–1757. doi:10.1021/jp808797c.
- [183] M. Kalbac, L. Kavan, The influence of doping on the Raman intensity of the D band in single walled carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 832–838. doi:10.1016/j.carbon.2009.10.036.
- [184] P.M. Rafailov, C. Thomsen, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, High levels of electrochemical doping of carbon nanotubes: evidence for a transition from double-layer charging to intercalation and functionalization., *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 5368–73. doi:10.1021/jp709830y.
- [185] H. Hu, B. Zhao, M.A. Hamon, K. Kamaras, M.E. Itkis, R.C. Haddon, Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes by addition of dichlorocarbene., *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14893–900. doi:10.1021/ja0356737.
- [186] C. Wang, Q. Cao, T. Ozel, A. Gaur, J.A. Rogers, M. Shim, Electronically selective chemical functionalization of carbon nanotubes: correlation between Raman spectral and electrical responses., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 11460–8. doi:10.1021/ja0526564.

- [187] M. Kalbac, A. Reina-Cecco, H. Farhat, J. Kong, L. Kavan, M.S. Dresselhaus, The influence of strong electron and hole doping on the Raman intensity of chemical vapor-deposition graphene., *ACS Nano*. 4 (2010) 6055–63. doi:10.1021/nn1010914.
- [188] A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, et al., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401. doi:10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [189] M. Lazzeri, F. Mauri, Non-adiabatic Kohn-anomaly in a doped graphene monolayer, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 266407. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0611708v1> (accessed December 3, 2014).
- [190] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U. V Waghmare, et al., Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor., *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 210–5. doi:10.1038/nnano.2008.67.
- [191] M. Kalbac, A. Reina-Cecco, H. Farhat, J. Kong, The influence of strong electron and hole doping on the Raman intensity of chemical vapor-deposition graphene, *ACS Nano*. 4 (2010) 6055–63. doi:10.1021/nn1010914.
- [192] C.-F. Chen, C.-H. Park, B.W. Boudouris, J. Horng, B. Geng, C. Girit, et al., Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene., *Nature*. 471 (2011) 617–620. doi:10.1038/nature09866.
- [193] D.M. Basko, Calculation of the Raman G peak intensity in monolayer graphene: role of Ward identities, *New J. Phys.* 11 (2009) 095011.
- [194] M. Kalbac, O. Frank, L. Kavan, The control of graphene double-layer formation in copper-catalyzed chemical vapor deposition, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3682–3687.
- [195] L. Zheng, B. Satishkumar, Kinetics studies of ultralong single-walled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 10896–10900. doi:10.1021/jp901640d.
- [196] T. Iwasaki, R. Morikane, T. Edura, M. Tokuda, K. Tsutsui, Y. Wada, et al., Growth of dense single-walled carbon nanotubes in nano-sized silicon dioxide holes for future microelectronics, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 2351–2355. doi:10.1016/j.carbon.2007.07.013.
- [197] J. Park, Y. Oyama, R. Saito, W. Izumida, J. Jiang, K. Sato, et al., Raman resonance window of single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*. 74 (2006) 165414. doi:10.1103/PhysRevB.74.165414.
- [198] J. Laudenbach, F. Hennrich, H. Telg, M. Kappes, J. Maultzsch, Resonance behavior of the defect-induced Raman mode of single-chirality enriched carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*. 87 (2013) 165423. doi:10.1103/PhysRevB.87.165423.
- [199] V.N. Kotov, B. Uchoa, V.M. Pereira, F. Guinea, A.H. Castro Neto, Electron-Electron Interactions in Graphene: Current Status and Perspectives, *Rev. Mod. Phys.* 84 (2012) 1067–1125. doi:10.1103/RevModPhys.84.1067.
- [200] R. Nandkishore, L. Levitov, A. Chubukov, Chiral superconductivity from repulsive interactions in doped graphene, *Nat. Phys.* 8 (2012) 158–163. <http://arxiv.org/abs/1107.1903v1> (accessed December 3, 2014).
- [201] C.-F. Chen, C.-H. Park, B.W. Boudouris, J. Horng, B. Geng, C. Girit, et al., Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene., *Nature*. 471 (2011) 617–20. doi:10.1038/nature09866.

- [202] A.M. Dimiev, S.M. Bachilo, R. Saito, J.M. Tour, Reversible formation of ammonium persulfate/sulfuric acid graphite intercalation compounds and their peculiar Raman spectra., *ACS Nano*. 6 (2012) 7842–9. doi:10.1021/nn3020147.
- [203] D.M. Basko, Calculation of the Raman G peak intensity in monolayer graphene: role of Ward identities, *New J. Phys.* 11 (2009) 095011. doi:10.1088/1367-2630/11/9/095011.
- [204] J. Yan, T. Villarson, E. a. Henriksen, P. Kim, A. Pinczuk, Optical phonon mixing in bilayer graphene with a broken inversion symmetry, *Phys. Rev. B*. 80 (2009) 241417. doi:10.1103/PhysRevB.80.241417.
- [205] K.F. Mak, H.L. Chun, J. Shan, T.F. Heinz, Observation of an Electric-Field Induced Band Gap in Bilayer Graphene by Infrared Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 256405.
- [206] M. Kalbac, H. Farhat, J. Kong, P. Janda, L. Kavan, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy and in situ Raman spectroelectrochemistry of bilayer $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ graphene., *Nano Lett.* 11 (2011) 1957–63. doi:10.1021/nl2001956.
- [207] M. Kalbac, J. Kong, M.S. Dresselhaus, Raman Spectroscopy as a Tool to Address Individual Graphene Layers in Few-Layer Graphene, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 19046–19050. doi:10.1021/jp307324u.
- [208] C. Yan, K.-S. Kim, S.-K. Lee, S.-H. Bae, B.H. Hong, J.-H. Kim, et al., Mechanical and environmental stability of polymer thin-film-coated graphene., *ACS Nano*. 6 (2012) 2096–103. doi:10.1021/nn203923n.
- [209] G. Decher, J.D. Hong, J. Schmitt, Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, *Thin Solid Films*. 210-211 (1992) 831–835. doi:10.1016/0040-6090(92)90417-A.
- [210] G. Decher, B. Lehr, K. Lowack, Y. Lvov, J. Schmitt, New nanocomposite films for biosensors: layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolytes, proteins or DNA, *Biosens. Bioelectron.* 9 (1994) 677–684. doi:10.1016/0956-5663(94)80065-0.
- [211] J.H. Cheung, A.F. Fou, M.F. Rubner, Molecular self-assembly of conducting polymers, *Thin Solid Films*. 244 (1994) 985–989.
- [212] M. Schönhoff, Self-assembled polyelectrolyte multilayers, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 8 (2003) 86–95. doi:10.1016/S1359-0294(03)00003-7.
- [213] T.R. Farhat, J.B. Schlenoff, Ion Transport and Equilibria in Polyelectrolyte Multilayers, *Langmuir*. 17 (2006) 1184–1192.
- [214] D.B. Farmer, R. Golizadeh-mojarad, V. Perebeinos, Y. Lin, G.S. Tulevski, J.C. Tsang, et al., Chemical Doping and Electron - Hole Conduction Asymmetry in Graphene Devices, *Nano Lett.* 9 (2009) 388–392.
- [215] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K.S. Novoselov, a K. Geim, A.C. Ferrari, et al., Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene., *Nat. Mater.* 6 (2007) 198–201. doi:10.1038/nmat1846.
- [216] A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A.K. Sood, A.C. Ferrari, Phonon renormalisation in doped bilayer graphene, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 155417.

- [217] C. Casiraghi, Probing disorder and charged impurities in graphene by Raman spectroscopy, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 3 (2009) 175–177. doi:10.1002/pssr.200903135.
- [218] F.T. Vasko, Breakdown electron-hole symmetry in graphene structure with a semiconductor gate, (2013).
- [219] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, et al., Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano Lett.* 8 (2008) 902–907. doi:10.1021/nl0731872.
- [220] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E.Y. Andrei, Approaching ballistic transport in suspended graphene., *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 491–5. doi:10.1038/nnano.2008.199.
- [221] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, et al., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* 146 (2008) 351–355. doi:10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [222] C. Casiraghi, S. Pisana, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, Raman fingerprint of charged impurities in graphene, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 2007–2009. doi:10.1063/1.2818692.
- [223] N. Liu, Z. Pan, L. Fu, C. Zhang, B. Dai, Z. Liu, The origin of wrinkles on transferred graphene, *Nano Res.* 4 (2011) 996–1004. doi:10.1007/s12274-011-0156-3.
- [224] A. Das, B. Chakraborty, A.K. Sood, Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects, *Bull. Mater. Sci.* 31 (2008) 579–584. doi:10.1007/s12034-008-0090-5.
- [225] C. Casiraghi, Doping dependence of the Raman peaks intensity of graphene near the Dirac point, *Phys. Rev. B.* 80 (2009) 31–34. doi:10.1103/PhysRevB.80.233407.
- [226] D. Basko, S. Piscanec, A. Ferrari, Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene, *Phys. Rev. B.* 80 (2009) 165413. doi:10.1103/PhysRevB.80.165413.
- [227] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, A. Pinczuk, Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 166802. doi:10.1103/PhysRevLett.98.166802.
- [228] C.-F. Chen, C.-H. Park, B.W. Boudouris, J. Horng, B. Geng, C. Girit, et al., Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene, *Nature.* 471 (2011) 617–620. doi:10.1038/nature09866.

Seznam autorských prací

Publikační aktivita (7 publikací v zahraničním impaktovaném časopise, 11 příspěvků na konferencích):

Publikace:

- (1) **Komínková, Z.**; Kalbáč, M. Raman Spectroscopy of Strongly Doped CVD-Graphene. *Phys. Status Solidi* **2013**, *250*, 2659–2661. (IF = 1,489)
- (2) **Kominkova, Z.**; Kalbac, M. Extreme Electrochemical Doping of a Graphene–polyelectrolyte Heterostructure. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 11311. (IF = 3,840)
- (3) **Kominkova, Z.**; Vales, V.; Hersam, M. C.; Kalbac, M. Towards Quantification of the Ratio of the Single and Double Wall Carbon Nanotubes in Their Mixtures: An in Situ Raman Spectroelectrochemical Study. *Carbon* **2014**, *78*, 366–373. (IF = 6,196)
- (4) Pacakova, B.; **Kominkova, Z.**; Vejpravova, J.; Mantlikova, A.; Kalbac, M. Analysis of Metal Catalyst Content in Magnetically Filtered SWCNTs by SQUID Magnetometry. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 2544–2553. (IF = 2,371)
- (5) Hajova, H.; **Kominkova, Z.**; Santidrian, A.; Frank, O.; Kubac, L.; Josefik, F.; Kalbac, M. Preparation and Charge-Transfer Study in a Single-Walled Carbon Nanotube Functionalized with Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21538–21546. (IF = 4,772)
- (6) **Komínková, Z.**; Valeš, V.; Kalbáč, M. Selective and Scalable Chemical Removal of Thin Single-Walled Carbon Nanotubes from Their Mixtures with Double-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 16147–16153. (IF = 5,731)
- (7) **Komínková, Z.**; Kalbáč, M. Electrochemical charging of the single-layer graphene membrane. *Phys. Status Solidi B* **2016**, *5*, 1-5. (IF = 1,489)

Příspěvky na konferencích

(osobní prezentace na konferenci označena *)

Postery:

- (1) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Removing of the SWCNTs from Mixture of the SWCNTs and DWCNTs Using their Reaction with Lithium. 10th International summer school on Physics at Nanoscale, Devět Skal, Česká republika, 30.5.-4.6. 2011.

- (2) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Determination of the Content of the SWCNTs in Mixture of the SWCNTs and DWCNTs by in-situ Raman Spectroelectrochemistry. 45th Heyrovský Discussion, Electrochemistry of Biopolymers and Bioactive Compounds, Brno, Česká republika, 13.-17.8. 2012.
- (3) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Raman Spectroscopy of Strongly Doped CVD-graphene. 27th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPM), Kirchberg in Tirol, Austria, 2.-9.3. 2013.
- (4) **Komínková, Z.***; Pacáková Bittová, B.; Vejpravová, J.; Kalbáč, M. Purification of HiPco and Laser Ablated SWCNTs by Magnetic Filtration: A Magnetic Measurement Study. Annual Meeting GDR-I: Graphene and nanotrubičekes, Strasbourg, France, 21.9.-26.9. 2014.
- (5) Valeš, V.; **Komínková, Z.**; Hersam, M.C.; Kalbáč, M. Towards quantification of the ratio of the single and double wall carbon nanotrubičekes in their mixtures. Annual Meeting GDR-I Graphene Nanotubes, Strasbourg, France, 21. 9.-26. 9. 2014.
- (6) **Komínková, Z.***; Hajová, H.; Santidrian, A.; Frank, O.; Kubáč, L.; Josefík, F.; Kalbáč, M. Preparation and charge transfer study in a single walled carbon nanotrubičekes functionalized by Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). 3rd Summer School Spectroelectrochemistry, Dresden, Germany, 28.8.-4.9. 2015.
- (7) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Electrochemical charging of the suspended single-layer graphene membrane. 30th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPM), Kirchberg in Tirol, Austria, 13.-20.2. 2016.

Přednášky:

- (8) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Odstranění jedinstěnných uhlíkových nanotrubiček ze směsi jedno- a dvojitěnných uhlíkových nanotrubiček jejich reakcí s lithiem. Seminář studentů, Liblice, Česká republika, 11.-13.4. 2011.
- (9) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Determination of the content of SWCNTs in mixture of SWCNTs and DWCNTs by in-situ Raman spectroelectrochemistry. Seminář studentů, Liblice, Česká republika, 16.-18.4. 2012.
- (10) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Raman spectroscopy of CVD-graphene. Seminář studentů, Liblice, Česká republika, 24-26.3. 2013.
- (11) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Investigation of the doping of CVD-graphene in polyelectrolyte by Raman spectroscopy. Seminář studentů, Liblice, Česká republika, 28.-30.4. 2014.

Seznam použitých zkratek

1D – jednorozměrná soustava	HOMO - nejvyšší obsazený molekulový orbital
2D – dvourozměrná soustava	HOPG – vysoce uspořádaný pyrolytický grafit
1-LG – monovrstva grafenu	HRSEM – vysoce rozlišovací skenovací elektronová mikroskopie
AFM – mikroskopie atomárních sil	HRTEM - vysoce rozlišovací transmisní elektronová mikroskopie
APCVD – chemická depozice z par probíhající za atmosférického tlaku	IR – infračervená oblast
BWF – Breit-Wigner-Fano rozšíření	LA – laserová ablace
CNT – uhlíková nanotrubička	LPCVD - chemická depozice z par probíhající za nízkého tlaku
CP – cyklohexyl-2-pyrolidon	LUMO – nejnižší neobsazený molekulový orbital
CV – cyklická voltametrie	MP – N-methyl-2-pyrolidon
CVD – chemická depozice z par	MWCNT – vícevětné uhlíkové nanotrubičky
DFT – teorie funkcionálu hustoty	NIR – blízká infračervená oblast
DGU – ultracentrifugace s gradientem hustoty	NMR – nukleární magnetická resonance
DR – dvojresonanční proces	PAA – poly(akrylová kyselina)
DOS – hustota elektronových stavů	PAH – poly(allylamin hydrochlorid)
DS – dodecyl sulfát	PL – fotoluminiscence
DTGA – 1. derivace termogravimetrické křivky	PMMA – poly(methylmetakrylát)
DWCNT – dvojitěnné uhlíkové nanotrubičky	PSMA – poly(styren- <i>alt</i> -maleinová kyselina)
EDX – energeticky disperzivní rentgenová spektroskopie	RBM – radiální dýchací mód
ESR – elektronová spinová resonance	SDS – dodecyl sulfát sodný
FC - křivky měření magnetizace chlazené v nenulovém poli	SEM – skenovací elektronová mikroskopie
FWHM – pološířka (šířka v polovině výšky) píku	SQUID – supravodivé kvantové interferenční zařízení
HiPco – proces rozkladu CO za vysokého tlaku	STM – skenovací tunelovací mikroskopie

SWCNT – jednoděnné uhlíkové
nanotrubičky
TB – metoda těsné vazby
TCNE - tetrakynoethylén
TDPT – časově závislá perturbační teorie
TGA – termogravimetrická analýza
TTF - tetrathiafulvalen

TWCNT – trojděnné uhlíkové
nanotrubičky
UV – ultrafialová oblast
vHS – van Hoveho singularita
VIS – viditelná oblast
ZF – metoda skládání zón
ZFC – křivky měření magnetizace
chlazené v nulovém poli

Analysis of metal catalyst content in magnetically filtered SWCNTs by SQUID magnetometry

Barbara Pacakova · Zuzana Kominkova ·
Jana Vejpravova · Alice Mantlikova ·
Martin Kalbac

Received: 6 November 2014 / Accepted: 22 December 2014 / Published online: 6 January 2015
© Springer Science+Business Media New York 2015

Abstract Removal of the residual magnetic metal catalyst from the single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) is important prerequisite for many further applications. We present here a facile analysis method enabling direct control of the removed fraction of the catalyst nanoparticles (NPs) after purification. Determination of distribution of the magnetic moments attributed to the catalyst NPs enables proper interpretation of the efficiency and mechanism of the used purification process. The study has been performed on the SWCNTs containing magnetic metal NPs, exposed to sonication and magnetic filtration. Two different SWCNT precursors (HiPco and laser ablation SWCNTs), three solvents and multiple filtration steps, respectively, have been tested. Magnetic property measurements are supported by the results of thermal decomposition and Raman spectroscopy.

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s10853-014-8813-z) contains supplementary material, which is available to authorized users.

B. Pacakova · J. Vejpravova (✉) · A. Mantlikova
Institute of Physics of the ASCR, v.v.i., Na Slovance 2,
182 21 Prague 8, Czech Republic
e-mail: vejpravo@fzu.cz

Z. Kominkova · M. Kalbac
J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the ASCR, v.v.i.,
Dolejskova 3, 182 23 Prague 8, Czech Republic

Z. Kominkova
Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacky
University, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc,
Czech Republic

Introduction

Single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) were proposed to be promising candidates for many applications in electronics, energy storage or water cleaning technologies [1, 22, 41, 43], but even after several years of intensive research, there have still been many problems unsolved with respect to the sample purity, which is the limiting factor for the proposed applications.

Most of the SWCNT—preparation methods produce a material, which contains not only the pure SWCNTs, but also huge amount of impurities such as amorphous carbon, carbon nanoparticles and metal catalyst impurities (Fe, Co, Ni) in form of nanoparticles (NPs) encapsulated in carbon cages [5, 17, 39]. Even if it has been reported that the magnetic NPs can be used for the efficient separation of semi-conducting and metallic SWCNTs [24], metal impurities are mostly viewed as unwanted contaminants of the SWCNTs. Therefore, preparation of high-purity SWCNTs containing minimum of the metal catalyst is of high importance [8]. However, efficient removal of the metal catalyst precursor [4, 36, 40, 42] is very complicated task, especially if the high yield, efficiency [4, 21, 25, 38] and non-destructive effect on the SWCNTs themselves [17, 23] is accomplished. Despite all difficulties with the purification process itself, ultra-high purity of the SWCNTs can be reached today, with a carbon content of 99.5 wt% which has been achieved by a CO₂-assisted purification [8].

The most promising purification method, which uses magnetic nature of the catalyst as an advantage and enables to obtain undamaged SWCNTs of high purity [18, 25] is the magnetically assisted filtration (MF) [18, 19, 42]. The lowest reported residual metal content is 3.7 wt% applying only the MF and 0.3 wt% for the samples exposed to combination of oxidation and HCl treatment, followed by the MF [18].

In specific cases, analysis of the sample purity is even more important than the purification process itself. The presence of negligible amount of the magnetic metal catalyst complicates studies of the SWCNT physical properties and is undesired for several final applications [26, 29, 32–34], especially in the field of electrochemistry [31]. Proper evaluation of the purification process should be used for its further improvement and production of the metal-free SWCNTs [8].

There is a variety of methods allowing to determine residual metal content qualitatively [transmission electron microscopy (TEM) [25], energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)] or quantitatively with low [thermogravimetry (TGA), final yield], high [dc magnetization, ac susceptibility, electron paramagnetic resonance [21]] or ultra-high [extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) [4]] sensitivity. All methods provide either total or local amount of the metal in the samples, with indirect link to the exact properties of the magnetic metal species. If a sufficient amount of metal, which can be detected by magnetic measurements, still remains in the purified samples, valuable information about the particle size distribution or removed fraction of the NPs can be obtained.

Here we present use of the novel refinement method providing histograms of the remaining metal NPs within the samples [35]. Analysis of the distribution function of magnetic moments attributed to the residual metal NPs is used for the first time and its significance is demonstrated on two types of the SWCNT samples exposed to the MF process [18, 19, 42]. We demonstrate here that if the distribution of particle magnetic moments in the purified samples is known, it completes and clarifies contradictory results obtained by other analytical methods. Results determined from the magnetic property measurements are supported by the TGA and high-resolution scanning electron microscopy (HRSEM) with implemented EDX analysis. In addition, quality of the SWCNTs is examined by the Raman spectroscopy (RS) [11, 37].

Materials and methods

We have used two types of raw SWCNT samples in powder form. The SWCNTs sample by Sineurop Inc. was synthesized by laser ablation (LA). The HiPco SWCNTs were prepared from high-pressure carbon monoxide (HiPco) process and were purchased from Unidym. The SWCNT samples were purified in four steps (1) 5 mg of the powder was sonicated (30 min) in 10 ml of one of three different solvents dodecyl sulphate, *N*-methyl-2-pyrrolidone or 1-cyclohexyl-2-pyrrolidone (all by Sigma Aldrich). (2) Dispersion of the SWCNTs was magnetically filtered by continuous pouring of

the liquid over the NdFeB magnetic balls (by Magsy) with diameter of 6 mm stacked in the plastic tube. The filtration step was repeated for five or ten times, respectively, allowing estimation of the optimal number of repetitions. After each filtration step, the magnetic balls were rinsed in ultra-pure water in order to remove remaining aggregates that were attached to the magnetic balls. (3) Purified SWCNT samples were thoroughly rinsed with ultra-pure water under continuous vacuum filtration in order to remove residues of the solvent. (4) Finally, the SWCNT samples were dried at ambient atmosphere in the oven at 110 °C for 30 min. Abbreviations of all samples contain type of the SWCNT precursor, used solvent and number of filtration steps (Table 1). MF in principle does not affect composition of the metal catalyst NPs and serves for sorting of the SWCNTs and NPs, respectively. However, if the concentration of the NPs and consequently strength of mutual interparticle interactions is lowered, internal NP magnetic order can be affected in comparison with the precursor. Details could be found in review by Knobel et al. [20] and references therein.

SWCNT samples were characterized by several methods, such as the TGA, HRSEM with implemented EDX analysis, magnetic property measurements and RS. Also the final yield of each treated sample has been specified, comparing the masses of the samples before and after the purification, respectively.

HRSEM images were captured with the MIRA-3 Tescan microscope, with hm ¼ 15 kV and the Bruker Quantax EDS detector. TGA was performed in the thermogravimeter STA 449 F1 (Netzsch) in order to get the mass content of the metal precursor in the purified SWCNT. The SWCNT samples (about 0.1 mg) were heated up to 900 °C at heating rate of 5 K min⁻¹ in gas mixture containing 80 % of Ar and 20 % of O₂.

Magnetic measurements of the precursor and purified SWCNT samples were performed with use of the MPMS7XL-SQUID device (Quantum Design) up to the magnetic field of 7 T in the temperature range of 2–400 K. The zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) temperature dependencies of magnetization, $M(T)$ were measured in low external magnetic fields (20–100 mT). The magnetization isotherms, $M(B)$ were measured at 2, 10 and 300 K up to field of 4–7 T in both polarities. Unhysteretic $M(B)$ curves were analysed in the MINORIM software [33] in order to determine the magnetic moment (superspin), I distribution within the samples.

Raman spectra were collected at room temperature using a Raman spectrometer LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon). The incident light of 633 nm (He–Ne laser) was focused on the SWCNT samples with the 50x microscope objective. The laser power impinging on the SWCNT samples was about 1 mW.

Table 1 Summary of examined samples, used solvents, number of the MF steps and determined experimental parameters

Sample	Sonif.	MF	M_s^{2K} dAm ² =kg P	M_s^{300K} dAm ² =kg P	T_{MAX} (K)	T_{DIFF} (K)	I_0H_c dntP
HIPco_RAW	-	-	14.9	10.9	34	262	150
HiPco_MP_5x	MP	5x	33.0	27.9	36	242	148
HiPco_DS_5x	DS	5x	7.3	14.4	36	289	108
HiPco_DS_10x	DS	10x	22.6	11.2	34	193	117
LA_RAW	-	-	16.3	12.4	112	382	63
LA_DS_5x	DS	5x	13.1	8.4	184	395	35
LA_DS_10x	DS	10x	15.7	9.9	174	400	53
LA_CP_10x	CP	10x	10.6	8.6	188	400	52

MP N-methyl-2-pyrrolidone, DS dodecyl sulphate, CP 1-cyclohexyl-2-pyrrolidone, MF magnetic filtration

MF is the magnetic filtration with corresponding number of steps. M_s^{2K} and M_s^{300K} are the saturation magnetizations at 2 and 300 K, respectively

T_{MAX} and T_{DIFF} are the temperatures of the maximum at the ZFC curve measured in 50 mT and detaching point of the FC and ZFC curves, respectively, representing mean and maximum magnetic moments/volumes of the NPs found in the sample. I_0H_c is the coercivity at 10 K. Experimental errors reach 2 % for the M_s values, 2 K for the T_{MAX} and T_{DIFF} and 5 mT for the I_0H_c , respectively

Precursors are highlighted in bold

Results

We have studied the effect of magnetic filtration on the purity of the SWCNT samples prepared by laser ablation (LA_RAW) and HiPco process (HiPco_RAW), dispersed and sonicated in three different solvents. HRSEM was used for direct visualization of the raw samples, corresponding micrographs can be found in the Supplementary Information file (Fig. S1). EDX analysis confirmed the presence of Fe for the HiPco_RAW and the Co and Ni for the LA_RAW SWCNTs, respectively (see Supplementary Information file, Table S1). RS was used for a control of the quality of the purified SWCNTs. Yield of purification was comparable in all cases, reaching app. 20 %. TGA (Fig. 1) served for evaluation of the remaining metal mass content. Magnetic property measurements specified the amount and nature of remaining catalyst and helped to clarify mechanism of the purification process and its efficiency. The main attention has been devoted to the analysis of the l (hence particle volumes) distribution for both the precursors and purified samples, respectively.

Raman spectroscopy

The SWCNT samples were examined by RS before and after purification. Figure 2 shows a comparison of the Raman spectra of the raw and purified HiPco SWCNTs. The RBM region is obviously unaffected by the purification treatment. Hence, the resonant condition of the probed SWCNTs is conserved. The D mode located in the 1200–1400 cm^{-1} region exhibits a little variation within the purified samples, but the observed changes are only moderate. Thus it can be concluded that the amount of the

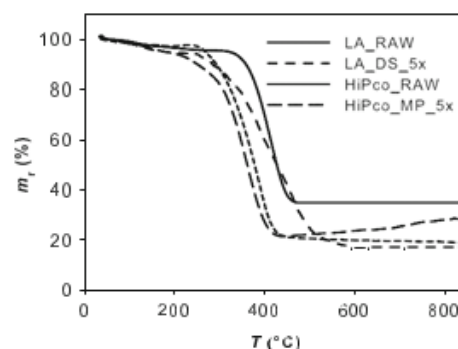


Fig. 1 Thermogravimetric analysis (TGA) of the selected samples

defects in the SWCNTs is not significantly affected by the treatment. It is clear from the narrow G⁻ mode in all the Raman spectra of the HiPco SWCNTs that mainly semi-conducting SWCNTs are probed by the 633 nm laser excitation energy. This mode seems to be also unchanged by the treatment.

Figure 3 shows a comparison of the Raman spectra of the raw and treated LA SWCNTs. As in the case of the HiPco SWCNTs, the RBM region of the LA SWCNTs is intact by the treatment. Due to the lower background in case of treated samples, the D mode is better resolved, but its intensity is not changed significantly. Thus the amount of defects in the LA SWCNTs remains almost the same after the treatment. The broad G⁻ mode suggests that mainly the metallic SWCNTs are probed by the 633 nm laser excitation energy. This mode becomes narrower for the samples exposed to treatment with DS surfactant which suggests some doping of the sample by the surfactant.

Fig. 2 Raman spectra of the HiPco SWCNT samples measured at 633 nm laser excitation wavelength

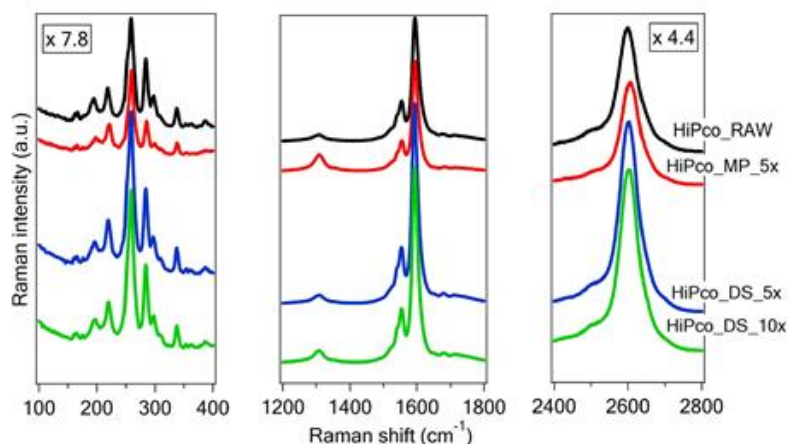
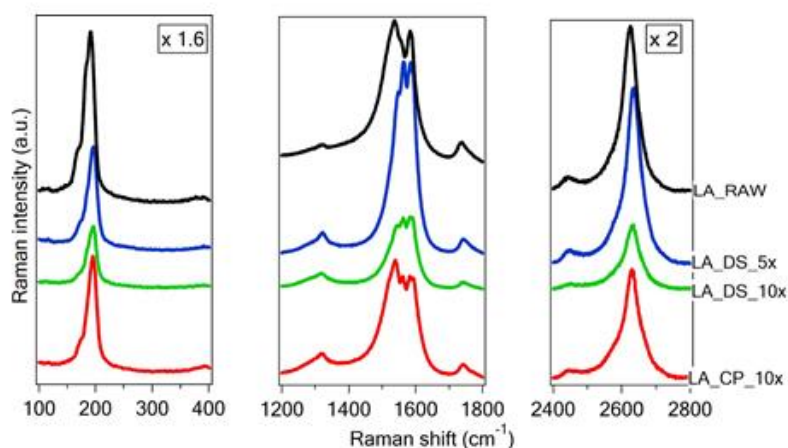


Fig. 3 Raman spectra of the LA SWCNT samples measured at 633 nm laser excitation wavelength



Thermogravimetry

TGA curves (Figs. 1, S2) provide residual mass content of the metal impurities in the SWCNT samples. By plotting the derivative of the TGA curves (inset in Fig. S2 in Supplementary Information file), we have also determined the temperature, T_d attributed to the oxidation of the graphite structure of the SWCNT samples. The values of the residual mass, m_r of the metal catalyst and the T_d are summarized in Table S1. Global decrease of the m_r has been observed for purified samples in comparison with the precursors.

Magnetic response of the samples

Parameters that completely characterize the magnetic response of the sample [4, 10, 20], hence the sample purity, are determined directly from the experimental data. If we

assume that micro-structural parameters of the NPs are not significantly affected by the purification, the following magnetic data are used for quantification of the residual metal NPs [20]. Zero-field-cooled and field-cooled (ZFC–FC) temperature dependencies of magnetization, $M(T)$ provide rough estimation of the particle size and their distributions [20]. Maximum at the ZFC curve, T_{MAX} can be attributed to the blocking temperature, T_B of the mean size fraction of the NPs, whereas detaching point of the FC and ZFC curves, T_{DIFF} belongs to the largest NPs found in the samples [30]. Shape of the low temperature (LT) part of the FC curve points at presence of the interparticle interactions, hence aggregation of the NPs [9, 10, 12].

Value of the saturation magnetization, M_s , determined from the magnetization isotherms, $M(B)$ curves, serves as the rough measure of the remaining metal content [20]. Coercivity, $l_0 H_c$ is in the first approximation attributed to the mean particle size [6, 14, 20]. Distributions of l in

individual samples could be refined directly from the $M(B)$ curves [7, 35]. Moreover, it is possible to determine parameters that enable direct comparison of the samples and make interpretation of the results more understandable. These parameters are the minimum and maximum particle diameters belonging to the T_{MAX} and T_{DIFF} - d_{min} and d_{max} [20], median particle magnetic moment, I_0 and corresponding median particle diameter, d_0 , together with the distribution width (determined as the FWHM of the distribution peak), r .

Purified HiPco SWCNTs

Magnetic properties of the metal catalyst in the HiPco_RAW SWCNTs were described elsewhere in detail [2]. HiPco_RAW sample contains core-shell-like Fe_3C NPs with diameter 2–3 nm (see Table 2 for details). The ZFC–FC curves of precursor and treated samples are shown in Fig. 4, the values of the T_{MAX} and T_{DIFF} could be found in Table 1.

Shift of the T_{MAX} for the treated samples is very low $\Delta T \approx 2$ K in comparison with the precursor, in contrast to the shift of the $T_{DIFF} \Delta T \approx 25$ –70 K. Saturation of the FC curve is very little for the precursor sample, but increases for the HiPco_MP_5x and HiPco_DS_5x samples, followed by subsequent decrease for the HiPco_DS_10x sample. Temperature dependence of the inverse magnetization of all samples deflects from the Curie-Weiss law, as could be found in the Supplementary Information file (Fig. S3). Values of the d_{min} and d_{max} (Table 2) were calculated using the formula valid for dependence of the blocking temperature, T_B on the particle volume [20] with $K_{eff} \approx 1.69 \times 10^6$ J/m³ [2].

