

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor SOČ: 03 chemie

**Strukturní změny doprovázející proces oxidace  
grafenu**

Martin Vondrák

Olomoucký kraj

Olomouc 2016

# STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor SOČ: 03 chemie

## **Strukturní změny doprovázející proces oxidace grafenu**

Autor: Martin Vondrák

Škola: Slovanské gymnázium Olomouc  
třída Jiřího z Poděbrad 13  
771 11 Olomouc

Vedoucí práce: Mgr. Martin Pykal

Olomouc 2016

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, články, studie, prezentace, studentské práce atd.) uvedené v seznamu vloženém v práci SOČ.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V Olomouci dne ..... podpis: .....

## **Poděkování**

Tímto bych chtěl poděkovat panu Mgr. Martinu Pykalovi za jeho pomoc, trpělivost, odborné rady a věcné připomínky při psaní práce. Také mé díky patří celé Katedře fyzikální chemie UP, která mi umožnila celý projekt vypracovat. Také děkuji projektu MŠMT 0017/7/NAD/2015 Rozvoj talentovaných žáků základních a středních škol prostřednictvím přírodovědných výzkumných aktivit, díky kterému jsem mohl na projektu pracovat pod odborným dohledem.

## **ABSTRAKT**

Oxidace grafenu je stále relativně neprobádaný děj, který v sobě skýtá hodně neznámých. Detailní porozumění tomuto procesu je pak základním a nutným předpokladem při navrhování nových funkčních derivátů a s tím spojených aplikací. V této práci se soustředím na využití molekulové dynamiky s reaktivním silovým polem pro studium oxidace grafenu. Ve svých simulacích jsem uvažoval převážně model periodického grafenu s různými defekty pravidelné krystalové mřížky. Dále jsem studoval oxidaci neperiodického grafenu, kde jsem zjišťoval, jak defekty ovlivňují strukturní změny grafenu v jejich blízkosti. V rámci provedených simulací jsem chtěl zkoumat i migraci kyslíkatých skupin na částečně naoxidovaném grafenu. Nicméně silové pole, které nebylo prvotně naparametrizováno pro tento účel, mi nedovolilo na daných časových škálách pozorovat další vývoj struktury. V závěru mé práce diskutuji pozorované skupiny na okrajích oxidovaného grafenu a časový průběh prvních nanosekund oxidace.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

grafen, oxidace, deriváty grafenu, nanomateriály

## **ABSTRACT**

Graphene oxidation is relatively unobserved process, which has not been fully studied yet. Complete comprehension of this process is a basic and necessary assumption when suggesting new functionalized derivatives and their following implications. This work is focused on implication of molecular dynamics using reactive force field for studying the process of graphene oxidation. In our simulations we took the model of periodical as well as finite graphene into consideration. The influence of various defects in regular crystal grid on the changes in the structure of the graphene in the proximity of these defects were discussed. Subsequently, migration and development of oxidation groups on partially oxidated graphene were observed. However, we were significantly limited by available time scales. Finally the obtained results were compared with available experimental measurements.

## **KEYWORDS**

graphene, oxidation, graphene derivatives, nanomaterial

# Obsah

1	ÚVOD.....	8
2	GRAFEN.....	9
2.1	VÝROBA GRAFEN .....	9
2.1.1	Mechanická exfoliace .....	10
2.1.2	Chemická depozice z plynné fáze.....	10
2.1.1	Výroba z grafen oxidu .....	11
2.2	STRUKTURA A VLASTNOSTI GRAFENU .....	11
3	DERIVÁTY GRAFENU .....	13
3.1	FLUOROGRAFEN.....	13
3.2	GRAFEN OXID.....	14
4	METODY – VÝPOČETNÍ CHEMIE .....	16
4.1	MOLEKULOVÉ MODELOVÁNÍ.....	16
4.2	MOLEKULOVÁ DYNAMIKA.....	18
4.3	SILOVÉ POLE .....	18
4.4	UŽITÉ PROGRAMY .....	19
5	PRAKTICKÁ ČÁST .....	21
5.1	SIMULACE.....	23
5.2	NEPERIODICKÝ GRAFEN.....	27
5.2	PERIODICKÝ GRAFEN .....	31
6	ZÁVĚR.....	38
	REFERENCE.....	39

# 1 Úvod

---

První izolace grafenu byla pro vědeckou komunitu obrovským překvapením. Důvodů bylo hned několik. Před rokem 2004, kdy byl grafen poprvé izolován, se předpokládalo, že 2D struktury jsou nestabilní a jejich praktické využití nemožné. První izolace grafenu odstartovala výzkum 2D materiálu, který v dnešní materiálové vědě má již své místo a jedná se o technologie, které v budoucnosti budou mít širokou škálu aplikací. Důležitost objevu potvrzuje také fakt, že objevitelům grafenu, prof. A. Geimovi a prof. K. Novoselovi, byla udělena Nobelova cena za fyziku v roce 2010.