It has been observed that the M_s decreases with increasing temperature, as expected for the metal catalyst NPs with magnetic core-shell structure [28]. However, M_s is significantly increased for all treated samples in comparison with the precursor (Tables 1, S2; Fig. 5) and decreases with increasing number of magnetic filtration steps (when comparing the HiPco_DS_5x and HiPco_DS_10x samples).

Finally, the $M(B)$ curves were refined in the MINORIM software [35], resulting fits and distribution of the l values for individual samples are depicted in Fig. 5. The unimodal distribution of l has been found for most of the HiPco-based samples, additional peak has been observed in the high- l regions for the HiPco_DS_5x sample (see inset in Fig. 5). The r value is lower for all purified samples in comparison with the precursor (Table 2). The I_0 values are summarized in Table 2, with corresponding NP diameters calculated as is described in [2].

Purified laser ablation SWCNTs

The ZFC–FC curves of the pristine and treated LA SWCNTs are depicted in Fig. 4. Maximum of the ZFC curve is very broad for all samples, in comparison with the HiPco-based samples. Shift of the T_{MAX} reaches 60–70 K for the treated samples, T_{DIFF} is close to maximum temperature of the measurement, 400 K (Table 1; Fig. 4). Significant difference between the precursor and treated SWCNTs is the second maximum at the ZFC curve, which appears between 350–380 K (Fig. 4; Table S2 in the Supplementary Information file). No saturation of the LT part of the FC curve has been observed; temperature

Table 2 Table of different NP diameters and other important magnetic parameters for samples before and after purification, respectively

Sample	d_{min} (nm)	d_{max} (nm)	d_0 (nm)	$I_0 \times 10^3$ μ_B	$r \times 10^3$	ΔM_s (%)
HiPco_RAW	2.37 ± 0.36	4.68 ± 0.70	2.71 ± 0.14	1.47 ± 0.07	3.04 ± 0.15	0
HiPco_MP_5x	2.42 ± 0.36	4.55 ± 0.53	2.78 ± 0.19	1.58 ± 0.11	2.34 ± 0.16	121
HiPco_DS_5x	2.41 ± 0.36	4.83 ± 0.68	2.87 ± 0.20	1.73 ± 0.12	2.20 ± 0.15	83
HiPco_DS_10x	2.37 ± 0.36	4.22 ± 0.72	2.64 ± 0.13	1.36 ± 0.07	1.36 ± 0.07	52
LA_RAW	–	–	4.10 ± 0.41 ^{Ca} 5.78 ± 0.58 ^{Nb}	5.59 ± 0.56	8.50 ± 0.85	0
LA_DS_5x	–	–	4.10 ± 0.21 ^{Ca}	5.59 ± 0.28	7.49 ± 0.37	-20
LA_DS_10x	–	–	5.78 ± 0.29 ^{Nb} 3.80 ± 0.19 ^{Ca}	4.46 ± 0.22	5.95 ± 0.30	-4
LA_CP_10x	–	–	5.36 ± 0.27 ^{Nb} 3.48 ± 0.35 ^{Ca} 4.90 ± 0.49 ^{Nb}	3.41 ± 0.34	4.36 ± 0.44	-35

d_{min} is the NP diameter attributed to fraction of the particles with blocking temperature, T_{MAX} ; d_{max} is the diameter of the largest NPs found in the sample with corresponding blocking temperature, T_{DIFF} ; d_0 is the mean NP diameter calculated from the mean magnetic moment, I_0 ; ΔM_s is increase of the M_s at 2 K with respect to the precursors. r is the FWHM of the main peaks, respectively

Fig. 4 The ZFC–FC curves for the HiPco (a) and LA (c) RAW SWCNTs together with purified samples (b,d) measured in small magnetic fields. Arrows indicate positions of individual T_{MAX} ; T_{MIN} and T_{DIFF} , respectively

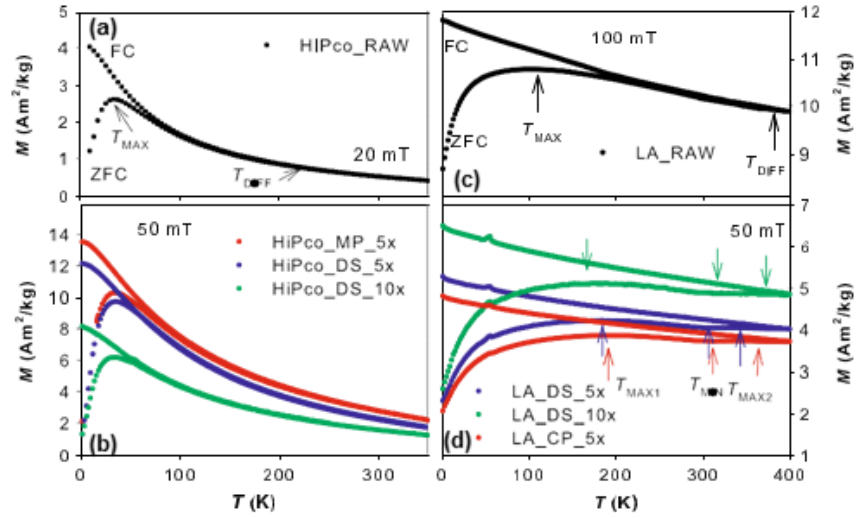
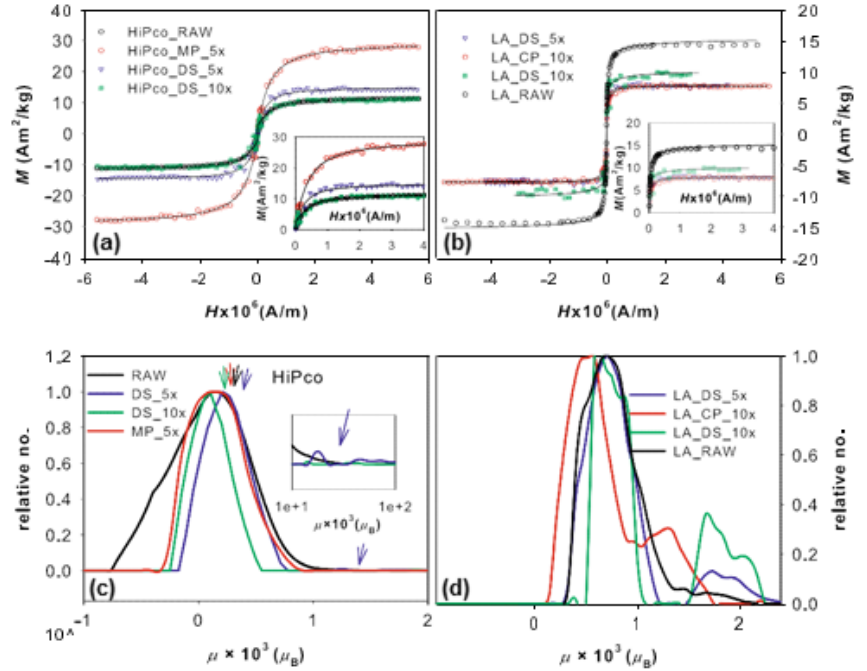


Fig. 5 a,b Magnetization isotherms measured at 300 K together with the refined curves (black line). Inset illustrates detail of the curves at low temperatures. c,d Distribution of the values of particle magnetic moment for individual samples, as a result of the refinement of the $M(B)$ curves [35]



dependence of inverse magnetization (Fig. S3 in the Supplementary Information file) is linear.

The value of the M_s at 2 K is decreased for all treated samples in comparison with the precursor, approximately 20 % for the DS (LA_DS_5x) and almost 35 % for the CP sonicated sample (LA_CP_10x), see Fig. 5 and Table 2. The M_s of individual samples decreases with increasing

temperature. Analysis of the $M(B)$ curves resulted in unimodal l distribution for the LA_RAW SWCNTs and bimodal l distribution for the purified samples (Fig. 5). The determined l_0 values attributed to the the main distribution peaks of all samples (see Fig. 5) could be found in Table 2, with corresponding diameters calculated both for the Co and Ni NPs, as is described in [2].

Discussion

Evaluation of the Raman spectra for all purified samples confirms that sonication and subsequent MF has negligible effect on the quality of the SWCNTs, thus the used purification process in general conserves original SWCNT properties. The TGA procedure demonstrates significant reduction of the metal content in the purified samples. The largest observed mass reduction of the metal catalyst content reaches 50 %, amount of the remaining metal quantified by m_r varies with respect to the used solvent and increasing number of the filtration steps. The observed variations of the m_r values can be understood by the proper interpretation of magnetic data, as is shown further.

Evaluation of the magnetic measurements allows to interpret results on treated SWCNTs and to discuss efficiency of the purification process in detail, especially using the I distribution. Rough examination of the ZFC curves (Fig. 4) gives an estimation of the particle size distribution in the samples [20, 30]. Values of the T_{MAX} and T_{DIFF} are proportional to the diameters of the mean (hence the most numerous) NP size fraction and largest NPs found in the samples, respectively. Difference of the T_{MAX} and T_{DIFF} is equivalent to the width of the particle size distribution. Because the exact value of the T_B (hence T_{MAX} and T_{DIFF}) is given by the particle volume as well as by the K_{eff} [20] which is also size dependent, the d_{min} and d_{max} values (Table 2) should be viewed as rough estimation of the real NP diameters. The LT part of the FC curves serves as a measure of the interparticle interaction strength in the samples [10]. In general, the flatter are the LT parts the stronger are the interactions. This effect can be interpreted as the presence of aggregates in the samples or simply as high NP spatial density. Thus if the temperature dependence of the magnetization does not obey the Curie-Weiss dependence [20] (temperature dependence of inverse magnetization is not linear, Fig. S3), there are strong interparticle interactions within the sample that confirms the presence of the NP aggregates [3, 15, 30].

The M_s serves as the rough indirect measure of the amount of remaining magnetic catalyst in the purified samples. Sonication itself does not modify properties of the individual NPs and their M_s [28], hence change of the M_s for purified samples is in principle comparable to the change of the m_r . However, the M_s of the NPs can be altered slightly by the presence of interparticle interactions, as the misalignment of the NP surface spins can increase or decrease the original M_s value [13, 27, 28]. The M_s can be also different for each individual NP size fraction [16], thus it should be rather used only as the supportive measure of the sample purity and its absolute values need to be discussed in context.

Analysis of the I distribution gives direct and complete information about the NP fractions persistent in the

samples after purification, hence enables to specify the purification process. For the unimodal distributions, position of maximum of distribution, the I_0 is attributed to the mean fraction of the NPs remaining in the samples. Comparison of the r values for the precursor and treated samples shows exactly which fraction of the catalyst NPs is missing after purification.

Interpretation of results for individual samples

The main observation for the HiPco purified samples is the significant removal of the metal precursor NPs with the smallest I and reduction of the NPs with the largest I , respectively, the most efficiently for ten MF steps. This can be easily deduced when comparing shapes of individual I distributions (Fig. 5) and exact r values (Table 2). Examining the results in detail, unimodal NP size distribution, manifested by single maximum at the ZFC curve (T_{MAX} , Fig. 4; Table 1) correlates very well with the unimodal I distribution obtained from refinement of the $M(B)$ curve. Values of the particle diameters calculated from the T_{MAX} ; d_{min} correspond in the range of the error with diameter calculated from the I_0 ; d_0 . The latter implies that use of the K_{eff} \approx 1.69×10^6 J/m³ is reasonable and estimations of the limiting particle size directly from the T_{MAX} and the T_{DIFF} correspond to the real NP size in the samples (to compare the values, see Table 2). Significant increase of the saturation of the LT part of the FC curve for all treated samples in comparison with the HiPco_RAW sample points at the presence of interparticle interactions, which indicates formation of the aggregates. Saturation of the FC curve is highest for the HiPco_MS_5x sample, lowers slightly for the HiPco_DS_5x sample and decreases for the HiPco_DS_10x sample, respectively. The observed decrease of the saturation with increasing number of the MF steps suggests that remaining aggregates are partially washed with increasing number of the MF steps.

The presence of the NP aggregates in the purified samples is not surprising and can be explained as follows: NPs that are not attached permanently to the SWCNTs (as those embedded inside the tubes) are dispersed in the liquid during sonication. Because these NPs are allowed to move freely, they can be attracted by other magnetic NPs and form aggregates easily during MF process. If some of these aggregates are not removed by the MF, it leads both to the saturation of the FC curve, increase of the M_s due to the interparticle interactions as well as non-homogeneous distribution of the remaining NPs within the purified samples. The presence of the aggregates therefore explains the observed fluctuations in the m_r values. Even if there is larger content of residual metal in the precursor than in purified samples, the NPs in the precursor are distributed

more homogeneously [2]. If the part of the purified sample with the aggregate inside, thus high local concentration of the NPs, is examined by TGA, residual m_r could be higher than m_r of the precursor.

In this approximation, also the observed evolution of the M_s for the purified samples (Table 1) is consistent with expectations. The increase of the M_s for the HiPco_MS_5x sample can be attributed either to the non-homogeneous distribution of the remaining NPs in the sample or rather to interparticle interactions that also increase the value of the single particle M_s [28].

The r is decreased for purified samples in comparison with the precursor. r is the lowest for the sample exposed to the highest number of filtration steps, HiPco_DS_10x, which demonstrates that MF itself is suitable for efficient removal of the magnetic precursor NPs. Appearance of the small peak at the distribution curve for the HiPco_MP_5x sample corresponds very well with increased T_{DIFF} in comparison with the rest of the samples. This peak is attributed to the remaining fraction of the large NPs with $l \approx 15 \times 10^3 l_B$ and $d \approx 5$ nm.

Concerning the LA purified samples, appearance of minimum and two maxima at the ZFC curves (Fig. 4), attributed to the bimodal particle size distribution corresponds qualitatively with the determined bimodal distribution of l (Fig. 5). Amount of the NPs in the purified samples is reduced and decreases with increasing number of the MF steps (Table 2; Fig. 5). It is obvious (Figs. 4, 5) that especially the middle-size fraction of the NPs is significantly reduced, whereas the NPs with lowest and highest l persist in the purified samples, respectively. Interpretation of the fact that evolution of the exact T_{MAX} , T_{MIN} and T_{DIFF} values does not correspond well to the shift of the multiple maxima at l distributions (Fig. 5) is complicated by the fact that the metal precursor in the LA SWCNTs could be present in different forms. For example, these various types of the metal precursor could be found in the NPs: pure Co, Ni or any Co–Ni–C alloy, each one with different K_{eff} . Thus even if all NPs in the sample have the same size, the T_B of individual NP types (Co, Ni or Co–Ni–SS–C alloy) is not similar. Shift of the T_B (means T_{MAX} , T_{MIN} and T_{DIFF}) is then not determined only by the removed size fraction of the NPs as in the case of the HiPco samples, but also by the exact effective anisotropy of the removed NPs. Because it is impossible to know both which type of the NPs (Co, Ni or Co–Ni–C alloy NPs) persisted in the precursor or in purified samples, we are not able to link directly particle l with their d , hence T_B . Thus l distribution describes residual metal content in purified samples much better than the evaluation of the standard dc magnetization curves.

The absence of the saturation at the LT part of the FC curves suggests that there are no significant interparticle

interactions between the NPs, hence no aggregates created during purification. The l values of the NPs in the LA precursor are almost four times larger than the l values for the HiPco samples (Table 2). The attraction potential of the NPs in the LA precursor and their ability to create aggregates is higher than for the NPs in the HiPco SWCNTs. The lack of creation of new aggregates in the LA purified samples could be thus understood as absence of the free NPs in sonicated solutions. Metal NPs are supposed to be attached and embedded to the LA SWCNTs stronger than the NPs in the HiPco SWCNT samples.

The significant decrease of r for all purified samples in comparison with the LA_RAW SWCNTs, mostly for the sample exposed to the highest number of the MF steps, LA_CP_10x (Table 2), confirms again efficiency of the MF process. NP diameter, d_0 calculated both for pure Co and Ni NPs was used only to approximate how large the NPs would be if they were purely metallic.

The yield of all purified samples is not very high (app. 20 %), but the values are comparable with the literature [18, 19, 42]. Hence it is clear that huge amount of the SWCNTs has been washed away together with the metal precursor. We suppose that incorporation of the magnetic NPs directly in the SWCNTs is the origin for this effect.

Comprehensive analysis of all our data demonstrates that if the magnetic signal of the purified samples is strong enough, measurement and subsequent analysis of the unhyseretic $M(B)$ curves, with the distribution of l as a result, provide complete and necessary information on the efficiency of the purification process. Time-consuming measurement of the $M(T)$ dependence is then not needed.

Conclusions

We have demonstrated that efficiency of the purification of the SWCNTs can be evaluated by inspecting distribution of the NP magnetic moments, l obtained from measurements of magnetization isotherms. The l distribution shows directly which fraction of the NPs has been removed and helps to explain mechanism of the purification process. If the purified SWCNTs provide a detectable magnetic signal, the l distribution can be used for fast estimation of the sample purity, prior to any further long-lasting experiments. Power of the proposed analysis is validated on two types of purified SWCNTs, HiPco and LA SWCNTs, sonicated in one of three different solvents and exposed to multiple MF steps. Results based on l distributions have been compared with dc magnetization curves, evolution of the saturation magnetization and coercivity, together with the thermogravimetry results. Quality of the purified SWCNTs has been examined by Raman spectroscopy.

It has been shown that SWCNT properties are unchanged by purification process. For each precursor, specific size fractions of the NPs have been removed by the MF and efficiency of the purification process has increased with increasing number of the MF steps. It has been demonstrated that the NPs in the HiPco SWCNTs can be dispersed in the solvent, thus removed by the MF more easily than the NPs contained in the LA SWCNTs. Due to the NPs strongly attached to the SWCNTs, significant amount of the SWCNTs has been washed away together with the catalyst. We have observed creation of the aggregates condensed of the free NPs in the HiPco purified samples, which introduced inaccuracy into the evaluation of the parameters representing the mass of the residual catalyst. This finally makes analysis of the magnetic moment distribution unique, reliable and very helpful method for evaluation of the SWCNT purity and consequently to control the purification process.

Acknowledgements This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under Project No. P204/10/1677. Magnetic measurements were performed in MLTL (<http://mltl.eu>), which is supported within the program of Czech Research Infrastructures (Project No. LM2011025).

Conflict of interest Authors declare no conflict of interest.

References

- Balandin AA (2011) Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat Mater* 10:569–581. doi:10.1038/nmat3064
- Bittova B, Poltiero V, Vejpravova J, Kalbac M, Burianova S, Mantlikova A, Danis S, Doyle S (2011) Magnetic properties of iron catalyst particles in HiPco single wall carbon nanotubes. *J Phys Chem C* 115:17303–17309. doi:10.1021/jp203365g
- Bittova B, Vejpravova JP, Morales MP, Roca AG, Niznansky D, Mantlikova A (2012) Influence of aggregate coating on relaxations in the systems of iron oxide nanoparticles. *Nano* 07:1250004. doi:10.1142/S179329201250004X
- Bittova BP, Kalbac M, Kubickova S, Mantlikova A, Mangold S, Vejpravova J (2013) Structure and magnetic response of a residual metal catalyst in highly purified single walled carbon nanotubes. *Phys Chem Chem Phys* 15:5992–6000. doi:10.1039/C3CP00087G
- Bronikowski MJ, Willis PA, Colbert DT, Smith KA, Smalley RE (2001) Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: a parametric study. *J Vac Sci Technol A* 19:1800–1805. doi:10.1116/1.1380721
- Carrey J, Mehdaoui B, Respaud M (2011) Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: application to magnetic hyperthermia optimization. *J Appl Phys* 109:083921. doi:10.1063/1.3551582
- Chen DX, Sanchez A, Taboada E, Roig A, Sun N, Gu HC (2009) Size determination of superparamagnetic nanoparticles from magnetization curve. *J Appl Phys* 105:083924. doi:10.1063/1.3117512
- Chen TC, Zhao MQ, Zhang Q, Tian GL, Huang JQ, Wei F (2013) In situ monitoring the role of working metal catalyst nanoparticles for ultrahigh purity single-walled carbon nanotubes. *Adv Funct Mater* 23:5066–5073. doi:10.1002/adfm.201300614
- Dormann J, Fiorani D, Cherkaoui R, Spinu L, Lucari F, D'Orazio F, Nogués M, Tronc E, Jolivet JP, Garcia A (1999) Collective glass state in a magnetic nanoparticle system. *Nanostruct Mater* 12:757–762. doi:10.1016/S0965-9773(99)00231-7
- Dormann JL, Fiorani D, Tronc E (1997) Magnetic relaxation in fine-particle systems, vol 98. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. doi:10.1002/9780470141571.ch4
- Dresselhaus MS, Jorio A, Hofmann M, Dresselhaus G, Saito R (2010) Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Lett* 10:751–758. doi:10.1021/nl904286r
- Fiorani D, Dormann JL, Cherkaoui R, Tronc E, Lucari F, D'Orazio F, Spinu L, Nogués M, Garcia A, Testa AM (1999) Collective magnetic state in nanoparticles systems. *J Magn Magn Mater* 196:143–147. doi:10.1016/S0304-8853(98)00694-5
- Frandsen C, Mørup S (2005) Spin rotation in α -Fe₂O₃ nanoparticles by interparticle interactions. *Phys Rev Lett* 94:027202. doi:10.1103/PhysRevLett.94.027202
- Garcia-Otero J, Garcia-Bastida AJ, Rivas J (1998) Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles. *J Magn Magn Mater* 189:377–383. doi:10.1016/S0304-8853(98)00243-1
- Hiroi K, Komatsu K, Sato T (2011) Superspin glass originating from dipolar interaction with controlled interparticle distance among c -Fe₂O₃ nanoparticles with silica shells. *Phys Rev B* 83:224423. doi:10.1103/PhysRevB.83.224423
- Iglesias O, Labarta A (2001) Finite-size and surface effects in maghemite nanoparticles: Monte Carlo simulations. *Phys Rev B* 63:184416. doi:10.1103/PhysRevB.63.184416
- Jorio A, Dresselhaus G, Dresselhaus M (eds) (2008) Carbon nanotubes, 1st edn, vol 111. Springer, Berlin Heidelberg
- Kim Y, Luzzi DE (2005) Purification of pulsed laser synthesized single wall carbon nanotubes by magnetic filtration. *J Phys Chem B* 109:16636–16643. doi:10.1021/jp0522359
- Kim Y, Torrens ON, Kikkawa JM, Abou-Hamad E, Goze-Bac C, Luzzi DE (2007) High-purity diamagnetic single-wall carbon nanotube buckypaper. *Chem Mater* 19:2982–2986. doi:10.1021/cm063006h
- Knobel M, Nunes WC, Socolovsky LM, de Biasi E, Vargas JM, Denardin JC (2008) Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *J Nanosci Nanotechnol* 8:2836–2857. doi:10.1166/jnn.2008.017
- Kolodiaznyh T, Pumera M (2008) Towards an ultrasensitive method for the determination of metal impurities in carbon nanotubes. *Small* 4:1476–1484. doi:10.1002/sml.200800125
- Liu X, Wang M, Zhang S, Pan B (2013) Application potential of carbon nanotubes in water treatment: a review. *J Environ Sci* 25:1263–1280. doi:10.1016/S1001-0742(12)60161-2
- Ma J, Wang JN (2008) Purification of single-walled carbon nanotubes by a highly efficient and nondestructive approach. *Chem Mater* 20:2895–2902. doi:10.1021/cm8001699
- McNicholas TP, Cantu V, Hilmer AJ, Tvrdý K, Jain R, Han R, Bellisario D, Ahn J, Barone PW, Mu B, Strano MS (2014) Magnetoadsorptive particles enabling the centrifugation-free, preparative-scale separation, and sorting of single-walled carbon nanotubes. *Part Part Syst Charact* 31:1097–1104. doi:10.1002/ppsc.201400072
- Monthieux M, Smith BW, Burtiaux B, Claye A, Fischer JE, Luzzi DE (2001) Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation. *Carbon* 39:1251–1272. doi:10.1016/S0008-6223(00)00249-9
- Moradian R, Fathalian A (2006) Ferromagnetic semiconductor single-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology* 17:1835–1842. doi:10.1088/0957-4484/17/8/005
- Mørup S, Hansen MF, Frandsen C (2010) Magnetic interactions between nanoparticles. *Beilstein J Nanotechnol* 1:182–190. doi:10.3762/binano.1.22

28. Merup S, Brok E, Frandsen C (2013) Spin structures in magnetic nanoparticles. *J Nanomater* 2013:1–8. doi:[10.1155/2013/720629](https://doi.org/10.1155/2013/720629)
29. Orellana W, Fuentealba P (2006) Structural, electronic and magnetic properties of vacancies in single-walled carbon nanotubes. *Surf Sci* 600:4305–4309. doi:[10.1016/j.susc.2006.01.158](https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.158)
30. Peddis D, Cannas C, Musinu A, Piccaluga G (2009) Magnetism in nanoparticles: beyond the effect of particle size. *Chem Eur J* 15:7822–7829. doi:[10.1002/chem.200802513](https://doi.org/10.1002/chem.200802513)
31. Pumera M (2012) Voltammetry of carbon nanotubes and graphenes: excitement, disappointment, and reality. *Chem Rec* 12:201–213. doi:[10.1002/tcr.201100027](https://doi.org/10.1002/tcr.201100027)
32. Pumera M, Iwai H (2009) Metallic impurities within residual catalyst metallic nanoparticles are in some cases responsible for “electrocatalytic” effect of carbon nanotubes. *Chem Asian J* 4:554–560. doi:[10.1002/asia.200800420](https://doi.org/10.1002/asia.200800420)
33. Pumera M, Iwai H (2009) Multicomponent metallic impurities and their influence upon the electrochemistry of carbon nanotubes. *J Phys Chem C* 113:4401–4405. doi:[10.1021/jp900069e](https://doi.org/10.1021/jp900069e)
34. Pumera M, Miyahara Y (2009) What amount of metallic impurities in carbon nanotubes is small enough not to dominate their redox properties? *Nanoscale* 1:260–265. doi:[10.1039/B9NR00071B](https://doi.org/10.1039/B9NR00071B)
35. van Rijssel J, Kuipers BW, Ern BH (2014) Non-regularized inversion method from light scattering applied to ferrofluid magnetization curves for magnetic size distribution analysis. *J Magn Magn Mater* 353:110–115. doi:[10.1016/j.jmmm.2013.10.025](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.10.025)
36. Rinzler AG, Liu J, Dai H, Nikolaev P, Huffman CB, Rodríguez-Macias FI, Boul PJ, Lu AH, Heymann D, Colbert DT, Lee RS, Fischer JE, Rao AM, Eklund PC, Smalley RE (1998) Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization. *Appl Phys A* 67:29–37. doi:[10.1007/s003390050734](https://doi.org/10.1007/s003390050734)
37. Saito R, Hofmann M, Dresselhaus G, Jorio A, Dresselhaus MS (2011) Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv Phys* 60:413–550. doi:[10.1080/00018732.2011.582251](https://doi.org/10.1080/00018732.2011.582251)
38. Shanov V, Yun YH, Schulz MJ (2006) Synthesis and characterization of carbon nanotube materials (review). *J Univ Chem Technol Metall* 41:377–390
39. Szabó A, Perri C, Csató A, Giordano G, Vuono D, Nagy JB (2010) Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials. *Materials* 3:3092–3140. doi:[10.3390/ma3053092](https://doi.org/10.3390/ma3053092)
40. Vaccarini L, Goze C, Aznar R, Micholet V, Journet C, Dernier P (1999) Purification procedure of carbon nanotubes. *Synth Met* 103:2492–2493. doi:[10.1016/S0379-6779\(98\)01087-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01087-X)
41. Wang Q, Arash B (2014) A review on applications of carbon nanotubes and graphenes as nano-resonator sensors. *Comput Mater Sci* 82:350–360. doi:[10.1016/j.commatsci.2013.10.010](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.10.010)
42. Wu C, Li J, Dong G, Guan L (2009) Removal of ferromagnetic metals for the large-scale purification of single-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem C* 113:3612–3616. doi:[10.1021/jp810163u](https://doi.org/10.1021/jp810163u)
43. Zhang Q, Huang JQ, Qian WZ, Zhang YY, Wei F (2013) The road for nanomaterials industry: a review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage. *Small* 9:1237–1265. doi:[10.1002/sml.201203252](https://doi.org/10.1002/sml.201203252)

Available at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Towards quantification of the ratio of the single and double wall carbon nanotubes in their mixtures: An in situ Raman spectroelectrochemical study

Zuzana Komínková^{a,b}, Vaclav Vales^a, Mark C. Hersam^{c,d}, Martin Kalbac^{a,c}

^a J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, CZ-18223 Prague 8, Czech Republic

^b Palacký University, Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Tř. 17. Listopadu 12, CZ-77146 Olomouc, Czech Republic

^c Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, Evanston, IL 60208-3108, United States

^d Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, IL 60208-3108, United States

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 April 2014

Accepted 6 July 2014

Available online 10 July 2014

ABSTRACT

Mixtures containing different weight ratios of single wall carbon nanotubes (SWCNT) and double wall carbon nanotubes (DWCNT) were prepared and studied by in situ Raman spectroelectrochemistry. Two components of the G' mode in the Raman spectra, which can be resolved at high electrode potentials, were assigned to the signals from inner tubes of DWCNT and outer tubes of DWCNT together with SWCNT. The dependence of the ratios of these two components of the G' mode on the nominal amount of SWCNT and DWCNT in the samples was simulated so that the residual amount of SWCNT in the original DWCNT could be determined. Additionally, the individual contributions of all components of carbon nanotubes into the total area of the G' mode at high electrode potentials were estimated from the simulation.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Double wall carbon nanotubes (DWCNT) are a special case of multi walled carbon nanotubes. The outer wall protects the inner one from the environment, which allows the inner tube to keep its unique properties while the outer tube can be modified to improve the adhesion of nanotubes to polymers in composites [1], to facilitate targeting of nanotubes for drug delivery [2,3], or to enhance selectivity and sensitivity of nanotube-based chemical sensors [4]. This growing list of DWCNT applications has motivated the development of methods to grow, separate, and purify DWCNT [5,6].

To accelerate improvements in the growth, separation, and purification of DWCNT, methods for quantifying the purity of DWCNT are needed. Since the main contaminants in DWCNT samples are usually single wall carbon nanotubes (SWCNT), this task is challenging due to difficulties in distinguishing between individual types of CNT. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) is practically the only technique that allows quantification of the amount of DWCNT compared to SWCNT by direct counting [7,8]. However, this procedure is time consuming and thus only a small fraction of the sample can be probed by HRTEM.

Raman spectroscopy is a sensitive characterization method for carbon-based materials, such as carbon nano-

* Corresponding author.

E-mail address: martin.kalbac@jh-inst.cas.cz (M. Kalbac).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.013>

0008-6223/© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

tubes, graphene and peapods, due to the strong resonant enhancement of the Raman signal [9]. It provides information about diameter distribution [10], electronic type of nanotubes [11], defects [12–14], strain [15,16] and/or doping [17,18]. The important Raman active bands, which appear in the Raman spectra of carbon nanotubes, are the radial breathing mode (RBM), the tangential displacement mode (TG), the disorder induced mode (D) and the high frequency, two phonon mode (G').

The radial breathing mode is observed as a peak in the 100–300 cm^{-1} range and is often considered as a fingerprint for SWCNT because its frequency (ω_{RBM}) is related to the tube diameter d [19]:

$$\omega_{\text{RBM}} [\text{cm}^{-1}] = 217.8/d [\text{nm}] + 15.7 \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

The RBM mode is observed both for inner and outer tubes of DWCNT, however it is difficult to distinguish between the inner tubes of DWCNT and thin SWCNT.

Two other prominent features of carbon nanotubes, the tangential (TG) and the high frequency mode (G'), are only weakly dependent on the nanotube diameter [20], hence the position of these modes provides little to no information about the diameter distribution of the tubes.

It has been shown previously that combining electrochemical doping and Raman measurements of carbon nanotubes can provide significantly more insight into the understanding of carbon nanotube properties [21–23]. In contrast to chemical doping, electrochemistry allows reproducible, precise and well-controlled doping of carbon nanotubes. In particular, electrochemical charging leads to a shift of the Fermi level. As the energy of a van Hove singularity is reached, the corresponding interband transition is bleached and the Raman resonance is quenched [17]. In contrast to single wall carbon nanotubes, the electrochemical doping of double wall carbon nanotubes is more complex [24,25]. For example, it has been shown that the effects of doping of inner tubes depend on specific combinations of electronic structure of the outer and inner tubes. These effects are well distinguishable in samples sorted by electronic type [26]. Nevertheless, even for samples with DWCNT of mixed electronic types, one may follow the general trend that the effect of electronic charge is stronger for outer tubes than inner tubes [24,25].

An attempt to quantify the SWCNT and the DWCNT in their mixtures was realized by combination of the Raman spectroscopy and chemical doping [27]. However, this approach suffered from a pure control of doping level of the sample, which made the method experimentally challenging [27]. In addition the model presented in the latter study did not consider possible contamination of initial DWCNT with SWCNT which often occurs.

Here, we focus on Raman spectroelectrochemical measurements of SWCNT, DWCNT and their mixtures. The electrochemical doping is reproducible and the applied potential can be precisely tuned. This is a great advantage of electrochemical doping as compared to the chemical doping. The subsequent analysis of the data allowed us to construct a calibration curve, i.e. the dependence of the relative integral intensity of the upshifted peak on the relative content of SWCNT in the mixture. The calibration curve thus serves as

a tool for determining the proportion of SWCNT compared to DWCNT in a mixed sample.