Velkou částí výzkumu grafenu jsou jeho kovaletní modifikace, které zvýhodňují vlastnosti samotné struktury pro její budoucí aplikace. Jednou z těchto vlastností je např. zakázané pásmo grafenu. Neupravený grafen má nulové zakázané pásmo, a proto se chová částečně jako kov, a není možné ho přímo aplikovat do dnešních polovodičových technologií. Jeho kovaletní úpravou můžeme docílit otevření zakázaného pásma a umožnit tak jeho využití. V dnešní době známe již několik derivátů grafenu, jako je např. grafan, fluorografen a grafen oxid.

I když známe metody výroby některých derivátů, v samotném procesu je stále mnoho neznámých faktorů. Za tímto účelem jsme se v této práci zajímali o proces oxidace grafenu, kdy bylo naším cílem za pomoci molekulové dynamiky prozkoumat, jak probíhají prvotní nanosekundy oxidace. Tyto výsledky by v budoucnu mohly vypomoci při nalezení způsobu řízené oxidace a výrobě grafen oxidu, který by dokonale odpovídal potřebám pro jeho aplikace.

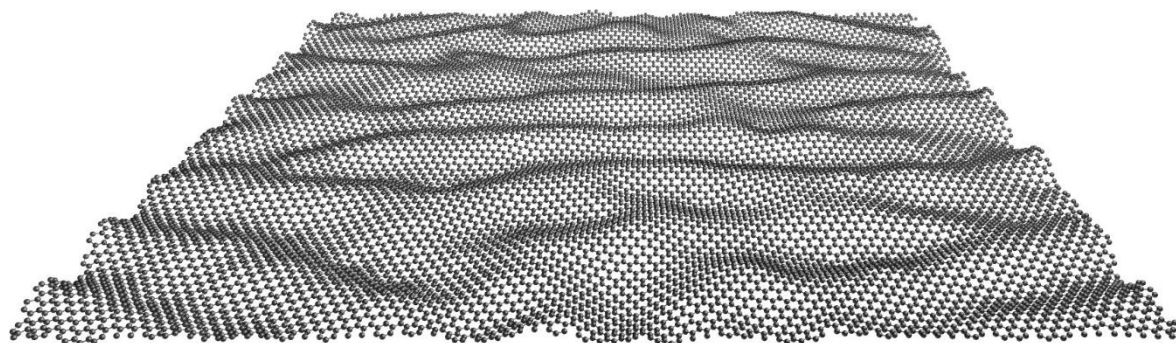
V předložené práci popisují vlastnosti grafenu a některých jeho derivátů, uvedu zde hrubý úvod do molekulové dynamiky a následně diskutuji oxidaci grafenu zkoumanou poměrně novou metodou; za pomoci molekulové dynamiky využívající reaktivní silové pole. Díky této metodě jsem provedl celou sérii simulací, kde jsem popsal velkou škálu možných situací, které mohou nastat při oxidaci grafenu.



## 2 Grafen

---

Grafen je velice specifický materiál. Jedná se o dvourozměrný polokov (jeho výška je tvořena pouze jednou vrstvou atomů, proto tento rozměr zanedbáváme) složený z uhlíkatých hexagonálních cyklů, které by se daly připodobnit včelím plástvím. Každý uhlík v této vrstvě se nachází v  $sp^2$  hybridizaci. I přes fakt, že jeho možných využití je nespočet, jako např. využití v senzorech, v nové metodě sekvenování DNA, nebo využití v nové generaci procesorů, jeho aplikací v praxi je málo. Jedním z hlavních omezujících faktorů je, že zatím neznáme způsob jeho masivní výroby při zachování vysoké kvality grafenového krystalu. [1]



Obr. 1: Struktura jedné vrstvy grafenu [převzato z [11]].