2. Experimental

2.1. Sample preparation and characterization

The samples of SWCNT and DWCNT were obtained from Unydim, USA and Thomas-Swan, UK. For the analysis, mixtures of SWCNT and DWCNT (4:1, 2:1, 1:1, 1:2 and 1:4 SWCNT to DWCNT ratios) were prepared by adding SWCNT into the commercial DWCNT sample. The electrochemical measurements were performed using a three electrode system connected to an Autolab PGSTAT (Ecochemie). In order to obtain homogeneous CNT film, the probed samples (typically less than 11 g) were sonicated for about 5 min in ethanol and a drop of the dispersion was evaporated on Pt electrode. The counter electrode was represented by Pt-wire and Ag-wire was employed as a reference electrode. The electrolyte solution was LiClO_4 (0.2 M) in dry acetonitrile (both from Aldrich). The in situ Raman spectroelectrochemistry of the SWCNT/DWCNT mixture in different quantity ratios was investigated in the electrode potential range between - 1.5 V and 1.5 V (in steps of 0.3 V) vs. Ag and between 1.0 V and 1.5 V (in steps of 0.1 V) vs. Ag. At this experimental conditions we found the behavior of the sample with respect to applied electrode potential to be uniform.

The Raman spectra were excited by a 1.96 eV laser, and the spectra were recorded by a Labram HR spectrometer (Horiba Jobin Yvon) interfaced to an Olympus microscope (objective 50x). The laser power impinging on the cell window was about 1 mW.

2.2. Description of the simulation model

For the analysis of the measured Raman data of the SWCNT/DWCNT mixtures measured at different potentials, we focused on the evolution of the G' mode. We assumed that SWCNT and the outer tubes of DWCNT (o-DWCNT) are affected by the electric potential in the same way and therefore their G' modes are shifted equally. On the other hand, the inner tubes of DWCNT (i-DWCNT) are nominally protected from the electric field by the outer tubes, which implies that its G' mode is not shifted and can be distinguished from the shifted G' mode. The relative area of the G' mode corresponding to SWCNT and o-DWCNT normalized to the total area of G' mode (A) thus depends on the relative amount of SWCNT in the mixture (m). We assume the following model to simulate the dependence of A on m ,

$$A_{\text{226}} = \frac{[m + (1-m)t]w_s + (1-m)(1-t)w_o}{[m + (1-m)t]w_s + (1-m)(1-t)(w_o + i_w)} \quad (2)$$

where t is the relative amount of SWCNT in nominally pure DWCNT, and the parameters w_s , w_o , w_i describe the contributions of individual tubes (SWCNT, o-DWCNT, and i-DWCNT) to the G' mode. While w_s , w_o , w_i are assumed to be constant for different mixtures at a single potential, t is supposed to be constant for both all mixtures and potentials. All of these

parameters can be determined from the fit of this model to the measured data.

3. Results and discussion

In our study, we probed SWCNT, DWCNT and their mixtures by in situ Raman spectroelectrochemistry. Fig. 1 shows Raman spectra of the pure SWCNT sample obtained at different electrode potentials. The frequencies of the RBM bands of the SWCNT sample are 197, 218, 258 and 283 cm^{-1} , and according to Eq. (1), the RBM bands correspond to tube diameters of about 1.20, 1.08, 0.90 and 0.82 nm, respectively. Electrochemical charging leads to an overall bleaching of the intensity of the Raman signal. The bleaching is roughly symmetric for both cathodic and anodic doping, which reflects the mirror pairs of van Hove singularities. The electrochemical charging of the carbon nanotubes causes a shift of the Fermi level. According to a simple model, as soon as the Fermi level reaches the level of a van Hove singularity it erases the electronic transitions from/to this particular singularity. If the Raman process is in resonance with such a singularity, strong bleaching of the Raman signal is expected. Previous detailed studies showed that the bleaching occurs already when any electronic state of SWCNT is filled/depleted [17,28]. This effect can easily be seen in the case of the RBM mode since it has a relatively narrow resonance window [29].

The frequency of the TG mode is found at 1593 cm^{-1} in SWCNT without any electrode potential. During positive charging, the TG mode of semiconducting tubes shows an upshift which depends on the tube diameter because of the simultaneous action of the changed force constant and the phonon renormalization effect [30]. The TG mode is shifted

in frequency (to 1604 cm^{-1}) and broadened at higher positive potentials (1.0–1.5 V). The attenuation of the Raman spectra (excited at 1.96 eV) is usually explained by the loss of resonance through quenching of the optical transitions E_{11}^M and E_{22}^M in narrower tubes.

At higher positive potentials (1.0–1.5 V) a broadening of the G' mode has also been observed. Smaller splitting of the G' mode was previously observed also for isolated metallic SWCNT, indicating a gentle splitting of the van Hove singularities due to the trigonal warping effect [31,32]. This effect is quenched in nanotube bundles and can therefore be excluded in our case.

The Raman bands in electrochemically charged DWCNT are shown in Fig. 2. It is important to note that this DWCNT sample also contains a portion of SWCNT. According to Eq. (1), the RBM bands with frequency at 153, 197, 215, 253 and 283 cm^{-1} correspond to tube diameters of about 1.59, 1.20, 1.10, 0.92 and 0.82 nm, respectively. The response of DWCNT to the electrode potential is different as compared to SWCNT, since the bleaching of the RBM bands depends on whether the particular tube is inner or outer [33]. The fast bleaching mode of the RBM bands at 153 cm^{-1} was assigned to outer tubes, the peaks at 197 and 283 cm^{-1} were assigned to SWCNT while the slow bleaching modes at 215 and 253 cm^{-1} were tentatively assigned to the inner tubes. The slow bleaching of the Raman signal of the inner tubes is in agreement with previous studies [24–26,33] and it can be rationalized by a delayed charge transfer from outer to inner tube [26]. A previous study [30] of SWCNT showed also an upshift of the TG mode during positive charging due to a change of the force constant and the phonon renormalization effect. However, the latter effect is postponed for inner tubes. Therefore the TG bands of the

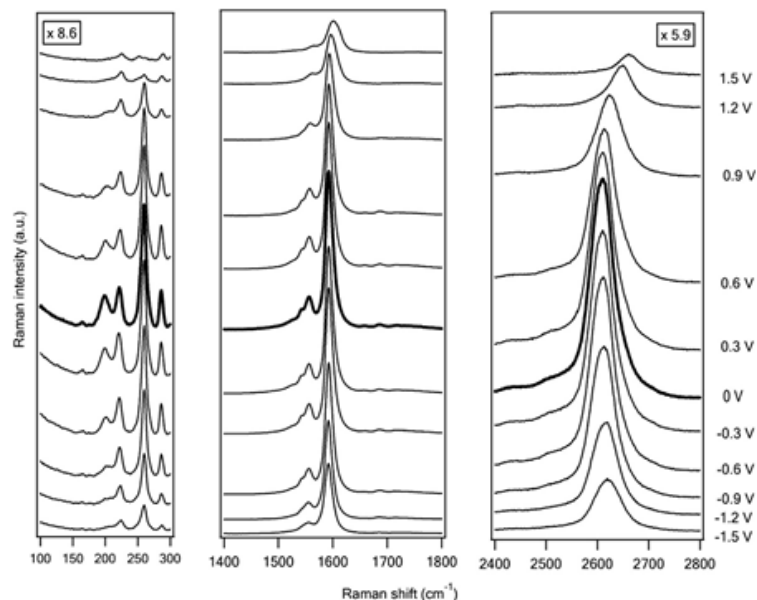


Fig. 1 - In situ Raman spectroelectrochemical data of SWCNT (HiPco) in the electrode potential range from - 1.5 to 1.5 V. The spectra are excited by 1.96 eV (633 nm) laser radiation. The electrochemical potential is labeled next to each curve.

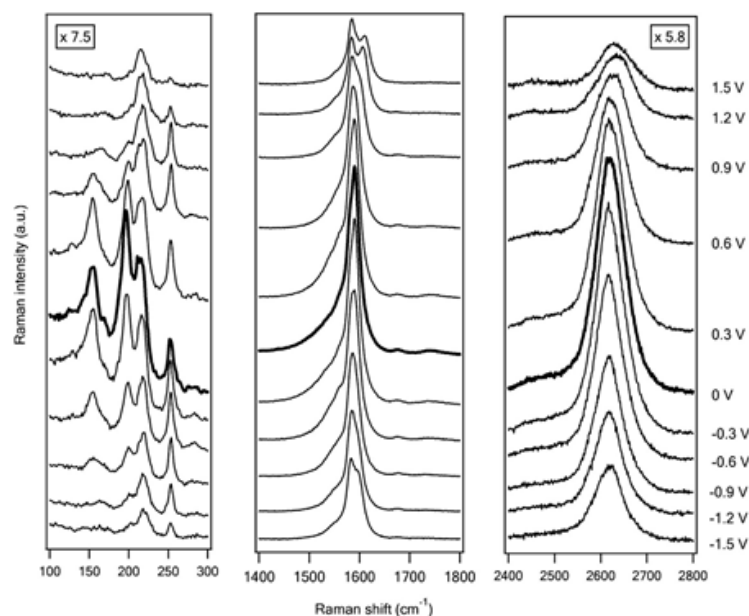


Fig. 2 - In situ Raman spectroelectrochemical data of a DWCNT sample in the electrode potential range from - 1.5 to 1.5 V. The spectra are excited by 1.96 eV (633 nm) laser radiation. The electrochemical potential is labeled next to each curve.

inner and outer tubes of DWCNT can be distinguished at high anodic potentials, which results in a characteristic doublet of the peak of the TG mode. A broadening and splitting of the G' mode has also been observed at higher positive potentials.

The doping-induced splitting of the TG and G' modes is specific for DWCNT and can therefore be used for evaluation of the purity of DWCNT. The DWCNT in our sample have diameters of outer and inner tubes in the range of about 1.6 and 0.8–0.9 nm, respectively. These two regions of diameters manifest themselves as two distinct G' modes. Hence, the low frequency component corresponds to inner tubes and the high frequency component to outer tubes. The inner and outer tubes correspond to different electronic transitions, which are involved in their resonance process. The outer tubes are resonantly enhanced through the E_{21} transition, while the inner tubes through the E_{22} transition at an excitation energy of 1.96 eV. Therefore, the TG and G' modes splitting at positive potentials can be used as another indication of DWCNT in the sample, as is shown in Fig. 2.

In order to evaluate the amount of SWCNT vs. DWCNT one would suggest using the RBM, TG and G' modes since potential induced changes are observed for all these bands. The RBM intensity dependence on potential is however significantly different for tubes on and off resonance due to the relatively narrow resonance window for the RBM band [29]. In addition the diameter of the tubes plays a significant role in assignment of RBM bands to SWCNT and DWCNT. Generally, the bleaching of tubes with larger diameter is faster since the van Hove singularities are closer to the Fermi level. In our previous study [34] we demonstrated that using in situ Raman spectroelectrochemistry it is possible to qualitatively differ-

entiate SWCNT from the inner tubes of DWCNT by analysis of the RBM bands intensity during the electrochemical doping. This is because intensity of the RBM band of inner tubes of DWCNT remains almost unchanged upon the electrochemical charging, while the RBM intensity of SWCNT is bleached significantly. The RBM bands are very sensitive to doping, however they have also very narrow resonance window. This brings two disadvantages: first several laser excitation energies must be used to characterize the sample by Raman spectroscopy since each tube needs specific laser excitation energy. The second disadvantage is that the intensity of the RBM bands is affected differently for different combinations of electronic types of tubes in DWCNT [33]. Therefore, the RBM bands of SWCNT can be distinguished from RBM bands of inner tubes but this is only qualitative sorting of the Raman features and it would be quite difficult to extract a quantitative information. The resonance window of the D, the G and the G' mode is much broader [35–37], hence in this work we could obtain a quantitative information about the content of SWCNT and DWCNT in the sample. Furthermore, in this work we employ the change in the frequency of Raman bands rather than change in intensity with applied potential. The TG and G' modes both split at high anodic potentials, hence the inner and outer tube can be resolved. It was previously found that the combination of electronic type of the inner and outer tubes in DWCNT affects the charge induced changes of the TG mode of the inner tubes [26]. This would again complicate the quantification of the SWCNT/DWCNT ratio. On the other hand, the G' mode dependence on electrode potential seems to be more beneficial for the distinguishing outer tube and inner tube of DWCNT [38]. In

addition, the G' mode shift is relatively strong at high positive potentials (see Fig. 1). Therefore, the G' mode is a good candidate for the quantification of the ratio of the SWCNT/DWCNT ratio.

In order to evaluate the SWCNT/DWCNT ratio, we prepared mixtures of SWCNT and DWCNT in ratios of 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 and 1:4 and each of them was analyzed by in situ Raman spectroelectrochemistry. Each measurement was repeated 5 times at different locations on the sample and the data were averaged in order to get better statistics. The G' mode broadening increases with increasing anodic potential. On the other hand, the intensity decreases with increasing electrode potential, which in turn complicates the decomposition of the G' mode to the contribution of SWCNT and DWCNT. For this reason, we focused on the potential range between 1.0 and 1.5 V since the peak splitting is observable and the decrease of the intensity of the G' mode is reasonable. The G' mode was fitted by two peaks with a Lorentzian line shape, where the low frequency peak was assigned to the inner tube of DWCNT and the high frequency peak to the outer tubes of DWCNT and to SWCNT.

In order to obtain reliable results, several fitting constraints were applied. Since the mixing of two types of carbon nanotubes should not affect their individual properties, the only parameter that is expected to change for different mixing ratios at any given potential is the ratio of the integral intensity of both peaks. Therefore, the full width at half maximum (FWHM) of the low-frequency and the high-frequency peaks and the spectral shift between these two peaks were kept the same for all the mixtures at each potential.

An example of the fits of the G' mode with two peaks at 1.5 V electrode potential is shown in Fig. 3. The G' mode is partly overlapping with the G mode (at around 2450 cm^{-1}). For this reason, the G' mode had to be fitted as well, however it was not used for the analysis. Fig. 3 shows the peak evolution for both bands of the G' mode with increasing amount of SWCNT in the mixtures at 1.5 V electrode potential. With increasing amount of SWCNT in the mixture, the relative intensity of the high frequency peak increases and the intensity of the low frequency peak, which corresponds to the inner tube of the DWCNT, decreases. The position of the low frequency component of the G' mode is at about 2605 cm^{-1} . The high frequency component of the G' mode of the DWCNT is blue shifted by 37 cm^{-1} to 2642 cm^{-1} . The frequency of the G' mode of the inner tubes of the DWCNT does not change with increasing electrode potential, since they are shielded by the outer tubes.

Fig. 4 shows the Raman shift between the low and the high frequency components of the G' mode for each measured value of electrode potential fitted for all mixtures together. As we already mentioned, the broadening of the G' mode increases with increasing positive potential. This effect is in accordance with our results. With increasing anodic potential, the Raman shift between the two bands of the G' mode is increasing.

To complete characterization of the behavior of the two bands of the G' mode at applied electrode potential, we also focused on the FWHM of each band at different positive potentials fitted for all mixtures together (see Fig. 5). From the curve corresponding to the low frequency peak, it is

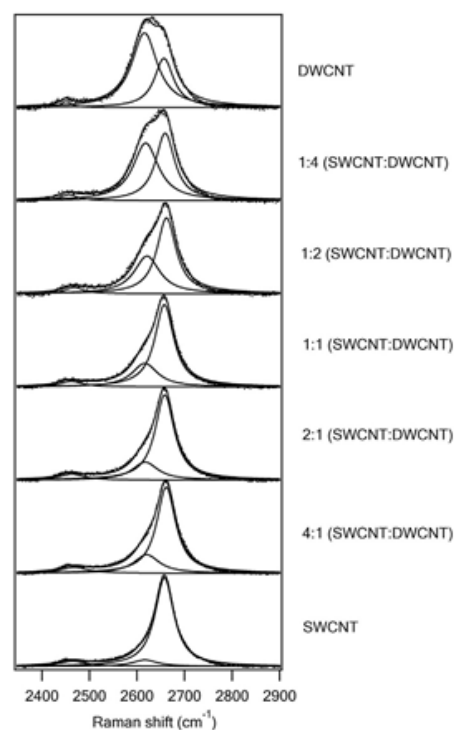


Fig. 3 - The G' mode and their fits for different ratios of DWCNT to SWCNT in samples measured at 1.5 V electrode potential. The dotted lines represent the experimental points and the solid lines their fit with a Lorentzian line shape.

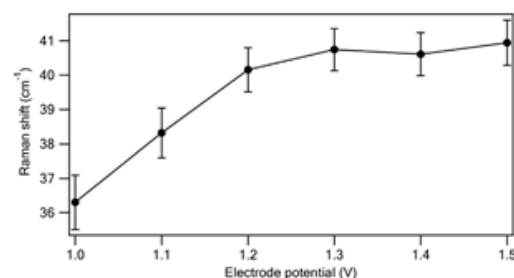


Fig. 4 - Raman shift between the two bands of the G' mode at different electrode potentials (1.0–1.5 V). The error bars from the fits are depicted.

evident that its FWHM increases to 1.4 V and is then slightly decreased, but this narrowing is within the fitting errors. This effect is the opposite in the case of the FWHM of the high frequency peak. With increasing electrode potentials, the FWHM of the high frequency peak decreases to 1.3 V and then increases. These changes at the highest electrode potential could be caused by the weak Raman signal at 1.5 V.

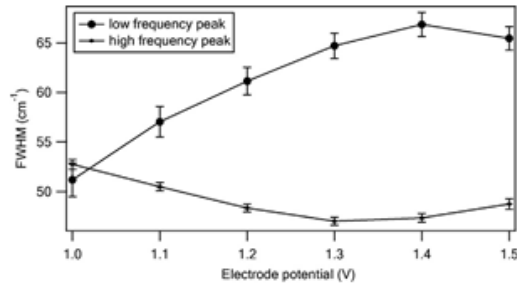


Fig. 5 - Evolution of the full width at half maximum (FWHM) of the two bands of the G' mode with increasing electrode potential. The error bars from the fits are depicted.

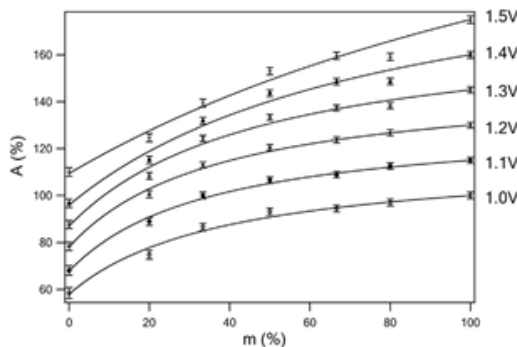


Fig. 6 - The dependence of the ratios of the G' peak corresponding to SWCNT and outer tubes of DWCNT normalized by the total area of the G' mode peaks (A) on different nominal ratios of SWCNT vs. total amount of nanotubes in the samples (m) in the range of electrode potentials between 1.0 and 1.5 V (in steps of 0.1 V). The curves were upshifted for better clarity. The error bars from the fits are depicted.

In the next part of our study, we calculated the content of SWCNT in the original DWCNT (see Fig. 6). We fitted the dependence of the ratios of the high frequency peak to the total area of both bands of the G' mode (A) on nominal ratios of SWCNT vs. total amount of tubes (m) for each mixture of SWCNT vs. DWCNT using the simulation described above. In the simulation the relative amount of SWCNT in nominally pure DWCNT (t) and three parameters corresponding to the contributions of each individual carbon nanotube type, i.e. SWCNT, i-DWCNT and o-DWCNT (w_s, w_i, w_o), were taken into account. As already mentioned, at the highest electrode potentials the G' mode is more broadened and decreased in intensity in comparison with the G' mode at lower electrode potentials. This effect complicates the decomposition of the G' mode to the contribution of SWCNT and DWCNT.

From the data obtained from fits of the two bands of the G' mode at different electrode potentials, we were able to calculate the contributions of each carbon nanotube type into the

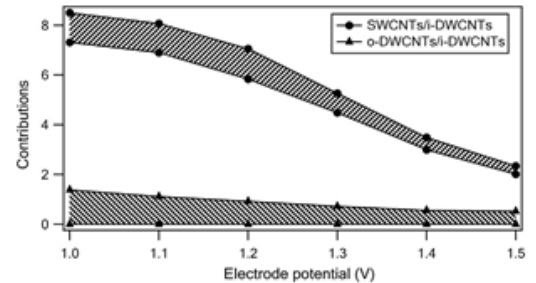


Fig. 7 - Area ratio of the G' band of outer tubes of DWCNT (o-DWCNT) and SWCNT relative to inner tubes of DWCNT (i-DWCNT) at different electrode potentials. In the graph the upper and lower limits are drawn for individual contributions.

G' mode. As mentioned above, we assumed that the low frequency peak corresponds to the inner tubes of DWCNT and the high frequency peak corresponds to the outer tubes of DWCNT together with SWCNT. Since the inner tubes should be almost unaffected by the electric potential, the contributions to the G' intensity of the outer tubes of the DWCNT and the SWCNT, respectively, were normalized to the intensity of the inner tubes of the DWCNT. The dependences of the individual area of the contributions of carbon nanotubes are plotted in Fig. 7. From Fig. 7 it is obvious that the SWCNT contribute significantly more to the area of the G' mode than the outer tubes of DWCNT. These results are in accordance with the Raman spectra in Figs. 1 and 2. From the RBM modes of the SWCNT and the DWCNT, it can be seen that the outer tubes of the DWCNT have the largest diameter and in these tubes, the van Hove singularities are closer to each other than in the case of carbon nanotubes with smaller diameters. For this reason, the intensity of the Raman features of the outer tubes of the DWCNT is bleached faster than that of other carbon nanotubes with smaller diameters in our sample and at high electrode potentials their contributions are almost negligible. From the plots corresponding to the SWCNT, and also to the DWCNT to a lesser extent, a drop of the contributions into the G' mode with increasing positive electrode potential is evident. The amount of SWCNT in initial DWCNT has been determined from the fit to $t=10\%$. However, the parameter w_o that describes the contribution of the outer tubes of the DWCNT, strongly correlates with the amount of the SWCNT in initial nominally pure DWCNT. Nevertheless it can be said that there is a maximum 14% of SWCNT in nominally pure DWCNT. The producer approximated 15% of SWCNT in DWCNT, which is in a good match to our data. In general the sensitivity of the method to the amount of 'SWCNT contamination' depends on the quality of the measured data. From the comparison of the result obtained by our method and from TEM, we can estimate that in our case, the minimum detectable amount of SWCNT in SWCNT/DWCNT mixture is about 5%.

In case of thick bundles it is possible that there would be a slightly different doping of the tubes in the center of the

bundle and tubes at the surface of the bundle. However, the effect seems to be unimportant since the frequency change of the G' mode with respect to the doping is quite robust.

In addition we note that the changes in electronic structure of tubes induced by the doping are in general dependent on the tube diameter and chirality [17] and electronic type of inner/outer tube in case of DWCNT [26,33]. However, there is a strong difference in the behavior of the inner tube of DWCNT and SWCNT with respect to doping. Hence, we do not expect a significant effect of the SWCNT/DWCNT specific diameter on the result of our analysis. In case of very large differences in diameters, there can be unfavorable overlap of the G' mode of inner tubes and SWCNT at certain electrode potential. However, this issue can be resolved by a simple change of the potential at which the sample would be analyzed.

4. Conclusions

We developed a new procedure to evaluate the relative amount of DWCNT and SWCNT in their mixtures. The method is based on analysis of the G' mode in the Raman spectra in electrode potentials from 1.0 to 1.5 V. The G' mode has been found to split with increased electrode potential due to a different dependence of the G' mode frequency of inner tubes of DWCNT and SWCNT on electrode potential. From the experimental ratio of the low and high frequency peaks of the G' mode, a calibration curve was constructed and used to evaluate the amount of DWCNT in the original sample. The average proportion of SWCNT in the original DWCNT was up to 14%.

Acknowledgements

The authors thank to Dr. M. Motta for providing DWCNT/SWCNT samples. The work was supported by the MSM (contract No. LL1301) and Czech Grant agency (P204/10/1677). M.C.H. acknowledges funding from the United States National Science Foundation (DMR-1006391 and DMR 1121262).

REFERENCES

- [1] Jacob Muthu SD, Paskaramoorthy R. Double-wall carbon nanotube-reinforced polyester nanocomposites: improved dispersion and mechanical properties. *Polym Compos* 2012;33:666–71.
- [2] Neves V, Heister E, Costa S, Tilmaciu C, Flahaut E, Soula B, et al. Design of double-walled carbon nanotubes for biomedical applications. *Nanotechnology* 2012;23:365102.
- [3] Elhissi AMA, Ahmed W, Hassan IU, Dhanak VR, D'Emanuele A. Carbon nanotubes in cancer therapy and drug delivery. *J Drug Deliv* 2012;2012:837327.
- [4] Huang J, Ng AL, Piao Y, Chen C-F, Green AA, Sun C-F, et al. Covalently functionalized double-walled carbon nanotubes combine high sensitivity and selectivity in the electrical detection of small molecules. *J Am Chem Soc* 2013;135:2306–12.
- [5] Green AA, Hersam MC. Processing and properties of highly enriched double-wall carbon nanotubes. *Nat Nanotechnol* 2009;4:64–70.
- [6] Green AA, Hersam MC. Properties and application of double-walled carbon nanotubes sorted by outer-wall electronic type. *ACS Nano* 2011;5:1459–67.
- [7] Iwasaki T, Morikane R, Edura T, Tokuda M, Tsuboi K, Wada Y, et al. Growth of dense single-walled carbon nanotubes in nano-sized silicon dioxide holes for future microelectronics. *Carbon NY* 2007;45:2351–5.
- [8] Zheng L, Satishkumar B. Kinetics studies of ultralong single-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem C* 2009;113:10896–900.
- [9] Jorio A, Fantini C, Pimenta M, Capaz R, Samsonidze G, Dresselhaus G, et al. Resonance Raman spectroscopy (n, m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes. *Phys Rev B* 2005;71:075401.
- [10] Dresselhaus M, Dresselhaus G. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon NY* 2002;40:2043–61.
- [11] Brown S, Jorio A, Corio P, Dresselhaus M, Dresselhaus G, Saito R, et al. Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes. *Phys Rev B* 2001;63:155414.
- [12] Kalbac M, Hsieh Y-P, Farhat H, Kavan L, Hofmann M, Kong J, et al. Defects in individual semiconducting single wall carbon nanotubes: Raman spectroscopic and in situ Raman spectroelectrochemical study. *Nano Lett* 2010;10:4619–26.
- [13] Miyamoto Y, Rubio A, Berber S, Yoon M, Tománek D. Spectroscopic characterization of Stone-Wales defects in nanotubes. *Phys Rev B* 2004;69:121413.
- [14] Lehtinen O, Nikitin T, Krasheninnikov AV, Sun L, Banhart F, Khriachtchev L, et al. Characterization of ion-irradiation-induced defects in multi-walled carbon nanotubes. *New J Phys* 2011;13:073004.
- [15] Reich S, Jantoljak H, Thomsen C. Shear strain in carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Phys Rev B* 2000;61:R13389–92.
- [16] Duan X, Son H, Gao B, Zhang J, Wu T, Samsonidze GG, et al. Resonant Raman spectroscopy of individual strained single-wall carbon nanotubes. *Nano Lett* 2007;7:2116–21.
- [17] Kalbac M, Farhat H, Kavan L, Kong J, Sasaki K, Saito R, et al. Electrochemical charging of individual single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano* 2009;3:2320–8.
- [18] Fischer JE. Chemical doping of single-wall carbon nanotubes. *Acc Chem Res* 2002;35:1079–86.
- [19] Araujo PT, Doorn SK, Kilina S, Tretiak S, Einarsson E, Maruyama S, et al. Third and fourth optical transitions in semiconducting carbon nanotubes. *Phys Rev Lett* 2007;98:067401.
- [20] Souza Filho A, Jorio A, Samsonidze G, Dresselhaus G, Pimenta M, Dresselhaus M, et al. Competing spring constant versus double resonance effects on the properties of dispersive modes in isolated single-wall carbon nanotubes. *Phys Rev B* 2003;67:035427.
- [21] Kalbac M, Kavan L, Dunsch L. In situ Raman spectroelectrochemistry of SWCNT bundles: development of the tangential mode during electrochemical charging in different electrolyte solutions. *Diam Relat Mater* 2009;18:972–4.
- [22] Corio P, Jorio A, Demir N, Dresselhaus M. Spectroelectrochemical studies of single wall carbon nanotubes films. *Chem Phys Lett* 2004;392:396–402.
- [23] Okazaki K, Nakato Y, Murakoshi K. Characteristics of Raman features of isolated single-walled carbon nanotubes under electrochemical potential control. *Surf Sci* 2004;566–568:436–42.
- [24] Kavan L, Kalbac M, Zukalová M, Krause M, Dunsch L. Electrochemical doping of double-walled carbon nanotubes: an in situ Raman spectroelectrochemical study. *ChemPhysChem* 2004;5:274–7.

- [25] Kalbac M, Kavan L, Zukalova M, Dunsch L. In situ vis-near-infrared and Raman spectroelectrochemistry of double-walled carbon nanotubes. *Adv Funct Mater* 2005;15:418–26.
- [26] Kalbac M, Green AA, Hersam MC, Kavan L. Probing charge transfer between shells of double-walled carbon nanotubes sorted by outer-wall electronic type. *Chemistry* 2011;17:9806–15.
- [27] Kim Y-A, Muramatsu H, Kojima M, Hayashi T, Endo M, Terrones M, et al. The possible way to evaluate the purity of double-walled carbon nanotubes over single wall carbon nanotubes by chemical doping. *Chem Phys Lett* 2006;420:377–81.
- [28] Kalbac M, Kavan L. Influence of the resonant electronic transition on the intensity of the Raman radial breathing mode of single walled carbon nanotubes during electrochemical charging. *J Phys Chem C* 2009;113:16408–13.
- [29] Park J, Oyama Y, Saito R, Izumida W, Jiang J, Sato K, et al. Raman resonance window of single-wall carbon nanotubes. *Phys Rev B* 2006;74:165414.
- [30] Kalbac M, Farhat H, Kavan L, Kong J, Dresselhaus MS. Competition between the spring force constant and the phonon energy renormalization in electrochemically doped semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett* 2008;8:3532–7.
- [31] Souza Filho A, Jorio A, Samsonidze G, Dresselhaus G, Dresselhaus M, Swan AK, et al. Probing the electronic trigonal warping effect in individual single-wall carbon nanotubes using phonon spectra. *Chem Phys Lett* 2002;354:62–6.
- [32] Souza Filho A, Jorio A, Swan A, Untü M, Goldberg B, Saito R, et al. Anomalous two-peak G'-band Raman effect in one isolated single-wall carbon nanotube. *Phys Rev B* 2002;65:085417.
- [33] Kalbac M, Green AA, Hersam MC, Kavan L. Tuning of sorted double-walled carbon nanotubes by electrochemical charging. *ACS Nano* 2010;4:459–69.
- [34] Kalbac M, Kavan L, Dunsch L. In situ Raman spectroelectrochemistry as a tool for the differentiation of inner tubes of double-wall carbon nanotubes and thin single-wall carbon nanotubes. *Anal Chem* 2007;79:9074–81.
- [35] Laudenbach J, Hennrich F, Telg H, Kappes M, Maultzsch J. Resonance behavior of the defect-induced Raman mode of single-chirality enriched carbon nanotubes. *Phys Rev B* 2013;87:165423.
- [36] Popov V, Lambin P. Resonant Raman intensity of the totally symmetric phonons of single-walled carbon nanotubes. *Phys Rev B* 2006;73:165425.
- [37] Kalbac M, Kavan L, Farhat H, Kong J, Dresselhaus MS. Large variety of behaviors for the Raman G' mode of single walled carbon nanotubes upon electrochemical gating arising from different (n, m) of individual nanotubes. *J Phys Chem C* 2009;113:1751–7.
- [38] Kalbac M, Kavan L, Zukalová M, Dunsch L. Electrochemical tuning of high energy phonon branches of double wall carbon nanotubes. *Carbon NY* 2004;42:2915–20.

◆ Carbon Nanotubes

Selective and Scalable Chemical Removal of Thin Single-Walled Carbon Nanotubes from their Mixtures with Double-Walled Carbon Nanotubes

Zuzana Komínková,^[a, b] Václav Válek,^[a] and Martin Kalbáč*^[a, b]

Abstract: Double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) are materials in high demand due to their superior properties. However, it is very challenging to prepare DWCNTs samples of high purity. In particular, the removal of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) contaminants is a major problem. Here, a procedure for a selective removal of thin-diam-

eter SWCNTs from their mixtures with DWCNTs by lithium vapor treatment is investigated. The results are evaluated by Raman spectroscopy and in situ Raman spectroelectrochemistry. It is shown that the amount of SWCNTs was reduced by about 35% after lithium vapor treatment of the studied SWCNTs–DWCNTs mixture.

Introduction

Double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) consist of one outer and one inner walled carbon nanotube. In contrast to single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), DWCNTs exhibit improved performance for several applications, such as field effect transistors,^[1, 2] field emission,^[3, 4] transparent conductors,^[5] and polymer composites.^[6] DWCNTs can also be used in the development of outer-wall-selective functionalization schemes^[7] or for applications in biological systems.^[8, 9]

DWCNTs can be prepared by several approaches. The most frequently used methods are chemical vapor deposition,^[10] catalytic arc discharge, or thermal treatment of peapods, where SWCNTs are filled with various molecules such as fullerenes,^[11, 12] anthracene,^[13] or ferrocene^[14] and then transformed into DWCNTs by using moderate- or high-temperature reactions. For many applications it is important to use uniform samples; hence, several separation methods have been developed. The carbon nanotubes can be separated by electronic type (semiconducting or metallic),^[15–19] diameter,^[20–22] length,^[22, 23] or by number of walls.^[24, 25] Although procedures for cleaning the carbon nanotubes from amorphous carbon or metal catalyst

are widely investigated,^[26–30] a specific removal of SWCNTs from their mixtures with DWCNTs is still a challenging task. A possible method to selectively separate SWCNTs is the density gradient ultracentrifugation (DGU) method with iodixanol^[20, 25, 31] or sucrose^[15] as a gradient medium. However, DGU is relatively expensive. Hence, it is not applicable for removal of SWCNT residuals from DWCNT samples on a large scale. Consequently, the development of a new separation method is of high interest.

Recently, it has been demonstrated that SWCNTs can be etched by lithium vapor treatment.^[32] This motivated our study aimed at removing small-diameter SWCNTs, which often contaminate DWCNT samples.

Raman spectroscopy is a frequently used method in studies of carbon nanostructures such as SWCNTs, DWCNTs, peapods, or graphene owing to the strong resonant enhancement of the Raman signal.^[33] The important Raman-active vibrations of carbon nanotubes include the radial breathing mode (RBM), the tangential displacement mode (G, also known as TG), the disorder-induced mode (D), and the high frequency, two phonon mode (G', also known as 2D). The radial breathing mode is often considered as a fingerprint of SWCNTs, because its frequency (ω_{RBM}) is related to the tube diameter d_t according to Equation (1)^[34]

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + (0.057)d_t^2} \quad (1)$$

The other Raman modes of carbon nanotubes, the G and the G' modes are only weakly dependent on the nanotube diameter;^[35, 36] hence, the positions of these modes are not usually used to obtain information about the diameter distribution of the tubes. The D mode is induced by the presence of defects in the carbon nanotube and it is explained by double-resonant Raman scattering theory.^[37–39] Nevertheless, the amount of defects is rather evaluated from the intensity ratio of D and

[a] Z. Komínková, V. Válek, Dr. M. Kalbáč
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry
Academy of Sciences of the Czech Republic
Dolejškova 3, 18223 Prague 8 (Czech Republic)
E-mail: martin.kalbac@i-inst.cas.cz

[b] Z. Komínková, Dr. M. Kalbáč
Department of Physical Chemistry, Faculty of Science
Palacký University, 17. listopadu 12, 77146 Olomouc (Czech Republic)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201501729>.

© 2015 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

G mode, which is less dependent on the doping of the sample.^[40]

Raman spectroscopy does not allow us to distinguish between SWCNTs and DWCNTs under normal circumstances. However, if Raman spectroscopy is combined with high-pressure measurements,^[41, 42] or with electrochemistry, SWCNTs, DWCNTs or even triple-walled CNTs

(TWCNTs) can be distinguished in their mixtures. From Raman spectroelectrochemical experiments, one can even quantify the SWCNT/DWCNT ratio.^[43] The effect of the electrochemical doping of DWCNTs is more complex than SWCNTs. The simplest approach considers the DWCNT to be a three-layer capacitor;^[44] This model shows that most of the charge carriers are located on the outer tube of the DWCNT, which explains the slower attenuation of the RBM bands corresponding to the inner tubes of DWCNTs compared with the outer tubes during electrochemical doping.^[45] More detailed studies showed that the electronic structure of the inner and outer tubes is crucial for enabling charge transfer. The van Hove singularity of the inner tube is filled only if the electronic states of the outer tube, which are higher than those of inner tube, are also filled.^[46, 47] This happens at different doping levels for different combinations of the electronic type of inner and outer tubes. Consequently, it would be difficult to address the inner tube content by using RBM mode intensity. On the other hand, the effect of different charging of the inner tubes is not so important for the quantification of tubes based on the frequencies of the G and/or G' modes. At sufficiently large doping, the Raman G and G' modes of the inner and outer tubes are well separated. In other words, the doping is not used to quantify the amount of inner tubes, but it is rather used to separate the Raman peaks of the DWCNTs and SWCNTs and we quantify the SWCNT/DWCNT ratio from thus-separated bands. Consequently, by careful tuning of the potential, one can find the optimum charging for quantification of DWCNTs in general nanotube samples.^[43]

In our present study, we have applied Li vapor treatment to a mixture of SWCNTs and DWCNTs to remove the SWCNTs from the sample. We used Raman spectroscopy and in situ Raman spectroelectrochemistry to monitor the removal of the SWCNTs and also to quantify the purity of the DWCNTs.

Results and Discussion

To remove SWCNTs from their SWCNT-DWCNT mixtures, the samples were heated in Li vapor and subsequently annealed in hydrogen to reduce the amount of defects (for details, see the Experimental Section).

Figure 1 shows the SEM images of the pristine sample (SWCNT-DWCNT mixture), Li vapor treated sample, and Li vapor treated sample after annealing. It can be seen that the amount of impurities increased after the treatment with Li

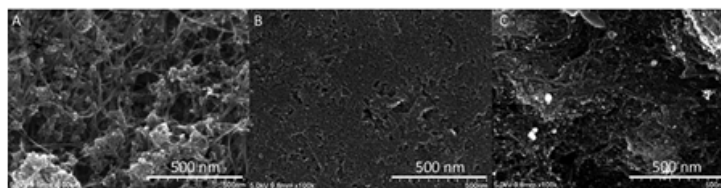


Figure 1. Scanning electron microscopy images of examined samples: A) pristine sample (SWCNT-DWCNT mixture), B) Li vapor treated sample, and C) Li vapor treated sample after annealing.

vapor (Figure 1 B) compared with the pristine sample (SWCNT-DWCNT mixture; Figure 1 A). Nevertheless, after washing and annealing, the amount of impurities was reduced (Figure 1 C). The thermogravimetric analysis of the sample is shown in Figure S1 in the Supporting Information.

Figure 2 shows a comparison of the Raman spectra of all samples (all preparation steps) measured in a "dry" state (without electrolyte) and also the Raman spectra of the standard

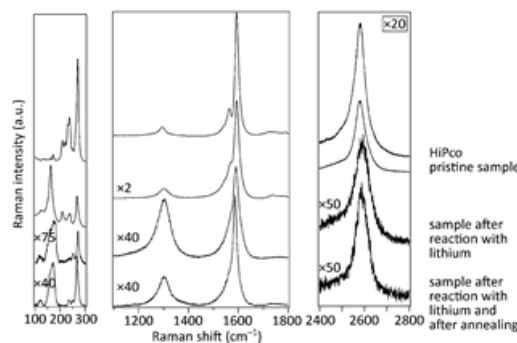


Figure 2. Raman data of the HiPco sample, the pristine sample (SWCNT-DWCNT mixture), the Li vapor treated sample, and the Li vapor treated sample after annealing. The Raman spectra are measured in a dry state without electrolyte. The spectra were obtained using 1.58 eV (785 nm) laser radiation and are offset for clarity.

HiPco sample for comparison. The spectra are measured with a 1.58 eV laser excitation energy. The HiPco sample contains a broad range of diameters of SWCNTs, which is also demonstrated by investigating the RBM region of the Raman spectra. By using Equation (1), one can estimate the distribution of diameters to be between 0.7–2 nm. The frequencies of the important RBM bands of the HiPco sample are 171, 211, 220, 231, 236, and 272 cm^{-1} and the frequencies of the RBM bands of the pristine sample (SWCNT-DWCNT mixture) are 161, 211, 238, and 270 cm^{-1} . According to Equation (1), the RBM bands of the pristine sample (SWCNT-DWCNT mixture) correspond to tube diameters of about 1.50, 1.12, 0.98, and 0.86 nm, respectively. Clearly, it is difficult to distinguish the Raman bands of the inner tubes of DWCNTs from those of SWCNTs. For example, the RBM band at 211 cm^{-1} appears both in the spectra of the HiPco sample and the SWCNT-DWCNT mixture, which ten-

tatively suggests that this particular band may correspond to SWCNTs. An important difference between the Li vapor treated sample compared with the pristine sample, is the missing RBM band at 211 cm^{-1} , indicating that the assignment of this particular band to SWCNTs was correct and this SWCNT has been successfully removed by the lithium vapor treatment. (We further confirm the assignment later in this study by in situ Raman spectroelectrochemistry.) The RBM peak with the frequency of 176 cm^{-1} , corresponding presumably to an outer double-walled carbon nanotube, is still present in the sample. Also, the RBM peaks with frequency 238 and 267 cm^{-1} , assigned tentatively to inner tubes of double-walled carbon nanotubes, are not significantly affected by the reaction with Li vapor. To remove the structural defects, annealing of the Li vapor treated sample at 500°C in a hydrogen and argon atmosphere was performed. The measured Raman spectra in the RBM region confirm that there are no significant changes in the sample composition induced by annealing (Figure 2).

The frequency of the D mode is found at about 1295 cm^{-1} for the pristine sample (SWCNT-DWCNT mixture). The intensity of the D mode increased after the chemical reaction of the carbon nanotubes with lithium and it decreased again after subsequent annealing. We assume that the reaction of the carbon nanotubes with Li leads to formation of new defects in the nanotubes and to formation of amorphous carbon from SWCNTs, which is shown by the increased intensity of the D mode. Thermal annealing, conversely, seems to remove amorphous carbon and partially restore the damaged nanotube wall, which is indicated by a decrease in Raman intensity of the D mode of the Li vapor treated sample after annealing.

The frequency of the G mode is found at 1590 cm^{-1} in the pristine sample and this frequency does not change after Li vapor treatment of the sample. The annealed sample showed only slight blueshift of about 4 cm^{-1} of the G mode. The frequency of the G mode is found at 2580 cm^{-1} in the pristine sample (SWCNT-DWCNT mixture). For the Li vapor treated sample, before and after annealing, we observed negligible redshifts of about 3 and 6 cm^{-1} , respectively (in comparison to the pristine sample). As we discuss later, the redshifted component of the G mode usually corresponds to the inner tube of DWCNTs;^[45] hence, our results suggest a relative increase in the amount of DWCNTs in the sample, presumably by removal of SWCNT.

In Figure 3, the results of the in situ Raman spectroelectrochemical measurements of the pristine sample (excited by 1.58 eV laser excitation energy) are shown. Generally, the electrochemical charging of carbon nanotubes leads to an overall bleaching of the intensity of their Raman signal. The bleaching is roughly symmetrical for negative and positive doping owing to the mirror pairs of the van Hove singularities in electronic structure of carbon nanotubes. Electrochemical charging of carbon nanotubes causes a shift of the Fermi level. At the moment when the Fermi level achieves the level of the van Hove singularity, it erases the electronic transitions from/to this particular singularity. If Raman signal is in resonance with this particular van Hove singularity, strong bleaching of the Raman intensity is observed. It has been shown previously that the re-

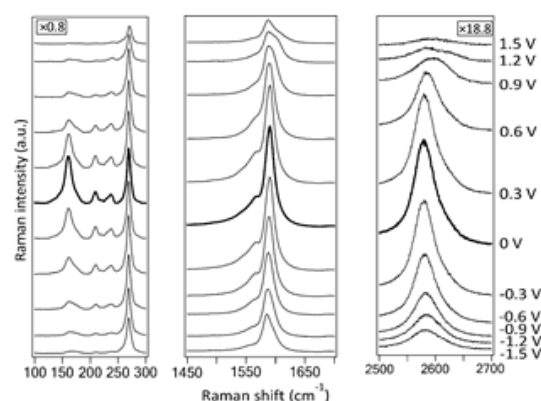


Figure 3. In situ Raman spectroelectrochemical data for the pristine sample (SWCNT-DWCNT mixture) in the electrode potential range between -1.5 and 1.5 V . The spectra were obtained using 1.58 eV (785 nm) laser radiation. The electrode potential is labeled next to each curve.

sponse to electrode potential is different for SWCNTs and DWCNTs.^[45, 48] The examined pristine sample contains both SWCNT and DWCNT; hence, the bleaching is not identical for all bands in the RBM region. The fast bleaching of the RBM at 161 and 211 cm^{-1} and the relatively slower bleaching of the modes at 238 cm^{-1} and 270 cm^{-1} can be seen in Figure 3. A plot of the dependence of the normalized intensity on the important RBM bands of the pristine sample as a function of electrode potential is shown in Figure 4 for easier comparison. Figure 4 shows that the RBM bands of the inner tubes in DWCNTs are bleached less than the RBM bands of the outer tubes of DWCNTs during application of electrode potential, which is in agreement with previous studies.^[46] Consequently, the SWCNTs, the outer tubes of DWCNTs, and the inner tubes of DWCNTs can be differentiated. If the intensity of the RBM peak is rapidly decreasing with increasing electrode potential, it is assumed that the signal is coming from the single-walled

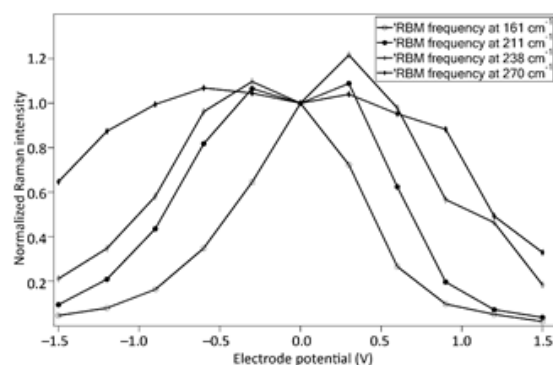


Figure 4. Normalized intensity of the RBM bands of the SWCNT-DWCNT mixture as a function of the electrode potential. The peak intensity is relative to the peak intensity at 0 V .

carbon nanotube or from the outer tube of the double-walled carbon nanotube. If the intensity of the RBM peak is bleached slowly with increasing electrode potential, it is assumed that the Raman signal is from the inner tube of DWCNTs.

According to Equation (1) and Figure 4, we can thus conclude that the RBM peak with the frequency of 161 cm^{-1} corresponds to the outer wall of a double-walled carbon nanotube. The data also suggest that the RBM peak with frequency 211 cm^{-1} corresponds to single-walled carbon nanotubes, which is in agreement with our previous assumption. (This RBM peak could alternatively be assigned to the outer tube of very thin DWCNTs. However, according to Equation (1), the RBM frequency at 211 cm^{-1} corresponds to a tube diameter 1.12 nm . Taking into account the interlayer distance in graphite (0.34 nm), the maximum diameter of the inner tube would be 0.44 nm , which is most likely too small. In addition, we did not find any indication of such small-diameter tubes in the Raman spectra.) The assignment of the band at 238 cm^{-1} is not straightforward based on spectroelectrochemical data. On the other hand, we can conclude that the RBM peak with frequency 270 cm^{-1} corresponds to the inner tube of double-walled carbon nanotubes.

The carbon nanotubes exhibited an upshift of the G mode during positive charging because of the simultaneous action of the changed force constant and the phonon renormalization effect. For negative charging, these effects have an opposite sign, which leads to a less pronounced upshift of the G mode frequency. The inner tubes of DWCNTs are less affected by electrode potential; hence, the shift of the corresponding G mode is observed at higher electrode potentials compared with the shift of the G mode of the outer tubes of DWCNTs or SWCNTs and, consequently, the G mode splits.¹⁴⁸ This effect is also observed here in Figure 3. Due to similar reasons, a broadening of the G mode has been also observed at higher positive potentials (Figure 3). The doping-induced splitting of the G and G' modes is typical for DWCNTs. Therefore, the G and G' splitting at positive potentials can be used as another indication of DWCNTs in the sample, as shown in Figure 3.¹⁴⁹

The Raman spectra of Li vapor treated carbon nanotubes were measured in situ during electrochemical charging in the range of electrode potential between -1.5 and $+1.5\text{ V}$ (Figure 5).

The development of bleaching of the RBM modes of Li-treated sample is almost the same as in the case of the RBM bands of the pristine sample (SWCNT-DWCNT mixture). Raman measurements indicated that the large-diameter tubes, which stay in the sample after Li vapor treatment can be again doped electrochemically. The RBM band at 211 cm^{-1} did not appear in the spectra of electrochemically doped samples, which confirms our assumption that the RBM band at 211 cm^{-1} corresponds to thin SWCNTs. Similarly, as in the case of the SWCNT-DWCNT mixture, at high positive electrode potentials, the G mode and G' modes split into two components owing to changes in the presence of DWCNTs. Note that the splitting of the G mode is less apparent than in case of pristine sample, presumably owing to the lower content of SWCNTs in the Li vapor treated sample.

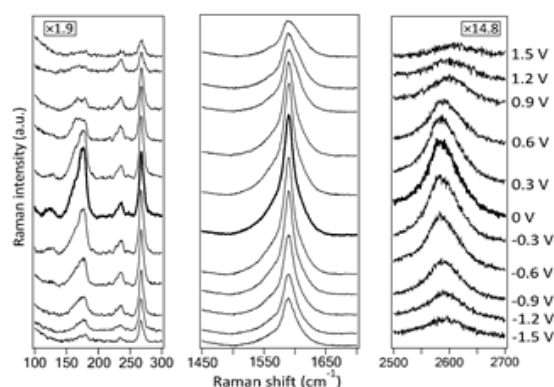


Figure 5. In situ Raman spectroelectrochemical data for the Li vapor treated sample in the electrode potential range between -1.5 and 1.5 V . The spectra were obtained using 1.58 eV (785 nm) laser radiation. The electrode potential is labeled next to each curve.

The results of the in situ Raman spectroelectrochemical measurements of Li vapor treated carbon nanotubes after annealing are shown in Figure 6. The behavior of the RBM bands is similar to that of the Li vapor-treated sample. The G mode is blueshifted at high positive electrode potentials with respect to the frequency at a potential of 0 V . The frequency of the G mode is blueshifted by about 7 cm^{-1} at 0 V , about 5 cm^{-1} at $+1.5\text{ V}$, and down shifted by about 7 cm^{-1} at -1.5 V with respect to the Li vapor treated (not annealed) sample. The electrochemical charging of the DWCNTs also causes shifts in the frequency of the G mode. The frequency of the G mode at 0 V is 2588 cm^{-1} . Increasing the potential to 1.5 V causes the frequency to upshift to 2608 cm^{-1} and decreasing the potential to -1.5 V causes the frequency to upshift to 2594 cm^{-1} .

The amount of DWCNTs after treatment of the SWCNT-DWCNT mixture with Li vapor was estimated by employing

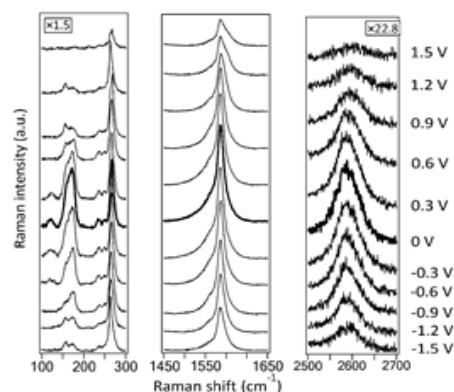


Figure 6. In situ Raman spectroelectrochemical data for the Li vapor treated sample after annealing in the electrode potential range between -1.5 and 1.5 V . The spectra were obtained using 1.58 eV (785 nm) laser radiation. The electrode potential is labeled next to each curve.

a previously reported method, based on the analysis of the G band.^[43] Applying an electrical potential to the sample leads to a splitting of the G band owing to the different responses of the inner and outer tubes of DWCNTs. By analyzing a number of different SWCNT–DWCNT mixtures, it was possible to determine the amount of SWCNT in the initial DWCNT sample.^[43] The G bands of the sample before and after the Li vapor treatment are shown together with their fits with Lorentzian line shapes in Figure 7. To be able to use the described method,^[43] it is necessary to apply some constraints for fitting the G band, such as band widths and wavenumber difference between the components of the G mode. In some cases, this procedure may result in a fit that does not perfectly match the experimental data. This may also be partly caused by a slightly different diameter distribution of the etched sample. We also note that the signal at high doping levels is relatively weak, which also may influence the accuracy of the fitting of the line shape

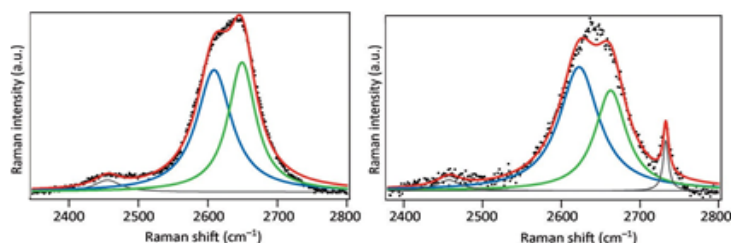


Figure 7. The G mode and its fits for the pristine sample (SWCNT–DWCNT mixture) before (left) and after (right) treatment with Li vapor. The Raman spectra of the G mode were taken at 1.2 V electrode potential and at 633 nm (1.96 eV) laser excitation wavelength. The dotted lines represent the experimental points and the solid lines their fit with a Lorentzian line shape. (Note that the band at 2700 cm⁻¹ comes from the electrolyte solution.)

of the G mode band. Nevertheless, the fit is still accurate enough because the residual part in Figure 7 represents only 1.5% of a total G band area; hence, our conclusions are not significantly affected. The low frequency component of the G mode peak at 2623 cm⁻¹ corresponds to inner tubes of DWCNTs and the high frequency component is assumed to be blueshifted by 40 cm⁻¹ and is assigned to the outer tubes of DWCNTs together with SWCNTs. Note that the G mode is partly overlapping with the G* mode (at around 2457 cm⁻¹). By comparison of the fits before and after treatment of pristine sample (SWCNT–DWCNT mixture) with Li vapor, a significant drop in the relative intensity of the high frequency component of the G mode band is observed. This effect can be explained by a decrease in the amount of SWCNTs after treatment of the pristine sample (SWCNT–DWCNT mixture) with Li vapor.

In Figure 8, the calibration curve obtained at 1.2 V electrode potential is shown (data taken from previous study^[43]). The dependence of the ratio of the high frequency component of the G mode band to the total area of both components of the G mode (*A*) on the nominal ratio of SWCNTs versus the total amount of tubes (*m*) was fitted by assuming that each “type” of tube (SWCNT, inner tube of DWCNT, outer tube of DWCNT) contributes differently to the G band and by taking into ac-

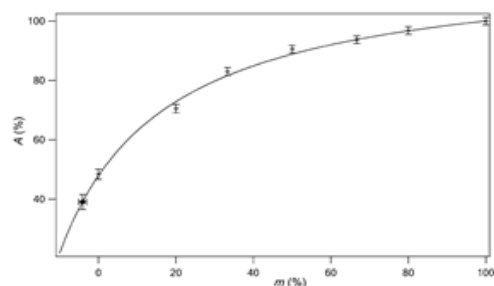


Figure 8. The dependence of the ratios of the G peak corresponding to SWCNTs and the outer tubes of DWCNTs normalized by the total area of the G mode peaks (*A*) on varying nominal ratios of SWCNTs versus the total amount of nanotubes in the sample (*m*) at 1.2 V electrode potential. The thick point indicates the value for the G mode of DWCNT sample after treatment with Li vapor. The error bars from the fits are also depicted.

count the initial relative amount of SWCNTs in the DWCNT–SWCNT mixture. A full description of the model can be found in the previous work.^[43] From the calibration curve, the drop in the content of SWCNTs in the SWCNT–DWCNT mixture after treatment with Li vapor was determined. The value of the parameter *m* is zero for the initial DWCNTs contaminated with SWCNTs; therefore, after Li vapor treatment the *m* parameter is expected to be negative. From

the constrained fitting of the cleaned sample, we obtained the relative area of the high frequency component of the G peak, $A_{\text{cleaned}} = (39.1 \pm 2.5)\%$. Using the latter value and the calibration curve, we obtained $m_{\text{cleaned}} = (-4 \pm 1)\%$. The corresponding value for DWCNTs after the Li vapor treatment step is represented by a thick point on the calibration curve (Figure 8). The pristine SWCNT–DWCNT mixture contained about 10% SWCNTs.^[43] Taking into account the initial amount of SWCNTs, we can conclude that the Li vapor treatment reduced the content of SWCNTs in the carbon nanotube mixture sample by $(35 \pm 9)\%$.

Conclusion

In this study, we attempt to remove SWCNTs from the mixture of SWCNTs and DWCNTs by Li vapor treatment. The effects of the Li vapor treatment and subsequent annealing on a mixture of semiconducting single- and double-walled carbon nanotubes were examined by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and in situ Raman spectroelectrochemistry. As the RBM modes of SWCNTs did not appear in the Raman spectrum after electrochemical de-doping of the Li vapor treated sample, successful removal of thin SWCNTs is suggested. The

removal of SWCNTs was further confirmed by a splitting of the G and G' modes at high electrode potentials. The number of defects induced in the tubes during Li vapor treatment was decreased by annealing the sample, which was demonstrated by the decreased D band. By analysis of the G' band of charged samples, we found that the content of SWCNTs after the reaction with lithium was decreased by about 35%.

Experimental Section

General

The samples of SWCNT-DWCNT were obtained from Elicarb, UK. For the chemical treatment with Li, the SWCNT-DWCNT samples were outgassed at $558\text{ K}/10^{-5}\text{ Pa}$ (the residual gas was He) and subsequently exposed to lithium vapor at 746 K for 15 h. The reaction took place in a stainless steel ampoule. The Li treated samples were heated in water vapor at 363 K for 1 h to remove the excess lithium and then washed with water. Finally, the samples were annealed in a flow of hydrogen (700 sccm) and argon (400 sccm) at 500 °C for 2 h. Scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S-4800 I) was used for morphological characterization of the pristine and purified samples. The probed samples were sonicated for about 5 min in ethanol and a drop of the dispersion was evaporated on a Pt electrode to obtain a homogeneous film. For the in situ Raman spectroelectrochemical studies, a potentiostat (Autolab PGSTAT, Ecochemie) with a three-electrode system was used: carbon nanotube film was used as the working electrode, Pt as the counter electrode, and Ag wire as the reference electrode. The electrolyte solution was LiClO_4 (0.2 M) in acetonitrile (both from Aldrich). The in situ Raman spectroelectrochemical measurements of the mixture of carbon nanotubes, Li vapor treated carbon nanotubes, and Li vapor treated carbon nanotubes after annealing were performed in the range of electrode potentials between -1.5 V and 1.5 V vs. Ag pseudoreference electrode (in steps of 0.3 V). Measurements started at 0 V vs. Ag pseudoreference electrode. The Raman spectra were obtained using 1.58 or 1.96 eV laser excitation energies and the spectra were recorded by a Labram HR spectrometer (Horiba-Jobin-Yvon) interfaced with an Olympus microscope (objective 50x). The laser power impinging on the cell window or on the dry sample was about 1 mW. The size of the laser spot was about 1 mm.

Acknowledgements

The work was supported by the Czech Grant agency (GBP208/12G016).

Keywords: carbon nanotubes · electrochemical doping · in-situ Raman spectroelectrochemistry · purification

- [1] X.L. Liang, S. Wang, X.J. Duan, Z. Y. Zhang, Q. Chen, J. Zhang, L.-M. Peng, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007, 7, 1568–1572.
- [2] S. Wang, X.L. Liang, Q. Chen, Z. Y. Zhang, L.-M. Peng, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 17361–17365.
- [3] G. Chen, D.H. Shin, T. Iwasaki, H. Kawarada, C.J. Lee, *Nanotechnology* 2008, 19, 415–703.
- [4] Y.-W. Son, S. Oh, J. Ihm, S. Han, *Nanotechnology* 2005, 16, 125.
- [5] R.X. Hou, B. Yu, Y. Su, C. Shi, L.-L. Zhang, C. Liu, S. Li, J.-H. Du, H.-M. Cheng, *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 1159.
- [6] R.B. Koizhaiganova, H. J. Kim, T. Vasudevan, M.S. Lee, *Synth. Met.* 2009, 159, 2437–2442.

- [7] A.H. Brozyna, J. Moskowitz, B. Shao, S. Deng, H. Liao, K.J. Gaswell, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 3932–3938.
- [8] A.M.A. Elhisi, W. Ahmed, I.U. Hassan, V.R. Dhanak, A. D'Emanuele, *J. Drug Delivery Sci. Technol.* 2012, 2012, 837–837.
- [9] V. Neves, E. Heister, S. Costa, C. Têmadu, E. Flahaut, B. Soula, H.M. Coley, J. McFadden, S.R.P. Silva, *Nanotechnology* 2012, 23, 365102.
- [10] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, *Nature* 2005, 433, 476.
- [11] S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 337, 48–54.
- [12] B.W. Smith, D.E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* 2000, 321, 168–174.
- [13] H. Kuzmany, W. Plank, C. Schaman, R. Pfeiffer, F. Hasi, F. Simon, G. Rotas, G. Pagona, N. Tagmatarchis, *J. Raman Spectrosc.* 2007, 38, 704–713.
- [14] H. Shiozawa, T. Pichler, A. Groneis, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, Z. Liu, K. Sue-naga, H. Kataura, *Adv. Mater.* 2008, 20, 1443–1449.
- [15] Y. Zhang, X. Xian, J. Zhang, Z. Liu, *J. Phys. Chem. C* 2005, 112, 3849–3856.
- [16] K. Yanagi, T. Iitsuka, S. Fujii, H. Kataura, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 18889–18894.
- [17] T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, S. Fujii, H. Suga, Y. Naitoh, T. Minari, T. Miyadera, K. Takagoshi, H. Kataura, *Nano Lett.* 2009, 9, 1497.
- [18] Y. Maeda, S. Kimura, M. Kanda, Y. Hirashima, T. Hasegawa, T. Wakahara, Y. Lian, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, T. Akaseka, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 10287–10290.
- [19] H. Liu, Y. Feng, T. Tanaka, Y. Urabe, H. Kataura, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 9270–9276.
- [20] M.S. Arnold, A.A. Green, J.F. Hulvat, S.I. Stupp, M.C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* 2006, 1, 60–65.
- [21] C. Blawas, K.K. Kim, H.-Z. Geng, H.K. Park, S.C. Lim, S.J. Chae, S.M. Kim, Y.H. Lee, M. Nayhouse, M. Yun, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 10044–10051.
- [22] D.A. Heller, R.M. Mayrhofer, S. Baik, Y.V. Grinkova, M.L. Urey, M.S. Strano, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 14567–14573.
- [23] S. Ohmori, T. Saito, B. Shukla, M. Yumura, S. Iijima, *ACS Nano* 2010, 4, 3608–3610.
- [24] A.N.G. Para-Vasquez, N. Behabtu, M.J. Green, C.L. Pint, C.C. Young, J. Schmidt, E. Kesselman, A. Goyal, P.M. Ajayan, Y. Cohen, *ACS Nano* 2010, 4, 3969–3978.
- [25] R. Fleuriel, J.-S. Lauret, E. Flahaut, A. Loiseau, *Phys. Status Solidi B* 2009, 246, 2675–2678.
- [26] R.X. Hou, C. Liu, H.-M. Cheng, *Carbon* 2008, 46, 2003–2025.
- [27] C.-C. Ciobotaru, C.M. Damian, H. Iovu, *U. P. B. Sol. Bull. Ser. B* 2013, 75, 55–66.
- [28] Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, *Solid State Commun.* 1999, 112, 35–37.
- [29] G. Mercier, C. Hyfroid, J.-F. Marbach, S. Cahen, J. Gleize, J. Ghanbaja, G. Lamura, C. Bellouard, B. Vigolo, *New J. Chem.* 2013, 37, 790.
- [30] J.G. Wiltshire, L.J. Li, a.N. Khloubystov, C.J. Padbury, G.A.D. Briggs, R.J. Nicholas, *Carbon* 2005, 43, 1151–1155.
- [31] P. Zhao, E. Einarsson, R. Xiang, Y. Murakami, S. Maruyama, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 4831–4834.
- [32] M. Kalbfik, L. Kavan, L. Dunsch, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 4529–4534.
- [33] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito, *Philos. Trans. R. Soc. A* 2010, 368, 5355–5377.
- [34] P.T. Araujo, P.B.C. Pessoa, M.S. Dresselhaus, K. Sato, R. Saito, A. Jorio, *Phys. E* 2010, 42, 1251–1261.
- [35] A. Souza Filho, A. Jorio, G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. Pimenta, M. Dresselhaus, A. Swan, M. Ono, B. Goldberg, R. Saito, *Phys. Rev. B* 2003, 67, 035427.
- [36] A. Jorio, A. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, A. Swan, M. Ono, B. Goldberg, M. Pimenta, J. Hafner, C. Lieber, *Phys. Rev. B* 2002, 65, 155412.
- [37] J. Klotz, V. Ziblyomi, A. Groneis, H. Kuzmany, *Phys. Rev. B* 2002, 65, 165433.
- [38] C. Thomsen, S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85, 52145217.
- [39] R. Saito, A. Jorio, A. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, M. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* 2002, 88, 027401.
- [40] M. Kalbfik, L. Kavan, *Carbon* 2010, 48, 832838.
- [41] A.L. Aguiar, E.B. Barros, R.B. Capaz, A.G. Souza Filho, P.T.C. Freire, J.M. Filho, D. Madhori, C. Caillier, Y.A. Kim, H. Muramatsu, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 5378–5384.

- [42] R. S. Alencar, A. L. Aguiar, A. R. Paschoal, P. T. C. Freire, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, H. Terrones, M. Terrones, A. San-Miguel, *J. Phys. Chem. C* 2014, **118**, 8153–8158.
- [43] Z. Kominkova, V. Vales, M. C. Hersam, M. Kalbac, *Carbon* 2014, **78**, 366–373.
- [44] G. Chen, S. Bandow, E. Margine, C. Nisoli, A. Kolmogorov, V. Crespi, R. Gupta, G. Sumanasekera, S. Iijima, P. Blund, *Phys. Rev. Lett.* 2003, **90**, 257–403.
- [45] M. Kalbac, L. Kavan, M. Zukalova, L. Dunsch, *Adv. Funct. Mater.* 2005, **15**, 418–426.
- [46] M. Kalbac, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Kavan, *ACS Nano* 2010, **4**, 459–469.
- [47] M. Kalbac, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Kavan, *Chem. Eur. J.* 2011, **17**, 9806–9815.
- [48] M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, *Anal. Chem.* 2007, **79**, 90749081.
- [49] M. Kalbac, L. Kavan, M. Zukalova, L. Dunsch, *Carbon* 2004, **42**, 2915–2920.