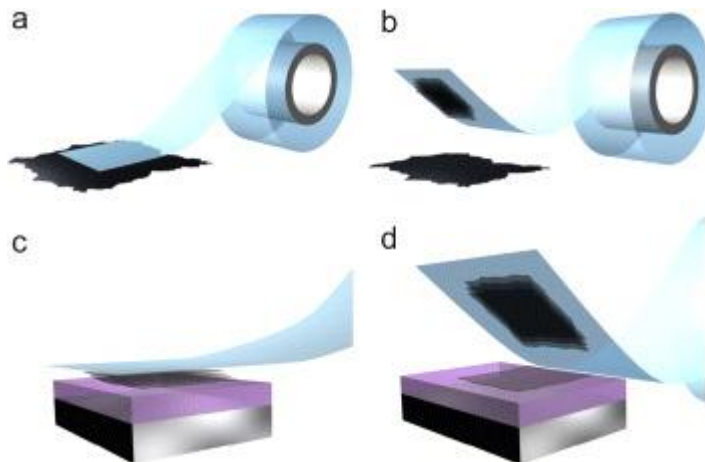
### 2.1 Výroba grafen

Od první výroby v roce 2004 [2], kdy byla použita mechanická exfoliace k izolaci grafenu, se objevily nové způsoby výroby, které se nadále zlepšují. Jednotlivé postupy se od sebe liší v produktech z hlediska kvality, velikosti a ceny výroby grafenu. Často je velikost vytvořeného krystalu vykoupena jeho nízkou kvalitou a naopak. Proto je do budoucna pro jeho zavedení v elektronických aplikacích apod. potřeba najít způsob hromadné výroby grafenu ve vysoké kvalitě. I přes jisté postupy pro levnější výrobu vyvinuté v poslední době je širší využití grafenu stále více příslibem než skutečností.

V této práci si ve zkratce popíšeme způsob mechanické exfoliace grafenu, metodu chemické depoziční z plynné fáze a exfoliaci grafit oxidu. [1, 3, 27]

## 2.1.1 Mechanická exfoliace

Mechanická exfoliace je v dnešní době v laboratorních podmínkách hojně používaná metoda pro výrobu grafenu. Využívá se lepicí páska, kterou oddělujeme jednotlivé vrstvy grafitu od sebe. Pokud od sebe odlepíme dva konce lepicí pásky (s tím, že na jedné byl nanesen grafit) stane se, že na jedné části pásky zůstane velká část grafitu a na druhé polovině jen malý zlomek z původního grafitu. Tento menší grafit



**Obr. 2:** Mechanická exfoliace grafenu [převzato z [23]].

pak dělíme dále na menší části. Po několika opakování nám může vzniknout několik samostatných vrstev grafenu, které z pásky sundáme jejím položením např. na  $\text{SiO}_2$  substrát. Po pečlivém oddělení pásky od substrátu zůstane grafen na  $\text{SiO}_2$ . Typická velikost vzniklého grafenu se pohybuje od  $\text{nm}^2$  až po  $\mu\text{m}^2$  při zachování vysoké kvality grafenu. Tato metoda je časově náročná a pro produkci ve větším množství nepoužitelná.

## 2.1.2 Chemická depozice z plynné fáze

Metoda chemické depozice se obecně využívá při tvorbě tenkých filmů polovodičů. Na určitý substrát necháme za vysoké teploty působit atmosféru plynu z které lze získat požadovaný materiál. Co se týče grafenu, tak tento proces může probíhat za přítomnosti různých atmosfér. Uvedeme si zde jeden konkrétní postup, kdy vrstvu niklu vystavíme atmosféře methanu a argonu. Při vysoké teplotě se methan rozkládá na Ni vrstvě. V průběhu reakce se uvolňuje vodík jako odpadní látka, který je odčerpáván proudem vzduchu. Po následném chlazení v argonové atmosféře se vytváří jedna, nebo více vrstev (podle zvolené tloušťky vrstvy Ni) grafenu. Výhodou této metody je množství získaného grafenu a jeho velikost. Ovšem jeho čistota a pravidelnost je narušená. Jeden z důvodů je, že jestliže se setká více rostoucích domén grafenu, objeví se na této spojnici čárová nepravidelnosti, např. v podobě pětičetných cyklů, nebo vakance atomů, apod.