Received: May 4, 2015

Revised: August 11, 2015

Published online on September 11, 2015

Extreme electrochemical doping of a graphene-polyelectrolyte heterostructure

Cite this: *RSC Adv.*, 2014, 4, 11311Zuzana Kominkova^{a,b} and Martin Kalbac^{*b}

A doped state of heterostructure, based on chemical vapour deposition grown graphene and polyelectrolytes (polyallylamine hydrochloride and polyacrylic acid), has been studied. The doping was realized electrochemically by application of an electrode potential in LiClO₄-acetonitrile electrolyte solution. Our new setup allowed us to achieve extreme doping levels for both positive and negative electrode potentials. The extreme doping of graphene was demonstrated by a large shift of the G mode frequency in the Raman spectrum. In addition a significant enhancement of the G mode at large positive and also negative electrode potentials has been experimentally observed. The G mode intensity enhancement was attributed to cancelling of a part of the quantum Raman pathways thus reducing the destructive quantum interference effect. Since this effect only occurs if the Fermi level achieves half of the laser excitation energy, experimental observation of this phenomenon also confirms the extreme doping levels of graphene.

Received 30th August 2013
Accepted 2nd January 2014

DOI: 10.1039/c3ra44780d

www.rsc.org/advances

1. Introduction

Doping is an easy approach which enables the tuning of the electronic structure of graphene and thus the variation in the doping of graphene broadens the range of applications of this fascinating new material. The doping of graphene can be achieved chemically by charge transfer,^{1,2} electrochemically,³⁻⁵ and/or by electrostatic charging.^{6,7} Electrochemical doping seems to be the most promising way to dope graphene since it is controllable, efficient and a wide range of electrode potentials can be applied.³⁻⁵ In addition the electrochemical cell can be coupled to a Raman spectrometer which enables the monitoring of the amount of charge located on graphene.³⁻⁵

Recently, there has been a huge interest in the scientific community to reach high levels of graphene doping since such doping enables the study of new interesting phenomena.⁸ For example, strong doping can lead to a chiral superconducting state of graphene⁹ or it enables the study of quantum interference in graphene.³⁻⁵ In particular the latter effect could be of great interest since this phenomenon can in turn be used to monitor the doping levels of graphene. As has been shown previously, a control of quantum pathways in inelastic scattering can be observed for p-doped graphene.³ Chemical¹⁰ or electrochemical³⁻⁵ p-doping thus leads to an enhancement of the signal of the G mode in the Raman spectrum of graphene

due to partial cancellation of interfering electronic transitions. Although the effect has been predicted both for positive and negative doping,¹¹ experimental results did not confirm bipolarity of this effect since the enhancement of the G mode was observed only for p-doping but not for n-doping. The reason for this is presumably due to experimental difficulties in reaching a strong negative doping of graphene. In the case of negative doping, silicon dioxide used as a gate dielectric breaks down quickly due to trapped charges in localized areas, hence an electrostatic method of doping cannot be successful in this case. In the case of electrochemical experiments, graphene or the electrolyte itself exhibits limited stability and thus the amount of injected charge carriers is also limited. The doping levels of graphene at ambient conditions are typically reported as being below 10¹³ cm⁻².^{3,12,13} The electrochemical experiments on graphene are usually performed in gel electrolytes^{3,14,15} or in ionic liquids.⁴ However, these electrolytes have several disadvantages. Gel electrolytes have high resistance and consequently the available potential window is limited. Ionic liquids are very sensitive to impurities, which are usually electrochemically active and thus they limit the available potential window. In addition the impurities may have a Raman signal and thus they can mask the Raman bands of the studied material. Both polymer gel electrolytes and ionic liquids are usually hygroscopic, hence if the experiments are performed in air where oxygen and humidity or organic solvents are present, unwanted electrochemical reactions may occur at high applied electrode potentials.

The main challenge of our work was to achieve the maximum doping level of graphene at ambient conditions, which is useful for many experiments and also for the application of graphene

^aPalacký University, Department of Physical Chemistry, Olomouc 77146, Czech Republic^bJ. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., Dolní Štábla 3, CZ-18223 Prague 8, Czech Republic. E-mail: kalbac@jh-inst.cas.cz; Fax: +420 2 8658 2307; Tel: +420 2 6605 3804

in electronic devices. We realized the doping of graphene in a liquid electrolyte in combination with a thin layer of polyelectrolytes (polyallylamine hydrochloride (PAA) and polyacrylic acid (PAH)) to protect the graphene. We tested maximum applied electrode potentials at which the graphene was still stable. Our experimental conditions allowed us to dope graphene, both negatively and positively, more efficiently than in previous studies.²⁴ In addition we have been able to demonstrate the ambipolarity of the control of the quantum interference effect which in turn confirms an extreme level of doping of graphene not observed before.

2. Results and discussion

The graphene samples were synthesized by a CVD method (see Experimental conditions). Our improved protocol gives solely single layer graphene.²⁵ The color contrast of the sample can be used for easy evaluation of the number of graphene layers.²⁷ An analysis of an optical microscopy image in Fig. 1A indeed confirms formation of pure single layer graphene (1-LG). Note that in Fig. 1A we show a particular case, where the graphene growth was stopped just before merging the graphene grains to show the grain size and also the color contrast with respect to substrate. For electrochemical experiments we used a continuous layer of graphene.

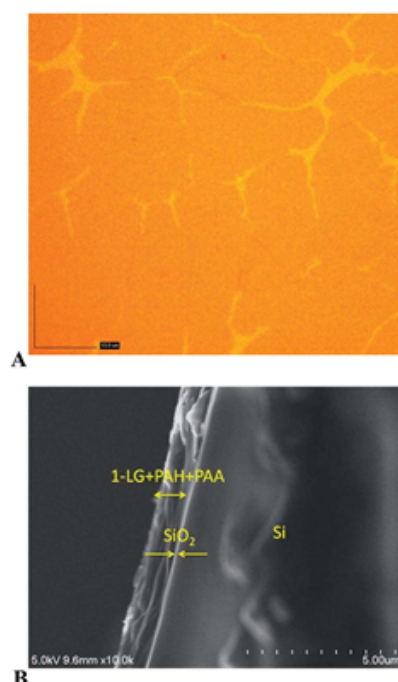


Fig. 1 (A) An optical microscope image of CVD grown graphene. The scale bar is 100 nm. (B) SEM image of 1-LG+PAH+PAA on Si/SiO₂ substrate. The thickness of the polyelectrolyte layer is estimated to be 1 nm.

LiClO₄ electrolyte in dry acetonitrile has been successfully used in studies of carbon nanotubes where high levels of doping were achieved.^{22,23} However, our preliminary electrochemical experiments on uncoated graphene failed. We observed that the electrochemical doping of uncoated graphene samples in acetonitrile leads quickly to their damage mainly due to the peeling off of the graphene layer from the substrate (this can even be seen optically). It was shown previously that the instability of a clean graphene surface with respect to an aggressive environment can be reduced by a polymer coating.²² Polymer electrolyte thin films prepared using a layer by layer deposition technique²² are widely used in several applications, like conductive coatings, sensors or active thin films.^{22–24} The polyelectrolytes are permeable for ions²² hence they have the ability to transfer the charge. Indeed, poly(allylamine hydrochloride) and poly(diallyldimethylammonium chloride) polyelectrolytes have been used previously in gating experiments performed on carbon nanotubes.²⁸ In this work we used a combination of PAA and PAH polyelectrolytes which were spin-coated directly onto the graphene sample. The thickness of the polyelectrolyte layer was about 1 μm as estimated from the SEM image (Fig. 1B).

Fig. 2 shows the Raman spectra of 1-LG and 1-LG covered with polyelectrolyte PAH and PAA (1-LG+PAH+PAA). Graphene is known to be p-doped when on a SiO₂/Si substrate,²⁷ which causes a slight upshift of the G mode and decrease of the G/G' intensity ratio. The sample of 1-LG+PAH+PAA obviously exhibits extra doping with respect to 1-LG. This is demonstrated by an additional frequency shift of the G mode, a narrowing of the G mode and a decreased intensity ratio, G/G'. The extra doping of graphene by the polyelectrolyte layer is probably caused by a charge transfer between the charged polyelectrolyte and 1-LG, similar to the case of chemical doping of graphene. As we show later in this study, the observed charge transfer can be

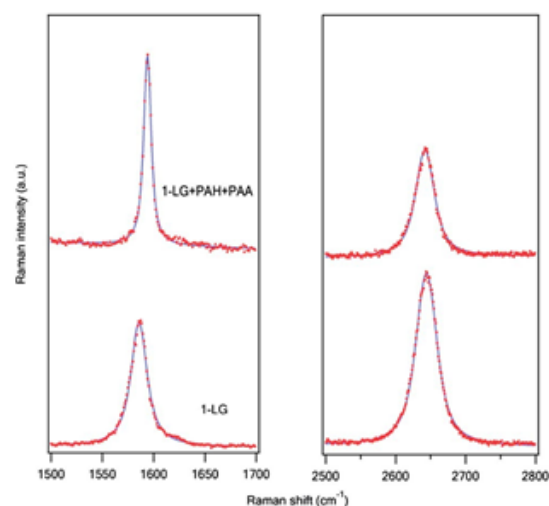


Fig. 2 Raman spectra of 1-LG (bottom) and 1-LG+PAH+PAA (top) on a SiO₂/Si substrate. The spectra were excited by 1.96 eV (633 nm) laser energy radiation. The points represent the experimental data, the solid lines fits of the experimental data with Voigt line shapes.

efficiently modulated by electrochemical doping. However, the doping induced by the SiO₂/Si substrate and the polyelectrolyte cannot be fully compensated on a large scale.

Fig. 3 shows the *in situ* Raman spectroelectrochemical data obtained for 1-LG+PAH+PAA at electrode potentials going from -1.5 V to 1.5 V. (We note that the intensities in the spectra are much smaller as compared to those in Fig. 2, since the sample is now embedded in a spectroelectrochemical cell.) All spectra were measured at a steady potential in order to obtain information about the electronic structure at an equilibrated state. The doping of graphene induces several changes in its Raman spectrum. As has been shown previously, the doping of graphene is reflected mostly in the changes of the G mode,²² while the changes in the G' mode are related to the stress in graphene.²⁴ Since the doping is assumed not to change the stress in graphene we focus on the analysis of the G mode only. As can be seen on Fig. 3, there is a continuous change in the frequency of the G mode, a change of the FWHM of the G mode at low doping levels and a strong change in the intensity of the G mode at high doping levels. In order to analyze these changes in a quantitative way we fit the spectrum at each potential by a Voigt line shape and analyze the parameters of the fit.

Fig. 4 shows a plot of Raman frequencies of the G mode *vs.* electrode potential. As can be seen the electrochemical doping

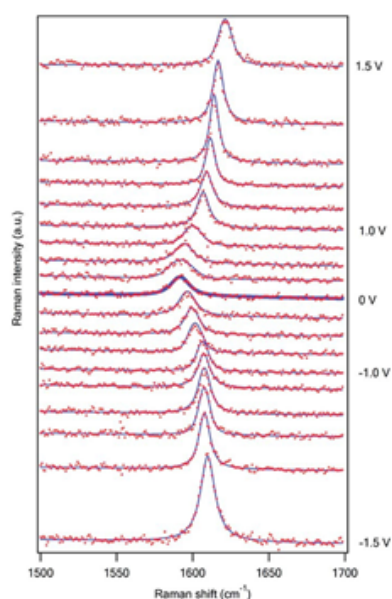


Fig. 3 *In situ* Raman spectroelectrochemical data for u_G on graphene in the range -1.5 to 1.5 V (from bottom to top). The spectra were excited by 1.96 eV (633 nm) laser radiation. The bold line trace denotes the Raman spectrum at a potential of 0 V. The electrochemical potential change between adjacent curves is 0.3 V (for potentials going from -0.9 to 0.9 V) and 0.1 V (from 0.9 to 1.5 and from -0.9 to -1.5 V). The spectra are offset for clarity, but the intensity scale is the same for all spectra. The circles represent the experimental points and the solid lines their fit with a Voigt line shape. The electrode potentials are given *vs.* the Ag/Ag⁺ pseudo-reference electrode.

of graphene induces a significant change in the frequency of the G mode. Due to a high sensitivity of the G mode frequency to the doping level of graphene, the G mode position was also used as an efficient tool to monitor the doping of graphene.²² In Fig. 4, the frequency shifts are 1622 cm⁻¹ at a potential of +1.5 V and about 1610 cm⁻¹ at -1.5 V. These values of the G mode frequencies are very high and confirm a strong doping level of the graphene sample. Considering that the frequency of the G mode in neutral graphene and unstrained graphene is about 1582 cm⁻¹,²³ the observed frequency upshift at a potential of 1.5 V with respect to a zero doping level is 40 cm⁻¹, which corresponds to an extreme hole concentration of about 10¹⁴.^{22,23}

At the potential corresponding to the charge neutrality point, the whole graphene sample should be completely undoped, so the shift of the G mode should be about 1582 cm⁻¹.²³ It was found previously by experiment that the charge neutrality point is reached at an electrode potential of about 0.1 V *vs.* Ag/Ag⁺.² Hence, at an applied electrode potential of 0 V, which is very close to the charge neutrality point, one would expect that the sample will be almost completely undoped. However, in our experiment the G mode frequency is up shifted to about 1590 cm⁻¹, which indicates that the graphene is doped even at an electrode potential of 0 V. We also may consider some local strain which would lead to the change in the G mode position. However, this would cause a substantial shift of the G' mode which is not observed. The doping can be explained partially by the interaction of graphene with the Si/SiO₂ substrate.²⁷ As was already mentioned the Si/SiO₂ causes p-doping of graphene.²² However, doping is non-homogenous,²² so it cannot be compensated on a large scale easily by application of zero electrode potential. For example, the compensation of the charge on one spot would cause addition of extra doping to other spots. Furthermore, in our experiment the graphene is covered by polyelectrolyte to avoid direct contact of the liquid electrolyte and graphene. The polyelectrolyte layer also contributes to the doping of graphene as discussed above. Hence, the shift in frequency of the G mode at zero electrode potential can be rationalized. For the same reason the interactions of graphene with substrate and polyelectrolyte also smear subtle frequency changes at low doping levels. One can avoid

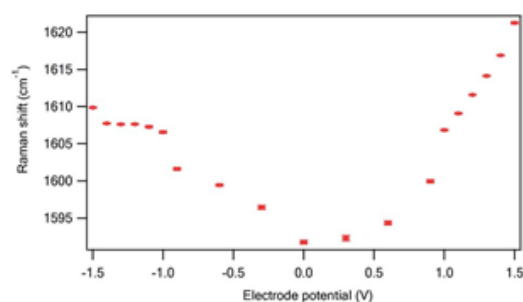


Fig. 4 A plot of the frequency of the G mode dependence on electrode potential. The values are obtained from the fit of the G mode by a Voigt line shape. The electrode potentials are given *vs.* the Ag/Ag⁺ pseudo-reference electrode.

the effects of the surrounding environment by placing the graphene in between other graphene layers as we have shown previously.²² Such an experiment is however much more difficult to realize. Here in this work we focus on the effect of high level of doping, where the effect of the environment is negligible relative to the effect induced by the electrode potential, hence such an experimental set up would be beyond the scope of our study.

The changes of the G mode frequency under an applied charge were studied both experimentally and theoretically. The first theoretical approaches based on DFT calculations assumed that the charging of the graphene layer leads to lattice-spacing variation.²³ However, it appeared that the *adiabatic* Born-Oppenheimer approximation does not fully describe the behaviour of graphene during charging and that dynamic effects have to be included.²⁴ It was shown that the dynamic contribution leads to a Kohn anomaly effect in neutral graphene samples.²⁵ Due to removal of the Kohn anomaly at the beginning of the doping, the G mode frequency should increase.²⁵ The resulting dependence of the G mode frequency on injected charge is a combination of the lattice-spacing variation and Kohn anomaly effects. Consequently, for positive doping of graphene an increase of the G mode frequency should be observed. For negative doping an increase of the G mode frequency at low doping levels due to removal of a Kohn anomaly should be found, while at high doping levels this effect should be compensated by lattice-spacing variations. This is actually in agreement with previous experimental observation²⁵ and also with experimental data obtained in this study. Indeed, as can be seen in Fig. 4, at the negative doping potentials we observe an increase of the G mode frequency up to the potential of about 1.0 V and then the G mode frequency remains constant.

Fig. 5 shows a plot of the Raman intensity of the G mode dependence on electrode potential. The G mode intensity is almost constant at low electrode potentials but a dramatic increase of the G mode intensity is observed at higher potentials. For anodic potentials there is already a strong change in the apparent G mode intensity at a potential of about 0.9 V,

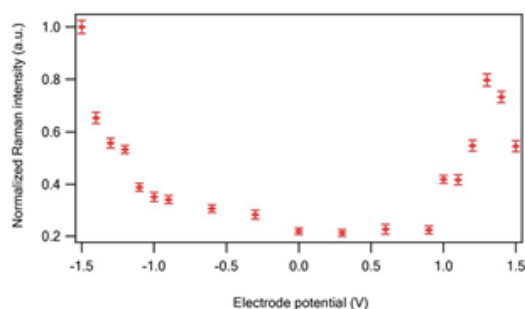


Fig. 5 A plot of the intensity of G mode dependence on electrode potential. The values were obtained from the fit of the G mode by Voigt line shape. The electrode potentials are given vs. the Ag/Ag⁺ pseudo-reference electrode.

similarly for cathodic potentials the enhancement of the G mode intensity was observed at about -0.9 V.

In addition, for positive doping the G mode intensity reaches its maximum at about 1.3 V and then decreases again. For negative doping only an increase of the G mode intensity is observed. The initial dramatic increase of the G mode intensity is counterintuitive and it was recently explained by cancelling of interfering transitions.^{4,21} Raman scattering in graphene is a resonant process. However, there are also non resonant transitions which contribute to the Raman intensity. Including all possible transitions causes their destructive interference which results in a decreased Raman intensity of the G mode.²¹ It has been suggested that the electronic transitions in graphene can be subsequently blocked by electron or hole doping.²¹ The doping of graphene in general causes a shift of the Fermi level. When the Fermi level reaches the 1/2 energy of the particular electronic transition, this transition is cancelled due to Pauli blocking. Since each electronic transition involved in the Raman process excited by a particular laser excitation has a slightly different energy one can tune the Fermi level to cancel only a part of the interfering electronic transitions.⁴ In such a situation the transitions do not interfere with the remaining allowed transitions and the Raman intensity of the G mode would be expected to increase. If the Fermi level is shifted to even higher energy all transitions are blocked and the signal decreases again. The latter effect is predicted for both positive and negative doping,²¹ however experimental data in the literature are only available for hole doping.² Here we demonstrate in Fig. 3 and 5, that the effect can also be observed for negative doping if the Fermi level shift is large enough.

As mentioned above the maximum intensity of the G mode is reached when the Fermi level equals 1/2 the laser excitation energy. Thus one can estimate the doping level of graphene from the position of the G mode intensity maximum at a given laser excitation energy. For positive doping a maximum G mode intensity was found at an electrode potential of about 1.3 V. The laser excitation energy is 633 nm (1.96 eV), hence the maximum intensity of the G mode is expected at a Fermi level shift of about 1 eV.²¹ In other words the applied potential of 1.3 V translates to a Fermi level shift of about 1 eV, which corresponds to a doping of about 10^{14} cm^{-2} .²² In the case of electron doping we did not observe a saturation of the G mode intensity, nevertheless the G mode intensity starts to increase at electrode potentials of about -0.9 V, similar to the case of hole doping (0.9 V). Therefore we assume that the Fermi level shift with a similar efficiency for positive and negative doping, at least for this range of electrode potentials.

The reason for the observed asymmetry in the G mode intensity development with respect to electron and hole doping is not yet clear. One possible explanation is that the efficiency of the doping drops at high negative potentials so we were not able to reach a sufficient doping level to cross the intensity maximum of the G mode. It has also been suggested recently that for strongly gated graphene there is a steeper dependence of carrier concentration on the gate voltage for hole doping than for the electron doping.²⁴ Consequently, large negative potentials would dope graphene less efficiently than large positive

potentials. Nevertheless, at least substantial progress in the negative doping of graphene has been reached experimentally which has enabled the observation of an increase of the G mode intensity at large negative potentials for the first time.

3. Experimental section

Graphene samples were synthesized using a previously published CVD method.¹⁴ Briefly, a thin copper foil (2 × 5 cm) was heated to 1000 °C and annealed for 20 min under H₂ gas flowing at 30 sccm (standard cubic centimeters per minute). The film was exposed to H₂ (30 sccm) and CH₄ (50 sccm) for 20 min and, finally, the substrate was cooled down under H₂ and CH₄. The synthesized graphene was transferred to a clean SiO₂/Si substrate using polymethylmethacrylate (PMMA), according to previously reported procedures.¹⁷

To protect graphene from the environment we used a combination of two polyelectrolytes: cationic PAH (M_w ¼ 15 000, aqueous solution 0.5 wt%) and anionic PAA (M_w ¼ 100 000 aqueous solution 0.5 wt%). The coating was performed in two steps, at first a polyelectrolyte solution of PAH (aqueous solution 0.5 wt%) was spin coated onto the graphene sample at 2500 rpm for 30 s and the film was dried at room temperature for 30 min. In the second step, PAA (aqueous solution 0.5 wt%) was spincoated on the PAH under the same conditions. Thus the prepared sample is abbreviated as 1-LG+PAH+PAA in the manuscript text.

The Raman spectra were excited by a 1.96 eV laser and the spectra were recorded by a Labram HR spectrometer (Horiba Jobin Yvon) interfaced to an Olympus microscope (objective 100×). The laser power impinging on the cell window was about 1 mW. The spectral resolution was 1 cm⁻¹.

The electrochemical charging was realized in a homemade electrochemical setup with a 3 electrode system employing a potentiostat (Autolab PGSTAT, Ecochemie). The measured 1-LG+PAH+PAA samples on a SiO₂/Si substrate were employed as a working electrode, Pt-wire as a counter electrode and Ag-wire as a reference electrode. The electrolyte solution was LiClO₄ (0.2 M) dissolved in dry acetonitrile. The potential of the reference electrode with respect to the Fe/Fe⁺ redox couple was measured to be -0.2 V. The Raman spectra were measured *in situ* at specified electrode potentials. The spectra are shown for the forward scan but the backward scan does not show significant difference in the observed behaviour.

4. Conclusion

In conclusion we achieved an extreme doping level of graphene both for positive and negative potentials. This result could be realized due to a new electrochemical setup which includes a liquid electrolyte and protective layer of the polyelectrolyte at the surface of graphene. The strong doping of graphene was monitored by the G mode frequency shift. We also found that the G mode intensity is increased both for large positive and negative electrode potentials hence the blocking of quantum pathways during the electron doping was demonstrated for the first time.

Acknowledgements

This work was supported by the Czech Grant agency (P208/12/1062) and by TACR (TA03010037). The authors also thank M. Bousa for the help with SEM measurements.

References

- 1 A. C. Crowther, A. Ghassaei, N. Jung and L. E. Brus, Strong Charge-Transfer Doping of 1 to 10 Layer Graphene by NO₂, *ACS Nano*, 2012, 6(2), 1865–1875.
- 2 R. Parret, M. Paillet, J. R. Huntzinger, D. Nakabayashi, T. Michel, A. Tiberj, J. L. Sauvajol and A. A. Zahab, *In Situ* Raman Probing of Graphene over a Broad Doping Range upon Rubidium Vapor Exposure, *ACS Nano*, 2013, 7(1), 165–173.
- 3 M. Kalbac, A. Reina-Cecco, H. Farhat, J. Kong, L. Kavan and M. S. Dresselhaus, The Influence of Strong Electron and Hole Doping on the Raman Intensity of Chemical Vapor-Deposition Graphene, *ACS Nano*, 2010, 4(10), 6055–6063.
- 4 C. F. Chen, C. H. Park, B. W. Boudouris, J. Horng, B. S. Geng, C. Girit, A. Zettl, M. F. Crommie, R. A. Segalman, S. G. Louie and F. Wang, Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene, *Nature*, 2011, 471(7340), 617–620.
- 5 A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari and A. K. Sood, Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3(4), 210–215.
- 6 J. Yan, Y. B. Zhang, P. Kim and A. Pinczuk, Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98(16), 166802.
- 7 K. T. Nguyen, D. Abdula, C. L. Tsai and M. Shim, Temperature and Gate Voltage Dependent Raman Spectra of Single-Layer Graphene, *ACS Nano*, 2011, 5(6), 5273–5279.
- 8 V. N. Kotov, B. Uchoa, V. M. Pereira, F. Guinea and A. H. C. Neto, Electron-Electron Interactions in Graphene: Current Status and Perspectives, *Rev. Mod. Phys.*, 2012, 84(3), 1067–1125.
- 9 R. Nandkishore, L. S. Levitov and A. V. Chubukov, Chiral superconductivity from repulsive interactions in doped graphene, *Nat. Phys.*, 2012, 8(2), 158–163.
- 10 A. M. Dimiev, S. M. Bachilo, R. Saito and J. M. Tour, Reversible Formation of Ammonium Persulfate/Sulfuric Acid Graphite Intercalation Compounds and Their Peculiar Raman Spectra, *ACS Nano*, 2012, 6(9), 7842–7849.
- 11 D. M. Basko, Calculation of the Raman G peak intensity in monolayer graphene: role of Ward identities, *New. J. Phys.* 2009, 11, 095011.
- 12 J. Yan, T. Villarsen, E. A. Henriksen, P. Kim and A. Pinczuk, Optical phonon mixing in bilayer graphene with a broken inversion symmetry, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, 80(24), 241417.
- 13 K. F. Mak, C. H. Lui, J. Shan and T. F. Heinz, Observation of an Electric-Field-Induced Band Gap in Bilayer Graphene by Infrared Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102(25), 256405.

- 14 M. Kalbac, H. Farhat, J. Kong, P. Janda, L. Kavan and M. S. Dresselhaus, Raman spectroscopy and *in situ* Raman spectroelectrochemistry of bi-layer $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ graphene, *Nano Lett.*, 2011, 11(5), 1957–1963.
- 15 M. Kalbac, J. Kong and M. S. Dresselhaus, Raman Spectroscopy as a Tool to Address Individual Graphene Layers in Few-Layer Graphene, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116(35), 19046–19050.
- 16 M. Kalbac, O. Frank and L. Kavan, The control of graphene double-layer formation in copper-catalyzed chemical vapor deposition, *Carbon*, 2012, 50, 3682–3687.
- 17 A. Reina, H. Son, L. Jiao, B. Fan, M. S. Dresselhaus, Z. Liu and J. Kong, Transferring and Identification of Single- and Few-Layer Graphene on Arbitrary Substrates, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(46), 17741–17744.
- 18 M. Kalbac, L. Kavan, M. Zukalova and L. Dunsch, In situ VIS-NIR and Raman Spectroelectrochemistry of Double Wall Carbon Nanotubes, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15, 418–426.
- 19 M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch and M. S. Dresselhaus, Development of the tangential mode in the Raman spectra of SWCNT bundles during electrochemical charging, *Nano Lett.*, 2008, 8(4), 1257–1264.
- 20 C. Yan, K. S. Kim, S. K. Lee, S. H. Bae, B. H. Hong, J. H. Kim, H. J. Lee and J. H. Ahn, Mechanical and Environmental Stability of Polymer Thin-Film-Coated Graphene, *ACS Nano*, 2012, 6(3), 2096–2103.
- 21 G. Decher, J. D. Hong and J. Schmitt, Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: III. Consecutively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces, *Thin Solid Films*, 1992, 210(1–2), 831–835.
- 22 G. Decher, B. Lehr, K. Lowack, Y. Lvov and J. Schmitt, New Nanocomposite Films for Biosensors – Layer-By-Layer Adsorbed Films of Polyelectrolytes, Proteins or DNA, *Biosens. Bioelectron.*, 1994, 9(9–10), 677–684.
- 23 J. H. Cheung, A. F. Fou and M. F. Rubner, Molecular Self-Assembly of Conducting Polymers, *Thin Solid Films*, 1994, 244(1–2), 985–989.
- 24 M. Schonhoff, Self-assembled polyelectrolyte multilayers, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2003, 8(1), 86–95.
- 25 T. R. Farhat and J. B. Schlenoff, Ion transport and equilibria in polyelectrolyte multilayers, *Langmuir*, 2001, 17(4), 1184–1192.
- 26 A. B. Artyukhin, M. Stadermann, R. W. Friddle, P. Stroeve, O. Bakajin and A. Noy, Controlled electrostatic gating of carbon nanotube FET devices, *Nano Lett.*, 2006, 6(9), 2080–2085.
- 27 D. B. Farmer, R. Golizadeh-Mojarad, V. Perebeinos, Y. M. Lin, G. S. Tulevski, J. C. Tsang and P. Avouris, Chemical Doping and Electron-Hole Conduction Asymmetry in Graphene Devices, *Nano Lett.*, 2009, 9(1), 388–392.
- 28 O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov and C. Galiotis, Compression Behavior of Single-Layer Graphenes, *ACS Nano*, 2010, 4(6), 3131–3138.
- 29 S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari and F. Mauri, Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene, *Nat. Mater.*, 2007, 6(3), 198–201.
- 30 A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A. K. Sood and A. C. Ferrari, Phonon renormalization in doped bilayer graphene, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, 79(15), 155417.
- 31 M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A. C. Ferrari and J. Robertson, Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, 73(15), 155426.
- 32 C. Casiraghi, Probing disorder and charged impurities in graphene by Raman spectroscopy, *Phys. Status Solidi RRL*, 2009, 3(6), 175–177.
- 33 M. Lazzeri and F. Mauri, Nonadiabatic Kohn anomaly in a doped graphene monolayer, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97(26), 266407.
- 34 F. T. Vasko, 2013, arXiv:1301.0966v1.

Raman spectroscopy of strongly doped CVD-graphene

Zuzana Komínková^{1,1,2} and Martin Kalbáč^{2**1,2}

¹ J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., Dolejškova 3, 18223 Prague 8, Czech Republic

² Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, 17. listopadu 1192/12, 77146 Olomouc, Czech Republic

Received 15 April 2013, revised 20 August 2013, accepted 10 September 2013

Published online 10 October 2013

Keywords electrochemical doping, graphene, polyelectrolyte layer, Raman spectroscopy

* Corresponding author: e-mail zuzana.kominkova@jh-inst.cas.cz, Phone: + 420 266 053 445, Fax: + 420 286 582 307

** Corresponding author: e-mail martin.kalbac@jh-inst.cas.cz, Phone: + 420 266 053 804, Fax: + 420 286 582 307

Chemical vapor-deposition-grown graphene covered with a polyelectrolyte layer has been studied using Raman spectroscopy and *in situ* Raman spectroelectrochemistry. The doping of graphene leads to a shift of the Fermi level, which is reflected in changes of Raman spectra. A change of the Raman shift of

the G band as a function of the electrode potential has been analyzed in this study to evaluate the doping level of graphene. The frequency shift of the G mode suggested an extreme doping of graphene (up to 10^{14} charge carriers per cm^2), without obvious damage of graphene.

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Raman spectroscopy is sensitive characterization tool widely used to study graphene samples. It provides information about number of layers [1], doping [2], defects [3], and stress [4] in graphene. The important Raman active bands, which appear in Raman spectra of graphene are the disorder induced mode (D), the tangential displacement mode (TG, G) and the high frequency, two phonon mode (G', 2D). While the G and G' bands are present in all graphene-based materials, the D band can be generally found only in samples with sp^3 defects.

The doping of graphene leads to a shift of the Fermi level and it is a simple way to control the transport and optical properties. Graphene can be doped in different ways: chemically by adsorption of molecular species [3, 5], electrostatic top- or backgating through a substrate [6] or by an introduction of heteroatoms into the lattice [7]. The electrostatic and electrochemical doping are favorable for fundamental studies since these doping methods allow a continuous control of the doping level. However, in the case of electrostatic doping, the available range of doping levels is limited, since doping efficiency is relatively low. The electrochemical doping is generally efficient [3]. Nevertheless, high doping levels are also difficult to achieve due to limited stability of electrolyte and/or graphene. For

example, graphene exhibits a relatively good stability in polymer electrolytes but the doping seems to be less efficient [5]. On the other hand, the liquid electrolytes allow efficient doping [8, 9] but graphene exhibits poor stability during the doping experiment.

In our previous work, we have been able to reach the maximum doping level of about 5×10^{13} charge carriers per cm^2 using a polymer-based electrolyte [5]. This is already very strong doping. Further extending of the doping range of graphene is highly desirable but it is very difficult to achieve. In case of Raman spectroelectrochemistry, this task is even more challenging since the system must sustain a high electrode potential and a laser irradiation at the same time. Here in this work, we describe a new successful electrolyte system based on combination of liquid electrolyte and a protective layer, which enabled us to realize the spectroelectrochemical experiment up to the doping level of 10^{14} charge carriers per cm^2 .

2 Experimental details Single layered graphene samples (1-LG) were synthesized using the CVD method according to a procedure reported previously [10]. In brief: a Cu foil was heated to 1000 °C and annealed for 30 min under flowing H_2 gas. Then the film was exposed to H_2 and CH_4 for 15 min, and finally to H_2 . After the synthesis, the

substrate was cooled down under flowing H_2 gas. The as-grown graphene was subsequently transferred to a clean SiO_2/Si substrate using polymethylmetacrylate (PMMA), according to procedures reported previously [11]. Then a protective of poly(styrene-alt-maleic acid) sodium salt solution (PSMA) was spin-coated on graphene. Such samples are further called as 1-LG-PSMA.

The electrochemical measurements were performed with 3-electrode system using Autolab PGSTAT (Ecochemie). The probed 1-LG-PSMA sample on a SiO_2/Si substrate was employed as a working electrode, Pt-wire as a counter electrode and Ag-wire as a reference electrode. The used electrolyte solution was $LiClO_4$ (0.2 M) in dry acetonitrile (both from Aldrich). The Raman spectra were excited by 1.96 eV laser energy radiation and recorded using Labram HR spectrometer (Horiba Jobin Yvon). The spectrometer was interfaced to an Olympus microscope (objective 100x). The laser power impinging on the cell window or on the sample was about 1 mW.

Scanning electron microscope (SEM, Hitachi S-4800 I) was used to investigate the thickness of polyelectrolyte layer.

3 Results Figure 1 shows SEM image of the cross section of graphene coated with polyelectrolyte layer on a SiO_2/Si . The average thickness of PSMA was found to be about 2 nm.

Figure 2 shows Raman spectra of graphene and graphene with the PSMA layer. The Raman spectrum of graphene is dominated by two bands: the G band at about 1587 cm^{-1} and the G' band (2D) at 2645 cm^{-1} . After graphene is covered by polyelectrolyte layer the G mode of graphene was slightly upshifted to 1591 cm^{-1} , indicating a charge transfer between 1-LG and PSMA. We note that the frequency of the G' band did not change significantly.

However, there is a change in the relative intensity of the G and the G' mode for graphene and graphene coated with polyelectrolyte layer, which can also be attributed to doping of graphene by PSMA. The change of the intensity ratio can

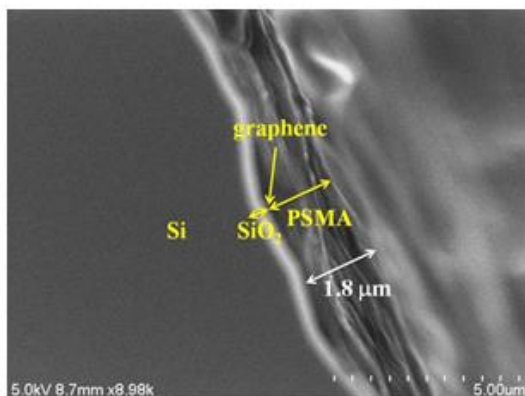


Figure 1 SEM image of the cross-section of graphene coated with polyelectrolyte layer on a SiO_2/Si substrate.

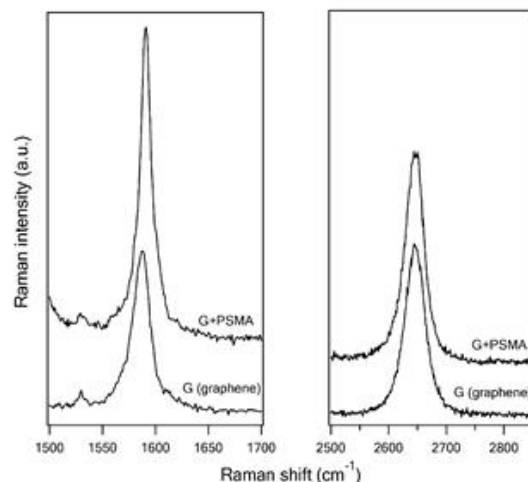


Figure 2 Raman spectra of graphene samples on a SiO_2/Si substrate, focused on a shift of frequency of the G band and the G' band of graphene before (G) and after (G + PSMA) graphene coverage by polyelectrolyte layer. Sample was excited by 1.96 eV laser energy radiation.

be rationalized by both the narrowing of the G mode and the decrease of the G' mode intensity [3, 5].

The electrochemical doping of graphene leads to a shift of the Fermi level, which is generally reflected in the Raman spectra by changes in frequencies, intensities, and line widths of the G and G' modes. Here, we focus on changes in frequencies of the G band, which reflect the doping level of graphene in the most significant way [3, 5]. Indeed, as shown in Fig. 3 the behavior of the G band frequency of the 1-LG-PSMA layer on a SiO_2/Si substrate is very sensitive to the doping realized by applying the electrode potential. We have found an increase in the G band frequency with increasing value of both the positive and negative electrode potentials. (Note that positive and negative signs of the

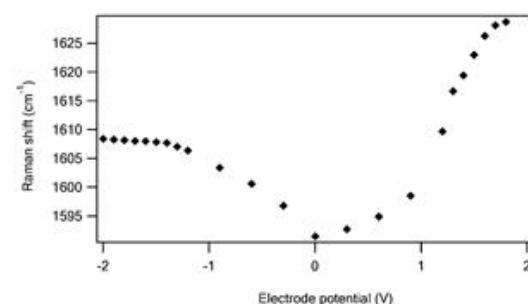


Figure 3 Raman shift of the G band of graphene coated with polyelectrolytes on a SiO_2/Si substrate as a function of the electrode potential. The values of Raman frequency were determined from fits of the G band in experimental Raman spectra of the graphene sample by the Voigt line shape.

electrode potentials correspond to hole and electron doping, respectively.) For hole doping, the maximum shift of the G band frequency is about 1628 cm^{-1} at $\pm 1.8\text{ V}$ as compared to 1591 cm^{-1} at 0 V . For electron doping, the maximum frequency is about 1608 cm^{-1} at -2.0 V . The change in frequency of the G band with application of different electrode potential can be rationalized by considering the changes in the C–C bond strength [6] and the renormalization of the phonon energy [12]. The phonon energy and the energy of the carriers are renormalized due to interactions of the carriers in graphene with phonons and formation of electron–hole pairs. By doping of graphene, the Fermi energy is moved away from Dirac point and the creation of electron–hole pairs is suppressed [12]. As shown in Fig. 3, the change in frequency shift with increased voltage of the G mode is not identical for positive and negative doping. This asymmetry is caused by a different change of the C–C bond strength due to increasing positive/negative doping level of graphene. The positive (negative) doping removes (adds) electrons from (to) antibonding orbitals and the hardening (softening) of the G mode is expected. The influence of both effects (the renormalization of the phonon energy and the changes in the C–C bond strength) during the positive (negative) doping causes an upshift (downshift) of the G mode [12].

Assuming the frequency shift of the G mode in un-doped graphene to be 1582 cm^{-1} , we can suggest a maximum upshift of the G mode to be about 46 cm^{-1} during a hole doping, which corresponds to the doping level of about 10^{14} charge carriers per cm^2 . In the case of doping with electrons, the frequency shift of the G mode saturates at about 1608 cm^{-1} . The observed frequency shift saturation is in agreement with previous theoretical calculations [12]. However, due to this effect it is difficult to evaluate the Fermi level shift for strong doping levels based on frequency of the G mode only. Nevertheless, from the slope of the dependence of the G mode frequency on electrode potential between 0 and -1 V (Fig. 3) we may assume that the efficiency of the doping with electrons is similar to that of hole doping. Therefore, we may tentatively suggest that we could reach the same doping level for the electron doping as for the hole doping (being about 10^{14} charge carriers per cm^2). We note that the measurements of graphene without protective layer in liquid electrolyte are impossible to realize even for low doping levels since the graphene sample vanishes before the spectra can be loaded. Therefore, the protective layer is essential to realize the experiments in such a system.

4 Summary In conclusion, we studied the doping dependence of the Raman spectra of graphene coated with a protective polyelectrolyte layer. Due to the polyelectrolyte layer, the experiments could be performed in liquid electrolyte, which allowed us to apply high electrode potentials efficiently, hence a strong doping level could be achieved. The extreme doping of graphene was demonstrated by large changes in the G mode frequency with an increasing value of the positive and negative electrode potentials. For anodic and cathodic doping of 1LG-PSMA the maximum shifts of the G band were 1628 cm^{-1} (at 1.8 V) and 1608 cm^{-1} (at -2.0 V), respectively. The maximum achieved doping level of graphene was estimated to be about 10^{14} charge carriers per cm^2 .

Acknowledgement This work was supported by Czech Grant agency (P204/10/1677) and by project ERC CZ (LL 1301).

References

- [1] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [2] L. G. Cancado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A. C. Ferrari, *Nano Lett.* **11**, 3190 (2011).
- [3] M. Kalbac, A. Reina-Cecco, H. Farhat, J. Kong, L. Kavan, and M. S. Dresselhaus, *ACS Nano* **4**, 6055 (2010).
- [4] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, and C. Galiotis, *ACS Nano* **4**, 3131 (2010).
- [5] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood, *Nature Nanotechnol.* **3**, 210 (2008).
- [6] J. Yan, Y. B. Zhang, P. Kim, and A. Pinczuk, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166802 (2007).
- [7] J. C. Meyer, S. Kurasch, H. J. Park, V. Skakalova, D. Kunzel, A. Gross, A. Chuvilin, G. Algara-Siller, S. Roth, T. Iwasaki, U. Starke, J. H. Smet, and U. Kaiser, *Nature Mater.* **10**, 209 (2011).
- [8] M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, and M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.* **8**, 1257 (2008).
- [9] M. Kalbac, L. Kavan, M. Zukulova, and L. Dunsch, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 418 (2005).
- [10] M. Kalbac, O. Frank, and L. Kavan, *Carbon* **50**, 3682 (2012).
- [11] A. Reina, X. T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. B. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.* **9**, 30 (2009).
- [12] M. Lazzeri and F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266407 (2006).

Electrochemical charging of the single-layer graphene membrane

Zuzana Komínková^{*,1,2} and Martin Kalbác

¹ J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, v.v.i., ASCR, Dolejš kova 3, 182 23 Praha 8, Czech Republic

² Faculty of Science, Department of Physical Chemistry, Palacký University, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

Received 5 April 2016, revised 27 May 2016, accepted 2 June 2016

Published online 1 July 2016

Keywords electrochemical charging, graphene membrane, *in situ* Raman spectroelectrochemistry

* Corresponding author: e-mail zuzana.kominkova@jh-inst.cas.cz, Phone: + 420 286 583 445

In situ Raman spectroelectrochemistry has been applied to study chemical vapor-deposition-grown single-layer graphene membrane on a patterned SiO₂/Si substrate. The SiO₂/Si substrate is known to dope graphene, thus the substrate can significantly influence the properties of the graphene during electrochemical charging. We analyzed the change of the Raman intensity of the

G mode as a function of electrode potential for a single-layer graphene membrane and we compared the results to those obtained for the same graphene sample on a substrate. Because of the elimination of the influence of a supporting substrate we have been able to achieve more efficient doping of graphene by applied electrode potentials.

© 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Graphene, a two-dimensional (2D) carbon material, is promising for applications in future nanoelectronics [1] and in liquid cell devices [2] or in single-molecule sensors [3].

It has been found that the graphene electrical properties are dependent on the ambient environment. The interactions with the environment often lead to the doping of graphene and thus to a change in graphene properties. It has been demonstrated that graphene membrane exhibits more remarkable properties in comparison with supported graphene. For instance, the thermal conductivity of a graphene membrane is about 5000 W m K⁻¹ at room temperature [4], the carrier densities are below 5 × 10⁹ cm⁻² [5] and it has a remarkably high mobility of ~2,000,000 cm² V s⁻¹ [6]. Graphene transferred onto SiO₂/Si substrate is p-type doped and can have charge concentration up to 10¹³ cm⁻² [7]. This complicates studies of the effects of the external charge on the graphene electronic structure. Isolating the effects of substrate by inert materials leads to improvement of graphene properties [8]. Nevertheless, removing the underlying substrate is an ultimate solution.

Raman spectroscopy is a versatile technique for detailed study of graphene. It can be used for investigation of the number of layers [9], dopant concentration [10], defects [11], strain [12] or probing its electronic structure [13]. The important Raman-active vibrations observed in a typical

graphene Raman spectra are the G mode, the 2D mode, and the D mode. The absence of the D mode in the Raman spectra gives evidence about a high-quality graphene sample.

Combination of Raman spectroscopy and electrochemistry allows to study (*in situ*) the effects of the doping on the electronic structure of graphene [14]. Here, the electron and hole concentrations are directly controlled by applied electrode potential thus the doping of graphene can be easily and precisely tuned.

In this study, we prepared single-layer graphene (SLG) membrane over trenches on Si/SiO₂ substrate. We succeeded in measuring *in situ* Raman spectroelectrochemical data on the SLG membrane and a supported graphene sample. Using the analysis of the Raman G mode, we analyzed and compared the doping of supported graphene and a SLG membrane during the electrochemical charging.

2 Experimental

2.1 Samples preparation Single-layer graphene was synthesized by a chemical-vapor deposition method (CVD) as described in the previous work [15]. Single-layer graphene (SLG) was transferred on a patterned SiO₂/Si substrate (with 5-mm trenches) using cellulose nitrate (NC) (Sigma-Aldrich) [16]. The majority of the NC layer was removed by immersing of the sample in methanol for 90 s at

RT. Finally, the graphene sample was heated to 160 °C for 30 min in order to remove NC residuals from the graphene surface.

2.2 Characterization methods The Raman spectra were excited by a 1.96 eV (633 nm) laser. The Raman spectra were recorded by a Labram HR spectrometer (Horiba Jobin Yvon) interfaced to an Olympus microscope (objective 100x, WD: 3.4 mm, NA: 0.80). The laser power impinging on the sample was about 1 mW. The spectral resolution was 1 cm⁻¹.

Electrochemical charging was realized in a home-made electrochemical cell with a three-electrode system employing a potentiostat (Autolab PGSTAT, Ecochemie). The measured graphene sample on a patterned SiO₂/Si substrate served as a working electrode, with a Pt wire as a counter electrode and a Ag wire as a reference electrode. The electrolyte solution was LiClO₄ (0.2 M) dissolved in dry acetonitrile. The Raman spectra were measured *in situ* at the range between -1.5 and 1.5 V because of the limited stability of the system. Outside this range we observed electrode potentials in the range between -1.5 and 1.5 V with steps of 0.3 V. The electrode potential was applied in irreversible changes in the Raman spectra.

A scanning electron microscope (SEM, Hitachi S-4800) was used to investigate the morphology of the graphene membrane.

The atomic force microscopy (AFM) images were measured on a Bruker Dimension Icon using the ScanAsyst-air silicon nitride probes. The measurements have been performed in PeakForce tapping mode.

3 Results and discussion

3.1 SEM and AFM characterization of SLG membrane Figure 1 shows SEM and AFM images of SLG membrane after an annealing process. The graphene membrane is transparent in the SEM image. Nevertheless, its presence is suggested by bright chains, which could correspond to residuals of NC or the graphene wrinkles.

The graphene surface morphology was studied by AFM measurement. In Fig. 1B the height profile of a SLG membrane is shown. Figure 1C shows the cross-sectional profile along the black line in Fig. 1B. AFM

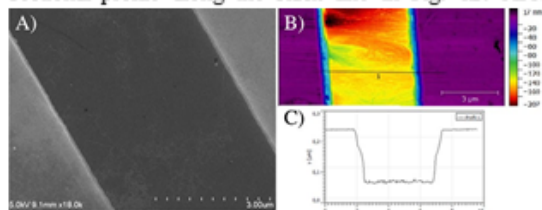


Figure 1 (A) SEM image of the trench with graphene membrane. (B) AFM image of the height profile of graphene membrane and (C) cross section along the black line shown in 1B.

images show that graphene hangs inside the trench to a depth of about 200 nm. The bumpy surface can be assigned to graphene wrinkles, which are often observed on graphene membranes [17].

3.2 Raman spectroscopy Figure 2 shows the Raman spectrum of SLG membrane and supported graphene measured at 1.96 eV laser energy. Typical Raman features of graphene are found at 1585 cm⁻¹ (the G mode) and at 2635 cm⁻¹ (the 2D mode) for SLG membrane. In the case of supported graphene, the frequency of the G mode was upshifted about 6 cm⁻¹, while the frequency of the 2D mode was unchanged. The observed shift of the G mode frequency is in agreement with experimental data reported previously and it is attributed to an unintentional doping of graphene by charged impurities present on the SiO₂/Si substrate [18]. It has been already shown that the 2D mode intensity is reduced for doped graphene samples [19]. This effect arises from the electron–electron scattering contribution, which increases with increasing concentration of charge carriers [20]. The 2D mode intensity of a SLG membrane is almost three times higher than the 2D mode intensity of supported graphene. Consequently, the doping of supported graphene is also confirmed by the 2D mode intensity.

3.3 *In situ* Raman spectroelectrochemistry Figure 3 shows the results of *in situ* Raman spectroelectrochemical measurements of both a SLG membrane and supported SLG in the G mode region. The electrode potential was applied in the range between -1.5 and 1.5 V. The behavior of the G mode of supported graphene during the charging is in agreement with previously published data [21]. The G mode frequency is blueshifted with increasing electrode potential in both the anodic and cathodic directions. This G mode frequency shift in

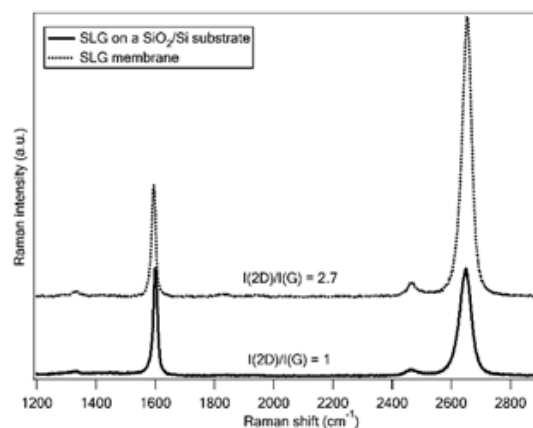


Figure 2 Raman spectra of SLG membrane (dotted line) and supported (solid line) SLG on a patterned SiO₂/Si substrate. The I(2D)/I(G) ratio values are noted for each corresponding Raman spectrum. The laser excitation energy is 1.96 eV.

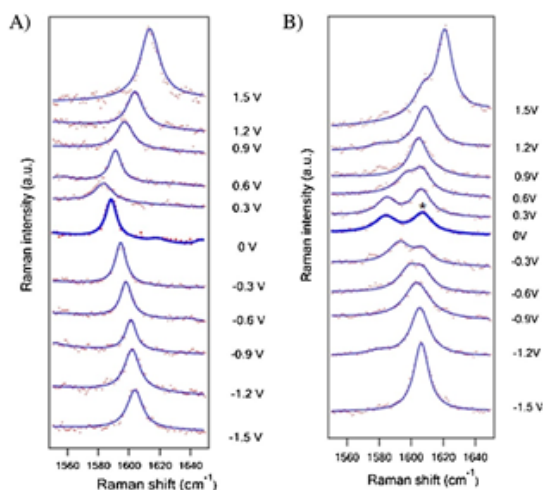


Figure 3 *In situ* Raman spectroelectrochemical data measured on (A) supported SLG sample and (B) SLG membrane in the potential range between -1.5 and 1.5 V. The spectra are excited by 1.96 eV (633 nm) laser radiation. The bold line denotes the Raman spectrum at an electrode potential of 0 V. The dots represent the experimental points and the solid lines their fit with a Lorentzian line shape. The peak at 1607 cm^{-1} in the Raman spectra arises from the electrolyte and it is marked by an asterisk.

charged graphene arises from the renormalization of the phonon energy [22] and the change in the C–C bond strength [10]. In Fig. 4, a plot of the dependence of the G mode frequency shift on applied electrode potential is displayed. The G mode frequency of supported graphene is 1588 cm^{-1} at an electrode potential of 0 V. At an electrode potential of 0.3 V, the frequency of the G mode is slightly downshifted to 1585 cm^{-1} followed by a monotonous increase in frequency as the electrode potential further increases. The G mode of supported graphene is upshifted by about 28 cm^{-1} at 1.5 V and by about 18 cm^{-1} at -1.5 V electrode potential with respect to the G mode shift at 0 V.

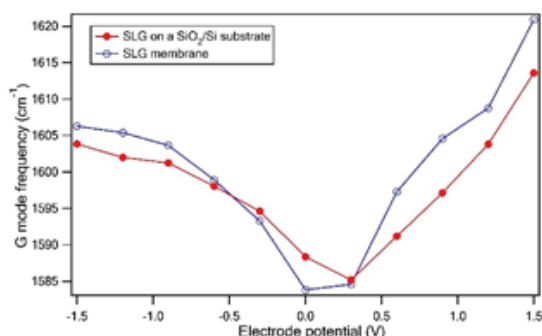


Figure 4 Dependence of the G mode frequency shift on applied electrode potential for SLG membrane (empty circle) and supported (solid circle) graphene.

www.pss-b.com

The G mode frequency of a SLG membrane (Fig. 3B) has similar development as the G mode frequency of supported SLG during the electrochemical charging. However, the G mode frequency of graphene membrane is 1583 cm^{-1} at an electrode potential of 0 V. In contrast to supported graphene, for a SLG membrane we observed a larger upshift of the G mode frequency at the highest applied potential for both positive and negative electrode potentials. The G mode frequency of the SLG membrane is upshifted by about 38 cm^{-1} at 1.5 V and about 23 cm^{-1} at -1.5 V from the 1583 cm^{-1} at 0 V electrode potential. At an electrode potential of 1.5 and -1.5 V, the G mode frequency shifts for the SLG membrane are thus about 10 and 5 cm^{-1} higher in comparison to supported graphene at the same electrode potentials. Note that the peak at frequency of 1607 cm^{-1} in Fig. 3B is from the electrolyte solution. This peak is marked by an asterisk at the potential of 0 V.

The exact determination of the amount of charge carriers is challenging. One possible approach could be calibration based on chemically doped carbon nanostructures. Nevertheless, we [23] and also others [24, 25] have shown previously that the G mode frequency is also dependent on the interaction and/or location of the dopant. Therefore, to calculate the charge-carrier concentration we used the relation according to the works of Lazzeri and Mauri [22] and Das et al. [26]. The maximum G

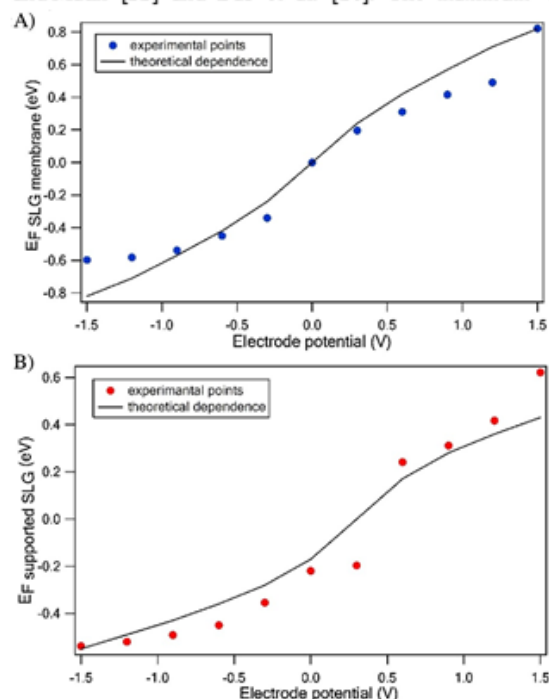


Figure 5 Theoretical and experimental dependence of the Fermi level (E_F) of (A) SLG membrane and (B) supported SLG on applied electrode potential.

© 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Table 1 The calculated charge-carrier concentration values (n) for all the used electrode potentials (E) for both supported SLG and a SLG membrane.

E (V)	V_G SLG membr. (cm^{-1})	$n^{\text{SLG membr.}}$ (10^{13}cm^{-2})	V_G supp. SLG (cm^{-1})	$n^{\text{supp. SLG}}$ (10^{13}cm^{-2})
-1.5	1606	3.7	1603	3.0
-1.2	1605	3.5	1602	2.8
-0.9	1603	3.0	1601	2.5
-0.6	1599	2.3	1598	2.1
-0.3	1593	1.2	1594	1.3
0	1583	0	1588	0.5
0.3	1585	0.4	1585	0.4
0.6	1597	1.0	1591	0.6
0.9	1604	1.8	1597	1.0
1.2	1609	2.5	1604	1.8
1.5	1621	7.0	1613	4.0

frequency shift for the SLG membrane corresponds to a hole concentration of about $7 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$, while for supported graphene it corresponds to $4 \times 10^{13} \text{hole/cm}^2$. Consequently, the experiment shows that the SLG membrane is doped more efficiently than graphene on a substrate.

In Fig. 5 the theoretical and experimental dependence of the Fermi level on electrode potential is shown. The theoretical curve follows relation (1) [27]:

$$E - E_0 = \frac{E_F}{e} + \text{sgn}(E_F) \frac{eE_F^2}{\pi(\hbar v_F)^2 C_G} \quad (1)$$

where v_F is the Fermi velocity of graphene and C_G is the geometrical gate capacitance.

In Table 1 are shown the values of the G mode frequencies and corresponding charge-carrier concentrations at all the used electrode potentials for both supported SLG and a SLG membrane.

The change in the G mode intensity is another difference between the response of the G mode of a

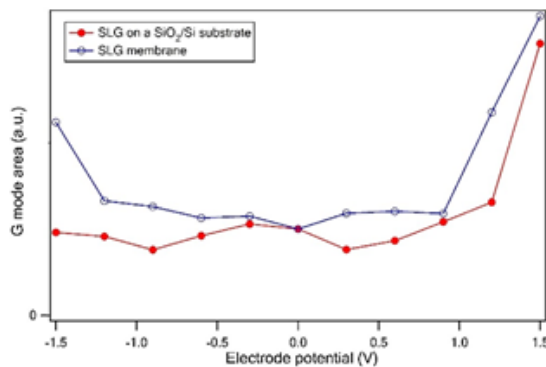


Figure 6 Dependence of the G mode area (intensity) on applied electrode potential for the SLG membrane (empty circle) and supported (solid circle) graphene. The G mode areas are normalized to the area of the G mode at 0 V.

SLG membrane and supported graphene to the electrochemical doping.

It was previously observed for supported graphene that at high positive electrode potentials, the intensity of the G mode increases [15]. This effect was assigned to quantum interference between different Raman pathways in graphene [28]. The same increase of the G mode is also expected for negative potentials. However, in the case of the negative electrode potentials the charge injected during negative doping can be partially compensated by the substrate. Consequently, an increase of the G mode intensity at negative doping can be observed only at extreme electrode potentials. Such high negative potentials can damage graphene, therefore they can be applied only on protected graphene samples, for example by polyelectrolyte layers [29, 30]. Contrary to supported graphene, an increase of the G mode intensity of SLG membrane is observed in both for positive and negative electrode potentials applied in the range between - 1.5 and 1.5 V.

Figure 6 shows the detailed development of the G mode area (intensity) of supported graphene and a SLG membrane at different applied electrode potentials. The data in Fig. 6 demonstrate that the G mode area of supported graphene was increased by about four times at electrode potential of

1.5 V in comparison with the area of the G mode at 0.3 V. The G mode area of supported graphene was almost unchanged during negative doping. On the other hand, the G mode area of the SLG membrane was increased by about four times at an electrode potential of 1.5 V and almost two times at electrode potential of - 1.5 V as compared to the area of the G mode at 0 V.

4 CONCLUSIONS We reported on the significant influence of a SiO₂/Si substrate on the behavior of the G mode of graphene during electrochemical doping. We showed that a SLG membrane can be charged to a stronger doping level as compared to supported graphene. This phenomenon is reflected in an anomalous increase in the intensity of the G mode at both high positive and negative potentials and larger shifts of the G mode frequencies for a SLG membrane than those observed for supported graphene.

Acknowledgements We would like to thank Patrick May for the preparation of patterned SiO₂/Si substrate. We acknowledge financial support from project ERC-CZ (LL1301) and the GACR project (P208/12/G016).

References

- [1] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
- [2] Y. Sasaki, R. Kitaura, J. M. Yuk, A. Zettl, and H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* **650**, 107 (2016).
- [3] F. Schedin, A. Geim, S. Morozov, E. Hill, P. Blake, M. Katsnelson, and K. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 652 (2007).
- [4] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
- [5] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, *Nature Nanotechnol.* **3**, 491 (2008).
- [6] E. H. Hwang, S. Adam, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 2 (2007).
- [7] C. Casiraghi, S. Pisana, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. C. Ferrari, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 2007 (2007).
- [8] M. Kalbac, J. Kong, and M. S. Dresselhaus, *J. Phys. Chem. C* **116**, 19046 (2012).
- [9] A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov, S. Roth, and A. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [10] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, and A. Pinczuk, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166802 (2007).
- [11] L. G. CanSado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A. C. Ferrari, *Nano Lett.* **11**, 3190 (2011).
- [12] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, and C. Galiotis, *ACS Nano* **4**, 3131 (2010).
- [13] L. M. Malard, J. Nilsson, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, A. H. Castro Neto, and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **76**, 1 (2007).
- [14] L. Kavan and L. Dunsch, *ChemPhysChem* **8**, 974 (2007).
- [15] M. Kalbac, O. Frank, and L. Kavan, *Carbon* **50**, 3682 (2012).
- [16] T. Hallam, N. C. Berner, C. Yim, and G. S. Duesberg, *Adv. Mater. Interfaces* **1**, 1400115 (2014).
- [17] N. Liu, Z. Pan, L. Fu, C. Zhang, B. Dai, and Z. Liu, *Nano Res.* **4**, 996 (2011).
- [18] A. Das, B. Chakraborty, and A. K. Sood, *Bull. Mater. Sci.* **31**, 579 (2008).
- [19] C. Casiraghi, *Phys. Rev. B* **80**, 31 (2009).
- [20] D. Basko, S. Piscanec, and A. Ferrari, *Phys. Rev. B* **80**, 165413 (2009).
- [21] M. Kalbac, A. Reina-Cecco, H. Farhat, and J. Kong, *ACS Nano* **4**, 6055 (2010).
- [22] M. Lazzeri and F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266407 (2006).
- [23] M. Kalbac, L. Kavan, M. Zúkalová, and L. Dunsch, *J. Phys. Chem. B* **108**, 6275 (2004).
- [24] G. Chen, C. A. Furtado, S. Bandow, S. Iijima, and P. C. Eklund, *Phys. Rev. B* **71**, 1 (2005).
- [25] J. C. Chacón-Torres, L. Wirtz, and T. Pichler, *Phys. Status Solidi B* **251**, 2337 (2014).
- [26] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood, *Nature Nanotechnol.* **3**, 210 (2008).
- [27] G. Froehlicher and S. Berciaud, *Phys. Rev. B* **91**, 205413 (2015).
- [28] C.-F. Chen, C.-H. Park, B. W. Boudouris, J. Horng, B. Geng, C. Girit, A. Zettl, M. F. Crommie, R. A. Segalman, S. G. Louie, and F. Wang, *Nature* **471**, 617 (2011).
- [29] Z. Kominkova and M. Kalbac, *RSC Adv.* **4**, 11311 (2014).
- [30] Z. Kominkova and M. Kalbac, *Phys. Status Solidi B* **250**, 2659 (2013).

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Uhlíkové nanostruktury, spektroskopie a *in-situ*
spektroelektrochemie**

Mgr. Zuzana Melníková

Doktorský studijní program Chemie – P1417

Autoreferát disertace k získání vědecké hodnosti doktor

Olomouc

2016

Doktorská práce byla vypracována v rámci prezenčního doktorského studijního programu Chemie - P1417 na Katedře fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci v období 2010-2016.

Uchazeč: **Mgr. Zuzana Melníková (roz. Komínková)**
Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta UP, Olomouc

Školitel: **RNDr. Ing. Martin Kalbáč, Ph.D.**
Oddělení nízkodimenzionálních systémů, Ústav fyzikální chemie
J.Heyrovského AV ČR, v.v.i., Praha
Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta UP, Olomouc

Oponenti:

Místo a termín obhajoby:

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

Poděkování

Velice ráda bych poděkovala svému školiteli RNDr. Ing. Martinu Kalbáčovi, Ph.D. za odborné vedení, předané zkušenosti, motivaci a cenné rady při práci.

Dále bych chtěla poděkovat celému Oddělení nízkodimenzionálních systémů a Oddělení elektrochemických materiálů Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského Akademie Věd České republiky, v.v.i. za poskytnutí přátelských podmínek a zázemí při práci, obzvláště Mgr. Otakaru Frankovi, Ph.D. za odborné konzultace a za veškerou pomoc. Také bych chtěla poděkovat mým kolegům Ing. Petru Kovaříčkovi, Ph.D., Mgr. Michaele Fridrichové, Ph.D. a Vlastimile Pitterové za korekturu disertační práce, a Mgr. Václavu Valešovi, Ph.D. za vyhodnocení naměřených výsledků v programu MATLAB a spolupráci na odborných publikacích.

Poděkování také patří členům Katedry fyzikální chemie Univerzity Palackého v Olomouci za poskytnutí podmínek pro doktorské studium. Velké poděkování patří vedoucímu Katedry fyzikální chemie prof. Michalu Otyepkovi za financování odborné zahraniční stáže.

Dále bych chtěla poděkovat členům pracoviště Fyzikálního ústavu Akademie Věd České republiky, v.v.i. (Oddělení magnetických nanosystémů) za spolupráci na odborné publikaci.

Děkuji i členům Oddělení spektroelektrochemie, IFW v Drážďanech, Německo a skupině prof. Alexe Zettla, Katedry fyziky, Kalifornské univerzity v Berkeley, USA za poskytnutí možnosti absolvovat zde výzkumné pobyty a stáže.

Velké poděkování také patří mé rodině, manželovi a přátelům za neustálou podporu během celé doby studia.

Obsah

1. Souhrn.....	5
2. Summary	6
3. Cíle práce	7
4. Úvod.....	7
4.1 Ramanova spektroskopie uhlíkových nanostruktur.....	8
4.2 <i>In-situ</i> Ramanova spektroelektrochemie uhlíkových nanostruktur	9
5. Použité charakterizační techniky	12
6. Příprava vzorků.....	13
7. Výsledky a diskuze	16
7.1 Čištění uhlíkových nanotrubiček pomocí magnetické filtrace	16
7.2 Výpočet hmotnostního obsahu jednotlivých uhlíkových nanotrubiček ve směsi jednotlivých a dvojstěnných uhlíkových nanotrubiček.....	17
7.3 Odstranění tenkých SWCNT ze směsi SWCNT-DWCNT po reakci směsi s parami lithia.....	19
7.4 Vliv vrstev polyelektrolytů na hladinu dopování grafenu	21
7.5 Vliv substrátu na dopování monovrstvy grafenu.....	24
8. Závěr	26
9. Použitá literatura	28
10. Seznam autorských prací	29

1. Souhrn

Tato disertační práce se zabývá studiem uhlíkových nanotrubiček (CNT) a monovrstvy grafenu pomocí Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie. Disertační práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část. Cílem teoretické části disertační práce bylo vypracování přehledné literární rešerše zabývající se představením uhlíkových nanostruktur, základními principy Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie. Teoretická část disertační práce se také věnuje podrobné interpretaci Ramanových spekter uhlíkových nanostruktur se zaměřením na jejich charakteristické vibrační módy a také na vývoj vibračních módů měřených uhlíkových vzorků během vkládání elektrodových potenciálů. Experimentální část disertační práce je dále rozdělena do dvou sekcí.

První část se zabývá důležitým tématem čištění uhlíkových nanotrubiček. Ve struktuře uhlíkových nanotrubiček jsou totiž obvykle zakotveny kovové nanočástice pocházející z katalyzátorů použitých při jejich přípravě. Vzhledem k tomu, že přítomnost těchto nanočástic má vliv na fyzikální vlastnosti uhlíkových nanotrubiček, je žádoucí kovové nanočástice ze vzorku odstranit. V této práci byla zkoumána účinnost magnetické filtrace a bylo ukázáno, že jde o specificky účinnou, rychlou a nedestruktivní čistící metodu.

Některé aplikace uhlíkových nanotrubiček také vyžadují použití nanotrubiček s daným počtem stěn. V komerčních vzorcích dvojtěnných uhlíkových nanotrubiček (DWCNT) jsou však obvykle přítomny i jednotěnné uhlíkové nanotrubičky (SWCNT). Ty je potřeba ze vzorků odstranit, anebo alespoň zjistit jejich přesné množství. Na základě měření směsí uhlíkových nanotrubiček s různými hmotnostními poměry jednotěnných a dvojtěnných nanotrubiček pomocí *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie, byla vyvinuta nová kvantitativní metoda, umožňující snadno zjistit zastoupení jednotlivých typů nanotrubiček ve směsi. Tato kvantitativní metoda byla poté aplikována na směs jednotěnných a dvojtěnných uhlíkových nanotrubiček, které byly chemicky ošetřeny parami lithia. Díky chemické reakci mezi uhlíkovými nanotrubičkami a parami lithia došlo k odstranění tenkých jednotěnných nanotrubiček ze směsi.

Druhá podkapitola experimentální části disertační práce se zabývá *in-situ* Ramanovou spektroelektrochemií monovrstvy grafenu, která byla připravena metodou chemické depozice z par. Vzhledem k tomu, že vkládání větších hodnot elektrodových potenciálů na grafen způsobuje jeho destrukci, bylo zapotřebí vyvinout nový postup realizace této analytické metody. Na monovrstvu grafenu byla nanosená vrstva polyelektrolytu, která sloužila jako jeho ochranná vrstva. Díky tomu bylo dosaženo vysokých hladin dopování grafenu. Také byl studován vliv substrátu na vývoj Ramanových módů v monovrstvě grafenu během elektrochemického dopování.

Výsledky uvedené v disertační práci dokazují, že užití metod Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie jsou zásadní pro detailní charakterizaci uhlíkových nanostruktur.

2. Summary

The thesis is focused on studies of carbon nanotubes (CNT) and single-layer graphene by Raman spectroscopy and *in-situ* Raman spectroelectrochemistry. The thesis is divided into theoretical and experimental part. The theoretical part of this doctoral thesis was devoted to literature overview dealing with introduction of carbon nanostructures, elemental principles of Raman spectroscopy and *in-situ* Raman spectroelectrochemistry. Attention was focused on the interpretation of Raman spectra of carbon nanostructures and on their characteristic vibrational modes, as well as development of the vibrational modes measured on carbon samples during application of electrode potentials. The experimental part of the thesis is divided into two sections.

The first experimental section of the thesis deals with the purification of carbon nanostructures. Carbon nanotubes are usually contaminated with metal nanoparticles that are anchored in their structure or with carbon nanotubes with different number of walls. The presence of metal nanoparticles influences physical properties of carbon nanotubes therefore the removal of metal nanoparticles is required. For the removal of metal nanoparticles from single-walled carbon nanotube samples a magnetic filtration method was used. It was shown in this work that magnetic filtration is a specifically efficient and non-destructive method. Its advantages are simplicity, fast rate of filtration process and ability to purify large amount of material.

In the case of single-walled carbon nanotubes removal from a mixture of SWCNT-DWCNT, a quantitative method for the determination of the relative amount of SWCNT in the mixture was described for the first time. This method is based on the measurements of Raman spectra of SWCNT-DWCNT mixture with different ratios of DWCNT to SWCNT and was used to evaluate the amount of SWCNT in the original sample. The quantitative method was then used in the following study, where the influence of lithium vapor to thin SWCNT was investigated. Using the quantitative method it was possible to evaluate the amount of removed SWCNT from the SWCNT-DWCNT mixture.

The second experimental section of the thesis is focused on spectroelectrochemical measurement of the single-layer graphene prepared by chemical vapor deposition. In this study, the single-layer graphene was covered by polyelectrolyte layers. These polyelectrolyte layers served as protective layers of graphene to prevent from any damage of graphene during electrochemical experiment. Due to this graphene-polyelectrolyte system, high electrode potentials could have been applied on graphene sample, which enabled to achieve strong doping level in graphene at both positive and negative electrode potentials. The results were compared to *in-situ* Raman spectroelectrochemical measurements of a graphene membrane and graphene on a SiO₂/Si substrate without the protective layer. The electrochemical doping was found to be more effective for single-layer graphene membrane than for single-layer graphene on a SiO₂/Si substrate.

The results presented in the thesis show that Raman spectroscopy and *in-situ* Raman spectroelectrochemistry are essential methods for detail characterization of carbon nanostructures.

3. Cíle práce

V předkládané disertační práci byly vytyčeny následující cíle:

- Rešerše informačních zdrojů.
- Seznámení se s technikou Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie.
- Seznámení se s technikou termogravimetrie.
- Příprava uhlíkových nanotrubiček, grafenu a dalších uhlíkových nanostruktur.
- Měření uhlíkových nanostruktur v neutrálním i dopovaném stavu a jejich interakcí s dalšími materiály pomocí *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie.

4. Úvod

Uhlíkové nanostruktury, mezi něž patří fullereny, uhlíkové nanotrubičky, grafen a jeho deriváty, se řadí mezi materiály budoucnosti. Z experimentálních studií podpořených teoretickými výpočty bylo zjištěno, že tyto materiály mají unikátní mechanické, elektrické a teplotní vlastnosti. Díky těmto vlastnostem se předpokládá jejich využití v široké škále možných aplikací (sensory, transistory, solární články, povlaky, ohebné displeje nebo lehké a pevné konstrukce).

Za nenahraditelnou metodu ve studiu uhlíkových nanostruktur je považována Ramanova spektroskopie, metoda umožňující rychlé a nedestruktivní měření, často s využitím silného rezonančního zesílení Ramanova signálu, které je pro tyto materiály typické.

Kombinace Ramanovy spektroskopie s elektrochemickými metodami umožňuje studium uhlíkových nanostruktur při vloženém elektrodovém potenciálu. V důsledku vkládání různých hodnot potenciálu na studovaný vzorek dochází k posunu Fermiho hladiny. Oproti chemickému dopování uhlíkových nanostruktur dovoluje elektrochemické dopování snadnou kontrolu míry posunu Fermiho hladiny. Ve srovnání s elektrostatickým dopováním má elektrochemické dopování výhodu v tom, že pro daný posun Fermiho hladiny stačí vkládat na vzorek nižší hodnoty elektrodových potenciálů.

4.1 Ramanova spektroskopie uhlíkových nanostruktur

Ramanova spektroskopie je praktickým nástrojem pro charakterizaci uhlíkových nanostruktur a je vysoce citlivá k jejich elektronové struktuře. Důležitými módy pozorovanými v Ramanově spektru jsou módy G (TG) a 2D (G'), které jsou přítomné ve všech uhlíkových materiálech. Jejich pozice (vlnočet, frekvence), intenzita a šířka píků jsou ale ovlivněny dalšími faktory, jako je počet grafenových vrstev, vnější dopování, mechanické napětí a excitační energie laseru.

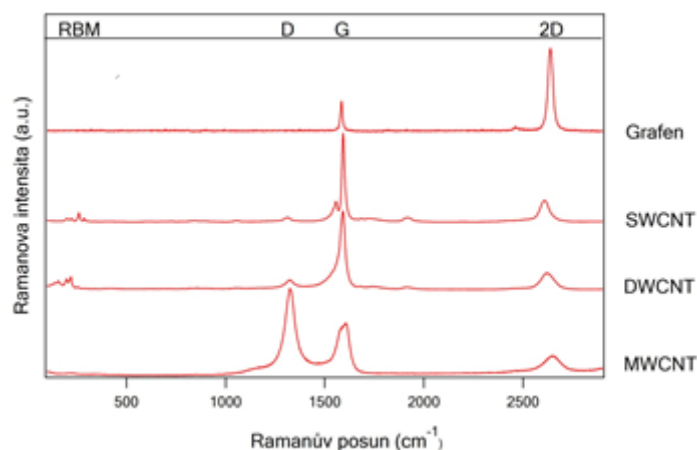
Dalším důležitým módem je RBM (dýchací mód), který se vyskytuje jen v Ramanových spektrech uhlíkových nanotrubiček. V Ramanově spektru se také často vyskytuje mód D (defektní), jehož intenzita odráží míru poškození struktury uhlíkových nanostruktur. Stručný přehled základních módů objevujících se v Ramanových spektrech uhlíkových nanostruktur zobrazuje tabulka 4.1-1.

Tabulka 4.1-1: Základní vibrační módy aktivní v Ramanově spektru uhlíkových nanotrubiček a grafenu.

Název módu	Vlnočet (cm ⁻¹)
RBM	100 - 400
D	1250 - 1400
G	1582*, 1590#
2D	2500 - 2800

* pro grafen; # pro uhlíkové nanotrubičky

Na obrázku 4.1-1 jsou znázorněna Ramanova spektra uhlíkových nanostruktur, tedy monovrstvy grafenu, jednostěnných uhlíkových nanotrubiček (SWCNT), dvojstěnných uhlíkových nanotrubiček (DWCNT) a vícevěnných uhlíkových nanotrubiček (MWCNT), změřená s excitační energií laseru o hodnotě 1,96 eV. Jednotlivé vibrační módy aktivní v Ramanově spektru jsou označeny ve spektru.



Obr.4.1-1: Přehled Ramanových spekter uhlíkových nanostruktur: monovrstvy grafenu, SWCNT, DWCNT a MWCNT, s vyznačením jednotlivých vibračních módů aktivních v Ramanově spektru. Excitační energie laseru je 1,96 eV.

4.2 *In-situ* Ramanova spektroelektrochemie uhlíkových nanostruktur

Kombinací různých spektroskopických a elektrochemických metod je možné získat podrobné informace o meziproduktech a produktech elektrochemických reakcí. Také mohou být zjištěny procesy vzniku a stabilizace nabitých částic a mechanismy reakcí přenosu náboje. Metodami *in-situ* je prováděno současně spektroskopické měření společně s elektrochemickým experimentem (zde Ramanova spektroskopie v kombinaci s cyklickou voltametrií).

Principem měření Ramanovy spektroelektrochemie je, že při každém potenciálovém kroku je měřeno Ramanovo spektrum. Konstantní potenciál je v každém kroku udržován po zvolený čas.

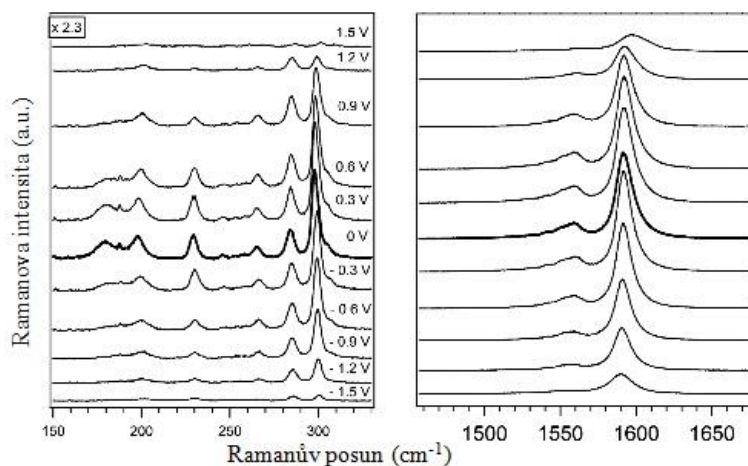
V oblasti uhlíkových nanostruktur je dopování chápáno jako proces, ve kterém jsou elektrony nebo díry vkládány do elektronové struktury buď chemickými redoxními reakcemi nebo elektrochemicky. Celková nábojová neutralita je zajištěna prostřednictvím nekovalentních interakcí s ionty elektrolytu mající opačný náboj. Dopování uhlíkových nanostruktur je obecně amfoterní, což znamená, že lze dopování elektrony (n-dopování) nebo dopování děrami (p-dopování) dosáhnout změnou koncentrace redoxního reaktantu („dopantu“) nebo změnou hodnoty elektrochemického potenciálu vkládaného na uhlíkové nanostruktury. Pro mnoho π -konjugovaných systémů, jako jsou uhlíkové nanostruktury, termíny p-/n- dopování často nahrazují tradiční termíny oxidace/redukce.

Elektrochemické dopování má výhodu, že dovoluje přesnou a opakovatelnou kontrolu úrovně dopování v relativně širokém rozsahu potenciálů a tím umožňuje kvantifikovat vliv dopování na intenzitu Ramanových módů.

Změny v intenzitě Ramanových spekter dopovaných uhlíkových nanotrubiček se řídí podle jednoduchého modelu[1], který říká, že kladné elektrochemické dopování vede k posunu Fermiho hladiny a tím k vyprázdnění odpovídajících van Hoveho singularit (vHs). Záporné elektrochemické dopování má naopak za následek zaplnění odpovídajících vHs posunem Fermiho hladiny. Pokud se optický přechod účastní rezonančního zesílení, a tento přechod je zablokovan v důsledku zaplnění/vyprázdnění příslušných vHs, dojde k zeslabení intenzity Ramanova signálu.

V důsledku dopování dochází ke změně délky vazby C-C ve struktuře uhlíkových nanostruktur, což se projeví změnou frekvence módu G v Ramanově spektru. Vlivem n-dopování se prodlouží délka vazby C-C a dochází k posunu módu G k nižším frekvencím. Naopak p-dopování se projeví opačným chováním módu G.

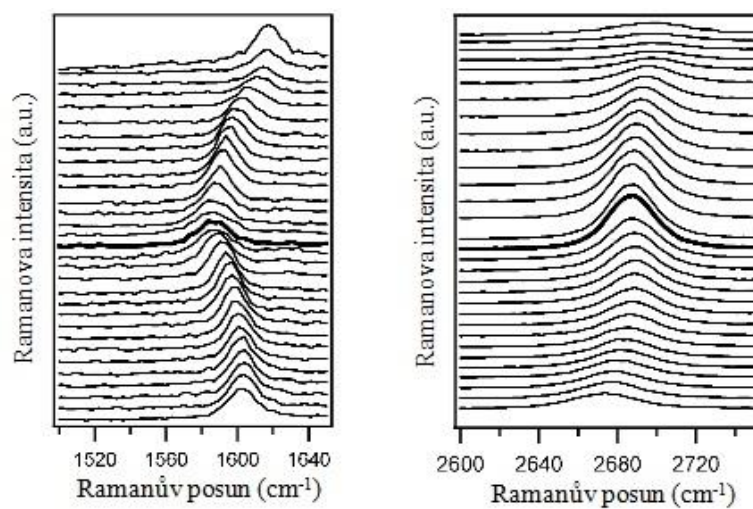
Na obr.4.2-1 je vidět *in-situ* Ramanovo spektroelektrochemické spektrum jednotěnných uhlíkových nanotrubiček vykazující typické chování Ramanových módů RBM a G v průběhu dopování.



Obr.4.2-1: *In-situ* Ramanova spektroelektrochemická měření pro SWCNT (HiPco) provedená v rozmezí elektrodových potenciálů od -1,5 V do 1,5 V s krokem 0,3 V. Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,83 eV. Převzato z ref.[2].

Elektrochemické dopování vede k nabíjení vrstvy grafenu se stejným znaménkem jako mají nosiče náboje. Jak již bylo zmíněno, kladné znaménko elektrodového potenciálu odpovídá dopování děrami a záporné znaménko dopování elektrony. Při měření monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si je monovrstva v ohmickém kontaktu se substrátem.

K vykompenzování elektrického náboje dojde pomocí iontů elektrolytu, které na rozhraní mezi grafenem a elektrolytem vytvoří elektrickou dvojvrstvu. Výsledek Ramanovy spektroelektrochemické studie monovrstvy grafenu je zobrazen na obr.4.2-2.



Obr.4.2-2: *In-situ* Ramanova spektroelektrochemická data monovrstvy grafenu měřená v rozsahu elektrodových potenciálů od -1,5 V do 1,5 V v kroku 0,1 V (od spodu nahoru). Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 2,33 eV. Převzato z ref.[3].

5. Použité charakterizační techniky

- Ramanova spektroskopie měřená s Ramanovým spektrometrem LabRAM HR (HORIBA Jobin-Yvon). Tento měřicí systém je vybaven jedenácti excitačními vlnovými délkami. Excitační vlnové délky 457, 476, 488, 514, 531, 568, 647 nm jsou produkovány směsným Ar-Kr plynným laserem. Excitační vlnová délka 633 nm pochází z integrovaného He-Ne plynného laseru, zatímco excitační vlnové délky 785 nm a 830 nm jsou vytvářeny diodovým laserem a excitační vlnová délka 1064 nm pochází z Nd-YAG laseru. Pro měření Ramanovy mapy byl využit Ramanův spektrometr WITec alpha 300R.
- *In-situ* Ramanova spektroelektrochemie, která využívá kombinace Ramanovy spektroskopie a cyklické voltametrie. K měření se používá speciální elektrochemická cela, která je tvořena pracovní elektrodou (měřený vzorek v kontaktu s platinovým drátkem), referenční elektrodou (stříbrný drátek) a protielektrodou (platinový drátek). Elektrochemická cela se vzorkem je poté naplněna nevodným elektrolytem (0,2 M LiClO₄ v acetonitrilu) v inertní atmosféře, což zajišťuje stabilitu elektrolytu v rozsahu vkládaného elektrodového potenciálu -1,5 V až 1,5 V. Cyklická voltametrie se měří prostřednictvím potenciostatu μ Autolab (Ecochemie/Metrohm) s tříelektrodovým zapojením.
- Termogravimetrie byla měřena na termogravimetru STA 449 F1 (Netzsch). Vzorky o hmotnosti přibližně 0,1 mg byly zahřívány na 900 °C rychlostí 5 °C/min v atmosféře, která obsahovala směs argonu (80 %) a kyslíku (20 %).
- Skenovací elektronová mikroskopie byla měřena vysokovakuovým skenovacím elektronovým mikroskopem Hitachi S-4800.
- Mikroskopie atomárních sil byla měřena pomocí mikroskopu atomárních sil AFM Dimension Icon (Bruker).

6. Příprava vzorků

V následující kapitole budou vysvětleny jednotlivé přípravy vzorků uhlíkových nanotrubiček nebo grafenu, které byly použity v dále popsáných studiích.

Příprava a charakterizace vzorků použitých ve studii o čištění vzorků SWCNT pomocí magnetické filtrace: Komerční vzorky jednotěnných uhlíkových nanotrubiček, připravené dvěma různými metodami, byly podrobeny čištění magnetickou filtrací. Vzorky SWCNT_LA byly syntetizovány laserovou ablací a byly získány ze společnosti Sineurop Nanotech GmbH, Německo a vzorky SWCNT_HiPco byly připraveny HiPco procesem a zakoupeny z Unidym, Inc., USA.

Takto připravené jednotěnné uhlíkové nanotrubičky byly vyčištěny ve čtyřech krocích. Nejprve byly vzorky (cca 5 mg) sonikovány (30 min) v 10 ml dodecyl sulfátu rozpuštěného v ethanolu (DS), N-metyl-2-pyrrolidonu (MP) nebo 1-cyklohexyl-2-pyrrolidonu (CP) (všechny ze Sigma Aldrich).

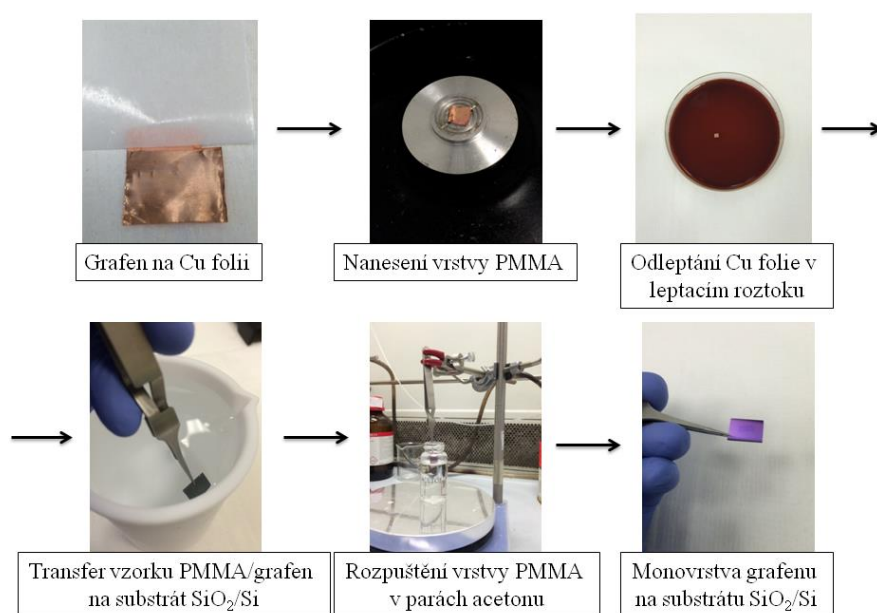
Vzniklá disperze byla magneticky filtrována užitím magnetických kuliček z NdFeB o poloměru 6 mm (z MAGSY, s.r.o.) umístěných v 6 cm dlouhé plastové trubici. Magnetická filtrace byla opakována 5x až 10x pro každý vzorek a v každém rozpouštědle, čímž byl vždy optimalizován pracovní postup. Nakonec byly vzorky uhlíkových nanotrubiček vysušeny v peci při 110 °C po 30 min.

Příprava a charakterizace vzorků použitých ke stanovení hmotnostního obsahu SWCNT ve směsi SWCNT-DWCNT: Pro studii, ve které byl stanoven hmotnostní obsah SWCNT ve směsi SWCNT-DWCNT, byly použity jednotěnné a dvojstěnné uhlíkové nanotrubičky získané od společností Unydim, USA a Thomas-Swan, UK. Pro samotnou analýzu byly připraveny disperze jejich směsí v poměrech 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 a 1:4 SWCNT k DWCNT v ethanolu (>99,8 %, Sigma Aldrich). Tyto směsi byly připraveny přidáním SWCNT do komerčního vzorku DWCNT.

Příprava a charakterizace vzorků použitých ve studii založené na odstranění SWCNT za směsi SWCNT-DWCNT po reakci s parami lithia: Pro experiment, který spočíval v odstranění tenkých SWCNT ze směsi SWCNT-DWCNT, byla směs SWCNT-DWCNT zakoupena z Elicarb, UK.

Při chemickém ošetření směsi SWCNT-DWCNT parami lithia byly vzorky SWCNT-DWCNT ponechány ve vakuu při $558 \text{ K}/10^{-5} \text{ Pa}$ (zbytkovým plynem bylo He) a následně vystaveny při 746 K parám lithia po dobu 8-22 hodin. Reakce plynného lithia se vzorky SWCNT-DWCNT proběhla v ampuli z nerezové oceli. Po tomto procesu byly vzorky zahřáty ve vodních parách při 363 K po dobu 1 hodiny, aby došlo k odstranění nadbytečného lithia. Nakonec byly vzorky vyžihány 2 hodiny ve směsné argonové (400 sccm) a vodíkové (700 sccm) atmosféře při teplotě $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Studované vzorky SWCNT-DWCNT (cca $1 \text{ } \mu\text{g}$) byly dále sonikovány asi 5 minut v ethanolu. Kapka vzniklé disperze byla nakápnuta na Pt elektrodu a odpařena při pokojové teplotě za účelem získání homogenního filmu vzorku uhlíkových nanotrubiček.

Příprava a transfer CVD-grafenu: Monovrstva grafenu (1-LG) byla syntetizována metodou chemické depozice z par (CVD). Tenká měděná folie ($2 \times 5 \text{ cm}$) byla vložena do křemenné trubice, zahřátá na $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a vyžihána po 20 min v plynném H_2 o průtoku 30 sccm (standardní kubické centimetry za minutu). Potom byl film vystaven směsi H_2 (30 sccm) a CH_4 (50 sccm) po 20 minut a nakonec byl ochlazen v atmosféře směsi H_2 a CH_4 . Detailní popis přípravy grafenu je uveden v dřívější publikaci[4]. Syntetizovaný grafen byl přenesen na čistý substrát SiO_2/Si pomocí podpůrného polymeru polymethylmetakrylátu (PMMA) rozpuštěného v anisolu (Sigma Aldrich), podle následujícího obrázku 6-1.



Obr.6-1: Standardní transfer CVD-grafenu na substrát SiO_2/Si pomocí PMMA.

Na monovrstvu grafenu, vyrostlou na měděné folii, byla nejdříve nanášena vrstva PMMA (PMMA v anisolu v poměru 1:9) metodou nanášení tenké vrstvy pomocí otáčení, tzv. spin-coating metodou (otáčky: 2500 rpm, čas: 30 s), zajišťující přibližně stejnou tloušťku vrstvy PMMA po celém povrchu měděné folie s grafenem. Vrstva PMMA chrání měděnou folii před rychlou oxidací a také má roli podpůrného nosiče grafenu po rozpuštění Cu folie.

V dalším kroku byla měděná folie rozpuštěna v leptacím roztoku FeCl_3 (Transene Company) a grafen chráněný vrstvou PMMA byl přenesen do ultračisté vody, ve které byl pečlivě očištěn od zbytků leptacího roztoku.

Plovoucí vrstva PMMA s grafenem byla následně nastříhána na požadovanou velikost vzorku a přenesena na substrát SiO_2/Si . Přebytečná voda mezi povrchem substrátu a grafenem byla odstraněna pistolí s argonem. Takto připravený grafen na substrátu SiO_2/Si byl vložen do vakuového exsikátoru na 3 hodiny.

V posledním kroku byla vrstva PMMA rozpuštěna v parách acetonu (teplota: 90 °C, čas: 20 min). Takto připravený grafen na substrátu SiO_2/Si byl použit pro následnou přípravu grafenu pokrytého vrstvami polyelektrolytů popsaných v následující podkapitole 7.4. Avšak v podkapitole 7.5 byla místo PMMA použita nitrocelulosa (Sigma Aldrich) za stejných podmínek přípravy.

Příprava vrstev polyelektrolytů s grafenem: Vrstvy polyelektrolytů byly nanášeny na grafen přenesený na substrát SiO_2/Si metodou nazývanou vrstva za vrstvou (z angl. „layer-by-layer“, LBL) s pomocí spin-coatingu (2500 rpm, 30 s). Pro první grafenový systém 1-LG+PAH+PAA byly použity následující polyelektrolyty, kationický poly(allylamin hydrochlorid) (PAH, $M_w \sim 15000$, vodný roztok 0,5 wt%, Sigma Aldrich) a anionická kyselina polyakrylová (PAA, $M_w \sim 100000$, vodný roztok 0,5 wt%, Sigma Aldrich). Pro druhý grafenový systém 1-LG+PSMA byla použita poly(styren-*alt*-maleinová kyselina) (PSMA, Sigma Aldrich).

Příprava a charakterizace grafenové membrány: Monovrstva grafenu (1-LG) syntetizovaná metodou CVD byla přenesena pomocí nitrocelulosity (Sigma Aldrich) na rýhami vzorkovaný substrát SiO_2/Si (s rýhami hlubokými 5 μm). Většina podpůrné vrstvy nitrocelulosity byla poté odstraněna ponořením grafenového vzorku do methanolu na dobu 90 s při pokojové teplotě. Nakonec byl grafenový vzorek vyžítán při 160 °C po 30 minut, aby došlo k odstranění zbytků nitrocelulosity z povrchu grafenu.

7. Výsledky a diskuze

Experimenty zahrnuté v této disertační práci mohou být rozděleny do dvou okruhů. První okruh se týká čištění uhlíkových nanotrubiček. Studie zaměřená na čištění uhlíkových nanotrubiček se zabývala čištěním jednotěnných uhlíkových nanotrubiček (připravené metodami HiPco a laserovou ablací) pomocí magnetické filtrace. V další studii je výzkum zaměřen na vyhodnocení hmotnostního obsahu jednotěnných uhlíkových nanotrubiček ve směsi jednotěnných a dvojtěnných uhlíkových nanotrubiček. Touto prací vznikla jednoduchá kvantitativní vyhodnocovací metoda, která byla využita v další práci zaměřené na odstranění tenkých jednotěnných uhlíkových nanotrubiček ze směsi jednotěnných a dvojtěnných uhlíkových nanotrubiček.

Druhý okruh experimentů je zaměřen na Ramanovské měření monovrstvy grafenu připravenou chemickou depozicí z par a pokrytou vrstvou polyelektrolytů. Takto připravenými vzorky bylo dosaženo vyššího stupně dopování vzorků grafenu, což se projevilo viditelnou změnou Ramanovských spekter. Monovrstva grafenu byla také měřena ve formě membrány za účelem zjištění vlivu substrátu na elektrochemické dopování vzorku.

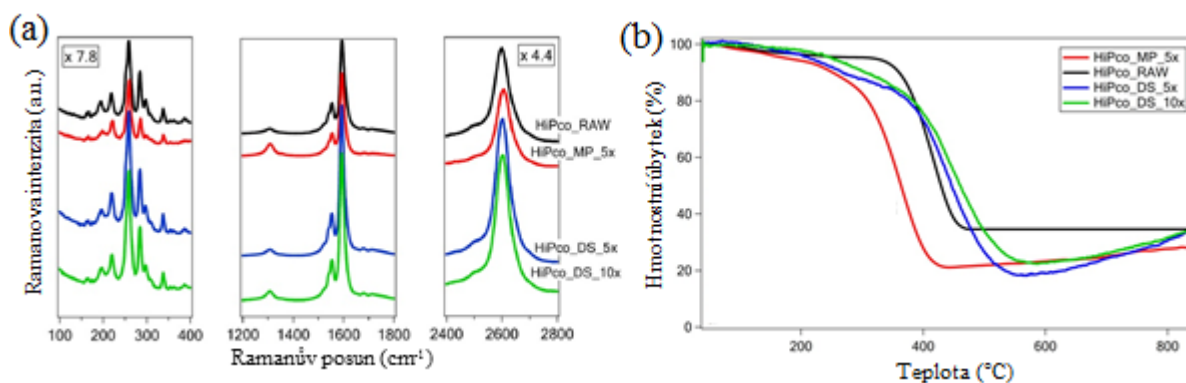
7.1 Čištění uhlíkových nanotrubiček pomocí magnetické filtrace

Tato část práce se zabývá vývojem nedestruktivního způsobu odstranění magnetických nanočástic z HiPco uhlíkových nanotrubiček (SWCNT_HiPco) a jednotěnných uhlíkových nanotrubiček, připravených laserovou ablací (SWCNT_LA).

SWCNT vzorky před vyčištěním a po něm byly měřeny Ramanovou spektroskopii s excitační energií laseru o hodnotě 1,96 eV. Obr.7.1-1a porovnává Ramanova spektra nevyčištěných a vyčištěných vzorků SWCNT_HiPco. Skupina pásů RBM obvykle není ovlivněna procesem čištění. Resonanční podmínka studovaných nanotrubiček také není ovlivněna.

Mód D v oblasti mezi 1250-1400 cm^{-1} vykazuje jen nevýznamnou změnu. Tedy množství defektů se během čištění výrazně nezměnilo.

Z úzkého módu G^- ve všech Ramanových spektrech vzorků SWCNT_HiPco je zřejmé, že měřené vzorky mají polovodivý charakter. Tento mód se nezdá být ovlivněn čistícím procesem. Stejných výsledků bylo dosaženo i v případě čištění vzorku SWCNT_LA.



Obr.7.1-1: (a) Ramanova spektra vzorků SWCNT_HiPco měřená před jejich čištěním a po něm. Použitá laserová excitační energie byla 1,96 eV. (b) Termogravimetrické křivky studovaných sad vzorků SWCNT_HiPco po vyčištění pomocí magnetické filtrace.

Termogravimetrie byla provedena za účelem vyhodnocení zůstatkového obsahu kovu ve vyčištěných vzorcích SWCNT. Termogravimetrické křivky pro sadu vzorků SWCNT_HiPco jsou ukázány na obr.7.1-1b. Obecně lze z obr.7.1-1b vyvodit, že ve srovnání s nečištěnými vzorky SWCNT dochází u čištěných vzorků SWCNT_HiPco k celkovému snížení hodnot zbytkové hmotnosti (m_r). Stejných výsledků bylo dosaženo i v případě čištění vzorku SWCNT_LA.

7.2 Výpočet hmotnostního obsahu jedностěnných uhlíkových nanotrubiček ve směsi jedностěnných a dvojestěnných uhlíkových nanotrubiček

Analýza změřených Ramanových dat směsi SWCNT a DWCNT měřených při různých elektrodoých potenciálech byla zaměřena na vývoj módu 2D.

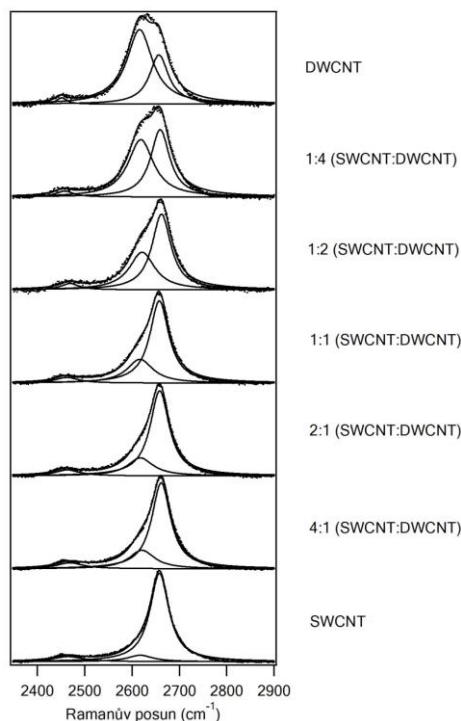
Předpokládá se, že jedностěnné uhlíkové nanotrubičky a vnější nanotrubičky dvojestěnných uhlíkových nanotrubiček (o-DWCNT) jsou ovlivněny elektrodoým potenciálem stejným způsobem, a proto jsou i jejich módy 2D rovnocenně posunuty při vysokých hodnotách vkládaných elektrodoých potenciálů. Oproti tomu jsou vnitřní nanotrubičky dvojestěnných uhlíkových nanotrubiček (i-DWCNT) chráněny vnějšími nanotrubičkami od vkládaného elektrodoého potenciálu, což znamená, že jejich mód 2D není posunut. Tak mohou být vnitřní nanotrubičky dvojestěnných uhlíkových nanotrubiček odlišeny od posunutého módu 2D patřícího vnějším nanotrubičkám.

Následnou simulací závislosti poměru ploch těchto dvou složek módu 2D a nominálního množství SWCNT a DWCNT v jejich směsi bylo stanoveno množství SWCNT v původním vzorku DWCNT.

Relativní plocha módu 2D odpovídá SWCNT a o-DWCNT normalizované k celkové ploše módu 2D (A) a tím závisí na relativním množství SWCNT ve směsi (m). Při výpočtech byl pro simulaci závislosti A na m použit výše popsáný model vyjádřený rovnicí 1:

$$A_{sim} = \frac{[m + (1 - m)t]sw + (1 - m)(1 - t)ow}{[m + (1 - m)t]sw + (1 - m)(1 - t)(ow + iw)} \quad (1)$$

kde t je relativní množství SWCNT v nominálně čistých DWCNT. Parametry w_s , w_o a w_i popisují příspěvky jednotlivých nanotrubiček (SWCNT, o-DWCNT, i-DWCNT) k ploše módu 2D. Zatímco parametry w_s , w_o a w_i byly považovány za konstantní pro danou směs při různých hodnotách potenciálů, parametr t byl považován za konstantní pro všechny směsi a vkládané elektrodové potenciály. Všechny hodnoty těchto parametrů byly stanoveny z fitu naměřených dat tímto modelem. Fity módu 2D s Lorentzovou funkcí pro všechny měřené CNT vzorky jsou ukázány na obr.7.2-1.

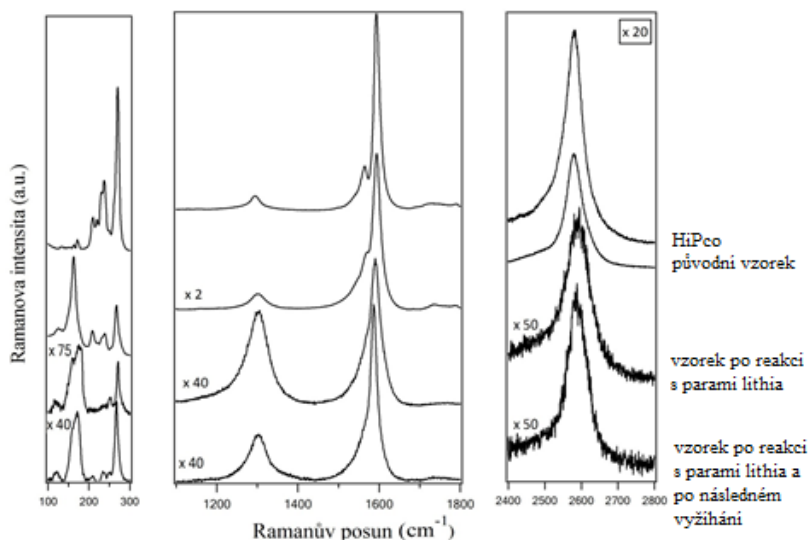


Obr.7.2-1: Múd 2D a jeho fity s Lorentzovou funkcí pro různé poměry SWCNT a DWCNT ve vzorku měřené při elektrodovém potenciálu 1,5 V. Tečkované čáry odpovídají experimentálním bodům a plné čáry jejich fitům.

Množství SWCNT ve výchozích DWCNT bylo stanoveno z fitu na $t = 10\%$. Parametr w_o , který popisuje příspěvek vnějších nanotrubiček DWCNT, ovšem silně koreluje s množstvím SWCNT ve výchozích nominálně čistých DWCNT. Vzhledem k tomu lze tvrdit, že vzorek DWCNT obsahoval přibližně 14 % SWCNT. Výrobce uvádí asi 15 % SWCNT ve vzorku DWCNT (zjištěné HRTEM), což je v dobrém souladu s naší vypočtenou hodnotou.

7.3 Odstranění tenkých SWCNT ze směsi SWCNT-DWCNT po reakci směsi s parami lithia

Ramanova spektra vzorků směsi SWCNT-DWCNT byla měřena při dvou odlišných excitačních energiích laserů (1,96 eV a 1,58 eV). Skupina pásů RBM jednotlivých studovaných vzorků CNT byla analyzována pomocí laseru o excitační energii 1,58 eV, protože naměřená data vykazovala nejlepší kvalitu. Avšak kvantifikace odstraněných tenkých SWCNT ze směsi SWCNT-DWCNT založená na analýze módu 2D byla vypočítána z dat, které byly měřené laserem o excitační energii 1,96 eV, která byla již použita pro konstrukci kalibrační křivky (viz kapitola 7.2).



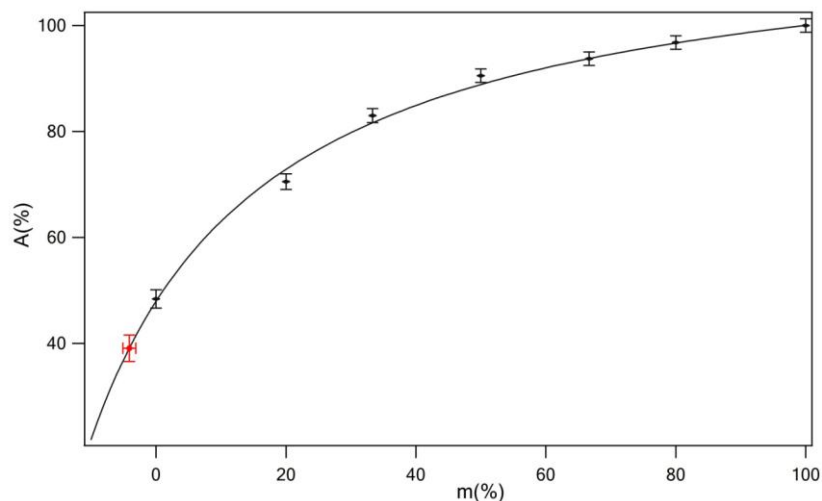
Obr.7.3-1: Ramanova spektra vzorku SWCNT_HiPco, původního vzorku (směs SWCNT-DWCNT), vzorku ošetřeného parami lithia a vzorku ošetřeného parami lithia a následně vyžháného. Ramanova spektra byla měřena v suchém stavu bez elektrolytu a byla excitována excitační energií laseru o hodnotě 1,58 eV (785 nm).

Důležitou odlišností mezi vzorkem CNT po ošetření parami lithia a původním vzorkem je chybějící skupina pásu RBM při 211 cm^{-1} , což poukazuje na to, že tenké SWCNT byly odstraněny ošetřením parami lithia (obr.7.3-1). Toto tvrzení bylo dále podpořeno výsledky získanými z *in-situ* Ramanova spektroelektrochemického měření.

V další části této studie bylo vypočítáno množství odstraněných SWCNT z původního vzorku (směsi SWCNT-DWCNT) po ošetření vzorku parami lithia. K tomuto výpočtu byl využit model využívající analýzy módu 2D, který byl zaveden v kapitole 7.2. Pro výpočet byla Ramanova měření provedena s excitační energií laseru o hodnotě $1,96\text{ eV}$ a při elektrodovém potenciálu o hodnotě $1,2\text{ V}$, protože při této hladině dopování docházelo k maximální hodnotě rozštěpení módu 2D a jeho intenzita byla stále ještě dost vysoká.

Z kalibrační křivky ukázané na obr.7.3-2 bylo stanoveno snížení obsahu SWCNT po reakci původního vzorku (směs SWCNT-DWCNT) s parami lithia. Hodnota parametru m je nulová pro počáteční DWCNT znečištěné SWCNT, proto se očekává, že po reakci s parami lithia bude hodnota parametru m záporná.

Fitováním dat vyčištěného vzorku, které respektovalo dříve uvedená omezení, byla získána relativní plocha vysokofrekvenční složky píku 2D, $A_{\text{vyčištěné}} = (39.1 \pm 2.5)\%$. Užitím posledně uvedené hodnoty a kalibrační křivky byla získána hodnota parametru $m_{\text{vyčištěné}} = (-4 \pm 1)\%$. Odpovídající bod pro vyčištěné DWCNT je na kalibrační křivce na obr.7.3-2 vyznačen červeně.



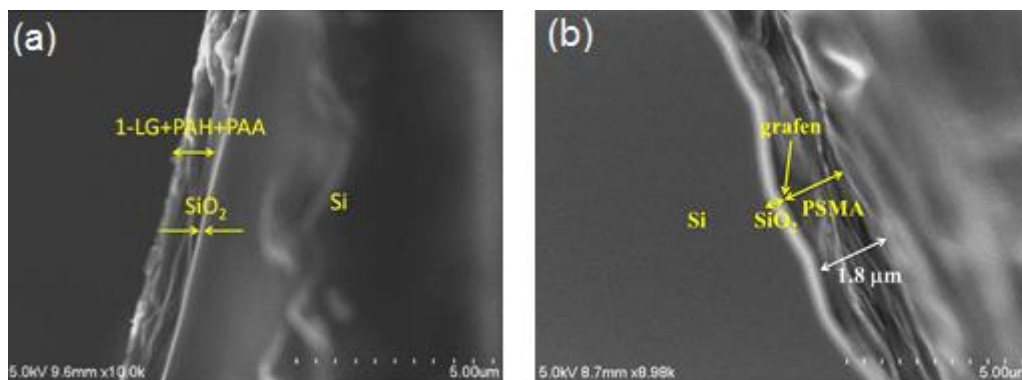
Obr.7.3-2: Závislost poměrů módu 2D (odpovídajícího SWCNT a vnějším nanotrubičkám DWCNT) normalizovaného celkovou plochou složek módu 2D (A) na měnících se nominálních poměrech SWCNT vs. celkové množství nanotrubiček ve vzorku (m) při elektrodoovém potenciálu o hodnotě 1,2 V. Červený bod na kalibrační křivce indikuje hodnotu pro mód 2D vzorku DWCNT po reakci s parami lithia. Odchyly z fitů pro každý bod jsou vyznačeny chybovými úsečkami.

V kapitole 7.2 bylo z kalibrační křivky zjištěno, že původní vzorek DWCNT obsahoval asi 10 % SWCNT. Pokud se vyjde z tohoto počátečního množství SWCNT, může být stanoveno, že ošetření parami lithia snižuje obsah SWCNT v původním vzorku DWCNT o (35 ± 9) %.

7.4 Vliv vrstev polyelektrolytů na hladinu dopování grafenu

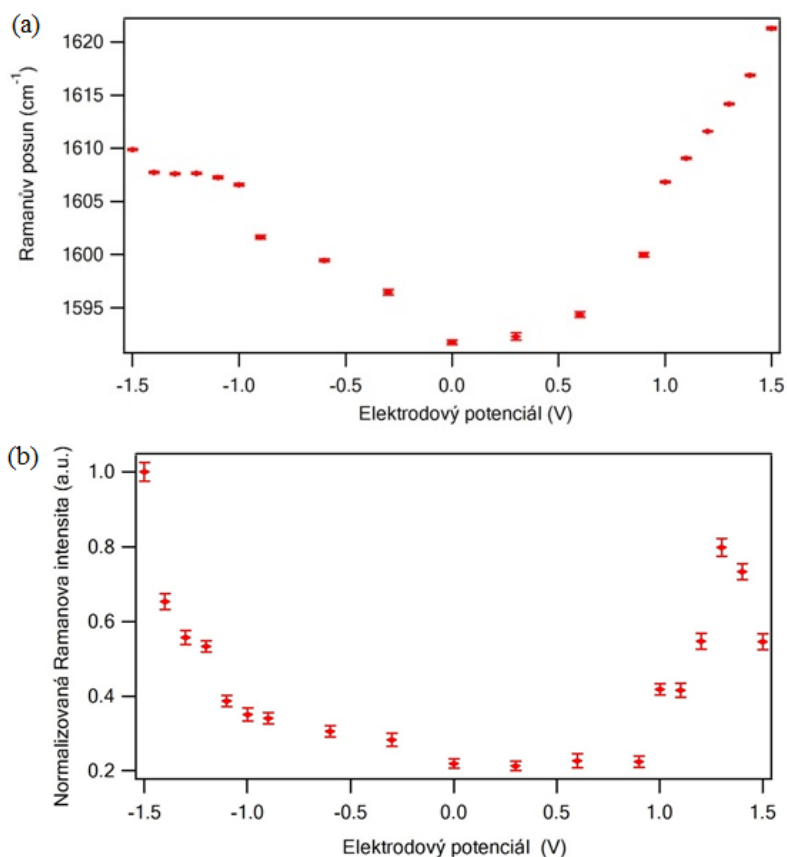
Hlavním cílem této studie bylo dosáhnout maximální hladiny dopování grafenu při laboratorní teplotě, což je užitečné pro aplikace grafenu v elektronických zařízeních. V této studii byla použita tenká vrstva polyelektrolytu (kombinace polyelektrolytů PAH a PAA a nebo samostatná PSMA), aby byl grafen ochráněn.

Na obr.7.4-1 jsou ukázány průřezy grafenovým vzorkem 1-LG+PAH+PAA (obr.7.4-1a) a 1-LG+PSMA (obr.7.4-1b) na substrátu SiO_2/Si zobrazené skenovacím elektronovým mikroskopem. Tloušťka polyelektrolytů PAH+PAA činila 1 μm a průměrná tloušťka vrstvy PSMA činila 2 μm .



Obr.7.4-1: Snímky průřezu grafenovým vzorkem (a) 1-LG+PAH+PAA a (b) 1-LG+PSMA (vpravo) na substrátu SiO₂/Si zobrazené SEM, s vyznačením jednotlivých vrstev vzorku.

Obr.7.4-2a ukazuje závislost frekvence módu G na elektrodovém potenciálu. Z tohoto obrázku je jasně vidět, že elektrochemické dopování způsobuje výraznou frekvenční změnu módu G v Ramanově spektru. Frekvence módu G při vloženém elektrodovém potenciálu o hodnotě 1,5 V odpovídala 1622 cm⁻¹ a při elektrodovém potenciálu o hodnotě -1,5 V odpovídala 1610 cm⁻¹. Tyto hodnoty frekvence módu G jsou velmi vysoké a potvrzují velkou hladinu dopování monovrstvy grafenu. Vezme-li se v úvahu, že frekvence módu G v nedopovaném neutrálním grafenu je asi 1582 cm⁻¹[5], pozorovaný frekvenční posun při elektrodovém potenciálu o hodnotě 1,5 V vůči nulové hladině dopování činí 40 cm⁻¹, což odpovídá extrémní koncentraci děr asi 10¹⁴ cm⁻²[6,7]. Stejná úvaha byla brána i při výpočtu hladiny dopování pro vzorek 1-LG+PSMA, u kterého je maximální frekvenční posun módu G kolem 46 cm⁻¹ během kladného dopování grafenu, což odpovídá hladině dopování kolem 10¹⁴ nosičů náboje/cm² stejně jako v případě grafenového systému 1-LG+PAH+PAA. V případě dopování elektrony je frekvenční posun módu G saturován asi při 1608 cm⁻¹.



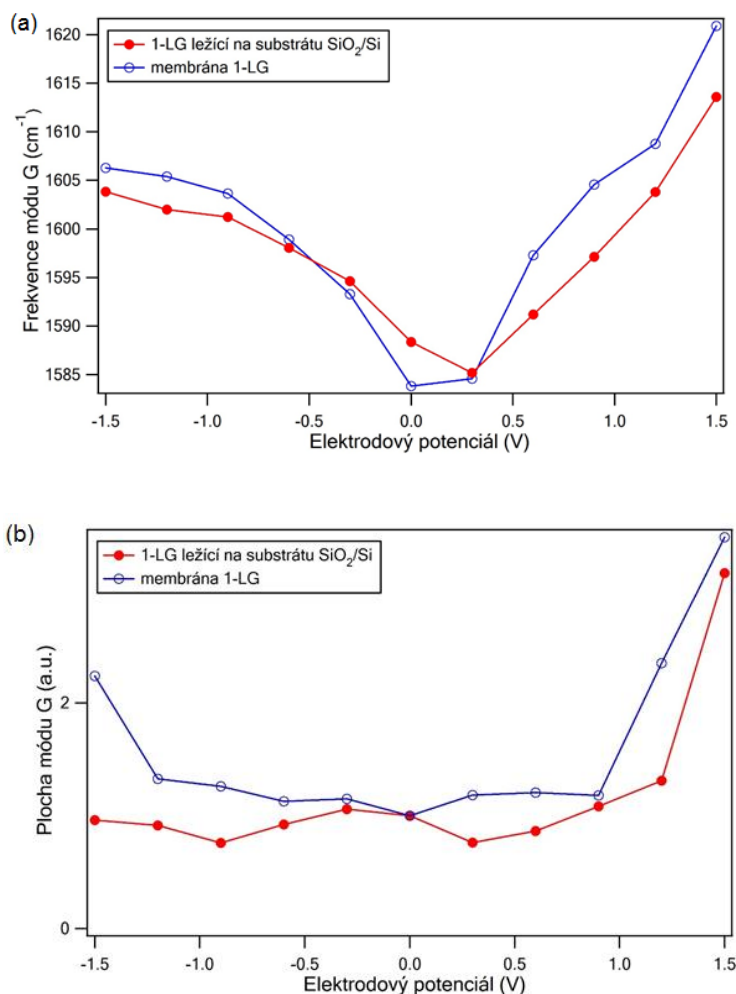
Obr.7.4-2: Závislost (a) frekvenčního posunu a (b) intenzity módu G grafenového vzorku 1-LG+PAH+PAA na vkládaném elektrodovém potenciálu. Hodnoty jsou získány z fitů experimentálních dat Voigtovou funkcí. Elektrodové potenciály jsou vkládány proti referenční elektrodě Ag/Ag⁺.

Obrázek 7.4-2b ukazuje závislost intenzity módu G na vkládaném elektrodovém potenciálu. Intenzita módu G je téměř konstantní při malých hodnotách vkládaného elektrodového potenciálu, ale dramaticky se zvyšuje při aplikaci vyšších hodnot elektrodových potenciálů. Při anodickém dopování dochází ke vzrůstu intenzity módu G již při 0,9 V a v případě katodického dopování dochází ke stejné změně v intenzitě módu G při vložení elektrodového potenciálu o hodnotě -0,9 V. V těchto studiích grafenové monovrstvy pokryté vrstvami polyelektrolytu také bylo poprvé experimentálně ukázáno, že při dopování elektrony dochází k jevu kvantové interference.

7.5 Vliv substrátu na dopování monovrstvy grafenu

V této studii byla připravena membrána monovrstvy grafenu tak, že grafenová monovrstva byla přenesena na substrát SiO_2/Si s vyhloubenými paralelními rýhami. *In-situ* Ramanova spektroelektrochemická data byla pak měřena jak na grafenové membráně tak na grafenu ležícím na substrátu. Ramanova spektra byla excitována laserem o energii 1,96 eV.

Pomocí analýzy módu G bylo studováno dopování grafenu ležícího na substrátu a dopování membrány grafenové monovrstvy během elektrochemického dopování.



Obrázek 7.5-1: Závislost (a) frekvenčního posunu módu G a (b) posunu plochy (intenzity) módu G na vkládaném elektroodovém potenciálu. Závislosti označené prázdným kruhem odpovídají membráně monovrstvy grafenu a závislosti označené plným kruhem odpovídají monovrstvě grafenu ležící na substrátu SiO_2/Si . Jednotlivé plochy módu G jsou normalizovány k ploše módu G při 0 V.

Frekvence módu G v Ramanově spektru membrány monovrstvy grafenu je zvýšena o 38 cm^{-1} při 1,5 V a o 23 cm^{-1} při -1,5 V vůči výchozí hodnotě při 0 V. Při elektrodovém potenciálu 1,5 V a -1,5 V byla frekvence módu G zvýšena o 10 cm^{-1} a 5 cm^{-1} více v porovnání s frekvenčním posunem módu G grafenu ležícího na substrátu SiO_2/Si .

Maximální frekvenční posun módu G pro monovrstvu grafenu ležící na substrátu SiO_2/Si odpovídá koncentraci děr přibližně $4 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ a pro membránu monovrstvy grafenu zase koncentraci 7×10^{13} děr/ cm^2 . Z těchto hodnot koncentrace děr je vidět, že membrána monovrstvy grafenu byla dopována v průběhu elektrochemického experimentu účinněji než monovrstva grafenu ležící na substrátu SiO_2/Si .

Další odlišností v chování módu G mezi monovrstvou grafenu ležící na substrátu SiO_2/Si a membránou monovrstvy grafenu během elektrochemického dopování je změna jeho intenzity při vysokých elektrodových potenciálech. Tento jev byl vysvětlen destruktivní kvantovou interferencí mezi různými optickými cestami v grafenu[8]. Oproti monovrstvě grafenu ležící na substrátu SiO_2/Si je zvýšení intenzity módu G u membrány monovrstvy grafenu pozorováno jak při kladných tak i při záporných hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů.

8. Závěr

Tato disertační práce se zabývala studiem uhlíkových nanotrubiček a monovrstvy grafenu s využitím metod Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroelektrochemie. Dalšími metodami využitými v této práci byly skenovací elektronová mikroskopie, optická mikroskopie, mikroskopie atomárních sil, termogravimetrie a metody pro měření magnetických vlastností vzorků.

V první sekci experimentální části disertační práce byla řešena problematika čištění uhlíkových nanotrubiček, a to z hlediska odstraňování kovových nanočástic zakotvených ve struktuře uhlíkových nanotrubiček, ale také z hlediska čištění vzorků dvojitěných uhlíkových nanotrubiček kontaminovaných jednotlivými uhlíkovými nanotrubičkami. Pro odstranění kovových nanočástic ze vzorků jednotlivých uhlíkových nanotrubiček (SWCNT_HiPco a SWCNT_LA) byla úspěšně využita metoda magnetické filtrace. Tato metoda je založena na magnetickém přitahování kovových nanočástic a magnetických kuliček. Vzorky uhlíkových nanotrubiček byly dispergovány ve třech různých rozpouštědlech (MP, CP, DS) a magneticky filtrovány s různým počtem opakování. Takto připravené vzorky byly studovány metodami HRSEM, termogravimetrií, Ramanovou spektroskopií a SQUID. Bylo ukázáno, že metoda magnetické filtrace je účinná a nedestruktivní metoda, jejíž výhodou je snadnost a rychlost samotného filtračního procesu a také možnost čištění uhlíkových nanotrubiček ve velkém množství.

Při studiu odstraňování SWCNT ze směsi SWCNT-DWCNT byla nejprve vyvinuta kvantitativní metoda, která sloužila k vyhodnocení jejich relativního množství ve směsi. Tato kvantitativní metoda vycházela z měření Ramanových spekter směsí SWCNT-DWCNT, připravených v jejich různých hmotnostních poměrech. Tato studie byla založena na vyhodnocení módu 2D, u kterého docházelo při vkládání vysokých hodnot elektrodových potenciálů k rozštěpení na dvě komponenty. Z experimentálního poměru těchto dvou komponent, z nichž nízkofrekvenční komponenta odpovídala vnitřním nanotrubičkám DWCNT a vysokofrekvenční komponenta vnějším nanotrubičkám DWCNT spolu se SWCNT, byla sestrojena kalibrační křivka, která sloužila k vyhodnocení množství SWCNT v původní směsi. Zjištěné procentuální množství SWCNT bylo v dobré shodě s hodnotou udanou výrobcem standardního vzorku.

Popsaná kvantitativní metoda byla dále aplikována ve studii, v níž se zjišťoval vliv působení par lithia na tenké SWCNT. Vzorek DWCNT, který byl znečištěn SWCNT byl

ošetřen parami lithia. V dalším kroku byl tento vzorek vyžihán ve vodíkové a argonové atmosféře za vysoké teploty za účelem odstranění defektů vzniklých ve struktuře nanotrubiček v průběhu reakce s parami lithia. Vzorek byl v jednotlivých krocích studován Ramanovou spektroskopií a *in-situ* Ramanovou spektroechemií. Studie byla zaměřena na analýzu skupiny pásů RBM, ve kterém přítomnost či nepřítomnost určitých pásů RBM sloužila k ověření úspěšného odstranění tenkých SWCNT ze vzorku DWCNT. Pomocí kvantitativní metody bylo vyhodnoceno množství SWCNT odstraněných z původního směsného vzorku.

Další sekce experimentální části disertační práce se zabývala spektroechemickým měřením monovrstvy grafenu. V této studii byly na monovrstvu grafenu nanoseny polyelektrolyty, které sloužily jako ochranná vrstva grafenu a zabraňovaly jeho destrukci v průběhu vkládání elektrodových potenciálů. Vzhledem k tomu, že díky takto připravenému vzorku na něj mohly být vloženy vysoké hodnoty elektrodových potenciálů, bylo dosaženo vysoké hladiny dopování grafenu jak při kladných, tak i při záporných hodnotách vkládaných elektrodových potenciálů. V této studii také bylo poprvé experimentálně ukázáno, že intenzita módu G se extrémně zvyšuje nejen při kladných hodnotách dopování, ale i při záporných hodnotách dopování, což je způsobeno vyrušením části interferujících elektronových přechodů. Dále bylo jednoznačně prokázáno, že na anomální zvýšení intenzity módu G má také vliv substrát, na kterém monovrstva grafenu leží. Porovnáním *in-situ* Ramanových spektroechemických dat membrány grafenové monovrstvy a monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si bylo ukázáno anomální zvýšení intenzity módu G při vysokých hodnotách kladných i záporných elektrodových potenciálů pro grafenovou membránu. Zato v případě monovrstvy grafenu ležící na substrátu SiO₂/Si došlo ke zvýšení intenzity módu G jen při vysoké hodnotě kladného elektrodového potenciálu. Bylo tedy ukázáno, že elektrochemické dopování je účinnější v případě monovrstvy grafenové membrány.

Výsledky uvedené v disertační práci dokazují, že metody Ramanovy spektroskopie a *in-situ* Ramanovy spektroechemie jsou zásadní pro detailní charakterizaci uhlíkových nanostruktur.

Lze shrnout, že cíle této disertační práce byly splněny. Výsledky této disertační práce byly publikovány v 7 článcích v mezinárodních impaktovaných časopisech a v rámci 11 konferenčních příspěvků.

9. Použitá literatura

- [1] L. Kavan, L. Dunsch, Spectroelectrochemistry of carbon nanostructures, *ChemPhysChem*. 8 (2007) 974–98. doi:10.1002/cphc.200700081.
- [2] M. Kalbáč, L. Kavan, L. Dunsch, In situ Raman spectroelectrochemistry as a tool for the differentiation of inner tubes of double-wall carbon nanotubes and thin single-wall carbon nanotubes, *Anal. Chem.* 79 (2007) 9074–81. doi:10.1021/ac071205u.
- [3] M. Kalbac, A. Reina-Cecco, H. Farhat, J. Kong, L. Kavan, M.S. Dresselhaus, The influence of strong electron and hole doping on the Raman intensity of chemical vapor-deposition graphene., *ACS Nano*. 4 (2010) 6055–63. doi:10.1021/nn1010914.
- [4] M. Kalbac, O. Frank, L. Kavan, The control of graphene double-layer formation in copper-catalyzed chemical vapor deposition, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3682–3687.
- [5] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, et al., Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene., *Nat. Mater.* 6 (2007) 198–201. doi:10.1038/nmat1846.
- [6] A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A.K. Sood, A.C. Ferrari, Phonon renormalisation in doped bilayer graphene, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 155417.
- [7] M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A. Ferrari, J. Robertson, Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 155426. doi:10.1103/PhysRevB.73.155426.
- [8] C.-F. Chen, C.-H. Park, B.W. Boudouris, J. Horng, B. Geng, C. Girit, et al., Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene, *Nature*. 471 (2011) 617–620. doi:10.1038/nature09866.

10. Seznam autorských prací

Publikační aktivita (7 publikací v zahraničním impaktovaném časopise, 11 příspěvků na konferencích):

Publikace:

- (1) **Komínková, Z.**; Kalbáč, M. Raman Spectroscopy of Strongly Doped CVD-Graphene. *Phys. Status Solidi* **2013**, *250*, 2659–2661. (IF = 1,489)
- (2) **Kominkova, Z.**; Kalbac, M. Extreme Electrochemical Doping of a Graphene–polyelectrolyte Heterostructure. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 11311. (IF = 3,840)
- (3) **Kominkova, Z.**; Vales, V.; Hersam, M. C.; Kalbac, M. Towards Quantification of the Ratio of the Single and Double Wall Carbon Nanotubes in Their Mixtures: An in Situ Raman Spectroelectrochemical Study. *Carbon N. Y.* **2014**, *78*, 366–373. (IF = 6,196)
- (4) Pacakova, B.; **Kominkova, Z.**; Vejpravova, J.; Mantlikova, A.; Kalbac, M. Analysis of Metal Catalyst Content in Magnetically Filtered SWCNTs by SQUID Magnetometry. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 2544–2553. (IF = 2,371)
- (5) Hajova, H.; **Kominkova, Z.**; Santidrian, A.; Frank, O.; Kubac, L.; Josefik, F.; Kalbac, M. Preparation and Charge-Transfer Study in a Single-Walled Carbon Nanotube Functionalized with Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21538–21546. (IF = 4,772)
- (6) **Komínková, Z.**; Valeš, V.; Kalbáč, M. Selective and Scalable Chemical Removal of Thin Single-Walled Carbon Nanotubes from Their Mixtures with Double-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 16147–16153. (IF = 5,731)
- (7) **Komínková, Z.**; Kalbáč, M. Electrochemical charging of the single-layer graphene membrane. *Phys. Status Solidi B* **2016**, *5*, 1-5. (IF = 1,489)

Příspěvky na konferencích

(osobní prezentace na konferenci označena *)

Postery:

- (1) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Removing of the SWCNTs from Mixture of the SWCNTs and DWCNTs Using their Reaction with Lithium. 10th International summer school on Physics at Nanoscale, Devět Skal, Česká republika, 30.5.-4.6. 2011.

- (2) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Determination of the Content of the SWCNTs in Mixture of the SWCNTs and DWCNTs by in-situ Raman Spectroelectrochemistry. 45th Heyrovský Discussion, Electrochemistry of Biopolymers and Bioactive Compounds, Brno, Česká republika, 13.-17.8. 2012.
- (3) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Raman Spectroscopy of Strongly Doped CVD-graphene. 27th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPM), Kirchberg in Tirol, Austria, 2.-9.3. 2013.
- (4) **Komínková, Z.***; Pacáková Bittová, B.; Vejpravová, J.; Kalbáč, M. Purification of HiPco and Laser Ablated SWCNTs by Magnetic Filtration: A Magnetic Measurement Study. Annual Meeting GDR-I: Graphene and nanotubes, Strasbourg, France, 21.9.-26.9. 2014.
- (5) Valeš, V.; **Komínková, Z.**; Hersam, M.C.; Kalbáč, M. Towards quantification of the ratio of the single and double wall carbon nanotubes in their mixtures. Annual Meeting GDR-I Graphene Nanotubes, Strasbourg, France, 21. 9.-26. 9. 2014.
- (6) **Komínková, Z.***; Hajová, H.; Santidrian, A.; Frank, O.; Kubáč, L.; Josefík, F.; Kalbáč, M. Preparation and charge transfer study in a single walled carbon nanotubes functionalized by Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). 3rd Summer School Spectroelectrochemistry, Dresden, Germany, 28.8.-4.9. 2015.
- (7) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Electrochemical charging of the suspended single-layer graphene membrane. 30th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPM), Kirchberg in Tirol, Austria, 13.-20.2. 2016.

Přednášky:

- (8) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Odstranění jedностěnných uhlíkových nanotrubiček ze směsi jedno- a dvojtěnných uhlíkových nanotrubiček jejich reakcí s lithiem. Seminář studentů, Liblice, Česká republika, 11.-13.4. 2011.
- (9) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Determination of the content of SWCNTs in mixture of SWCNTs and DWCNTs by in-situ Raman spectroelectrochemistry. Seminář studentů, Liblice, Česká republika, 16.-18.4. 2012.
- (10) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Raman spectroscopy of CVD-graphene. Seminář studentů, Liblice, Česká republika, 24-26.3. 2013.
- (11) **Komínková, Z.***; Kalbáč, M. Investigation of the doping of CVD-graphene in polyelectrolyte by Raman spectroscopy. Seminář studentů, Liblice, Česká republika, 28.-30.4. 2014.