### 2.1.1 Výroba z grafen oxidu

Poslední možností výroby grafenu, kterou zde uvedeme, je přes redukci grafen oxidu. Pokud necháme grafit reagovat se silným oxidačním činidlem, naoxiduje se grafit na grafit oxid nejčastěji s navázanými hydroxy a epoxy skupinami. Takto funkcionalizovaný grafit má oproti čistému grafitu výhodu, že je lehce rozpustný ve vodě. Jednotlivé vrstvy rozpuštěného grafit oxidu od sebe oddělíme sonikací, čímž vzniknou samotné vrstvy grafen oxidu. Jejich zpětné rekombinaci do grafit oxidu brání jejich částečně záporně nabitě povrchy jednotlivých vrstev. Následuje jejich redukce chemickou, nebo termální cestou. Zde je ovšem potřeba zmínit, že tento proces se nepovedlo zdokonalit do takové míry, aby výsledný redukováný grafen oxid byl naprosto oddělen od skupin obsahujících kyslík. Naproti tomu velkou výhodou této metody je, že lze obdržet velké množství grafenu.

## 2.2 Struktura a vlastnosti grafenu

Grafen je jeden z nejvíce studovaných materiálů v dnešní době. Hlavním důvodem pro fascinaci vědecké obce tímto alotropem uhlíku jsou jeho jedinečné vlastnosti, které byly známy už před jeho prvotní izolací. Samotná struktura grafenu totiž byla využívána při chemických výpočtech jako model pro ostatní uhlíkaté alotropy, jako je např. grafit, nebo uhlíkaté nanotrubičky. V dnešní době se jedná o jeden z nejvíce prozkoumaných alotropů uhlíku, který se využívá jak v primárním výzkumu, jelikož umožňuje studium např. kvantové teorie pole, tak při hledání jeho využití v aplikovaném výzkumu. Ze zajímavosti zde zmíníme delokalizované elektrony nad a pod uhlíkatou vrstvou, které jakoby ztratily svoji hmotnost. Tento fakt umožňuje studium zajímavých fenoménů jako jsou Hallův efekt, nebo Kleinovo tunelování [24, 25].

Grafen je 2D uhlíkatá struktura. Jednotlivé C atomy jsou uspořádány do vrstvy vypadající jako včelí plástve skládající se ze šestičtých cyklů. Každý uhlík je v  $sp^2$  hybridizaci a je vázán ke třem sousedním uhlíkům pevnou C-C  $\sigma$  vazbou, která je dlouhá 1,42 Å. Díky těmto  $\sigma$  vazbám mezi dvěma uhlíky (která má vysokou energii [34]) je grafen jeden z nejpevnějších známých materiálů. Jeho mezní pevnost je  $42 \text{ Nm}^{-1}$ , což je asi 100-krát více, než by dosahoval ocelový list o stejné tloušťce. Ještě zajímavější jsou  $\pi$ -elektrony, které se nachází v  $2p_z$  orbitalu. Tyto elektrony a jejich delokalizace nad a pod vrstvu grafenu je důvodem jeho jedinečné vodivosti. Protože těmto

elektronům nic nebrání v jejich pohybu, mají zde elektrony zatím největší známou hybnost (experimentem změřeno na  $15\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ , která je 450-krát převyšuje hodnotu mědi). Dále grafen s hodnotou  $5000\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$  tepelné vodivosti převyšuje několásobně hodnoty materiálů, které se používají v dnešní elektronice (např. měď  $250\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ) [1, 26, 27]. Také po jeho aplikaci dojde ke zmenšení váhy elektronických zařízení, protože pokud bychom měli grafen o velikosti fotbalového hřiště, vážil by pouze 4,5 g. [27] V případě využití v elektronice, je důležité zmínit i neobvyklé zakázané pásmo grafenu. Vodiče mají překrývající se valenční a vodivostní pás, zatímco izolanty mají velkou šířku zakázaného pásma, takže je nemožné vybudit elektrony na tak vysokou energii, aby vedly proud. V případě polovodičů se oba pásy nepřekrývají, ale je relativně jednoduché vybudit elektrony na takovou energetickou hladinu, aby proud vedly [28]. Ovšem v grafenu se vodivostní a valenční pásmo dotýká (ale nepřekrývá se), tudíž má grafen nulové zakázané pásmo a chová se částečně jako kov [27]. Tento fakt je na jednu stranu velice pozoruhodný, ale na stranu druhou znemožňuje využití grafenu v dnešních technologiích využívajících polovodiče, které mají zakázané pásmo v rozmezí  $1 - 1,5\text{ eV}$ . Proto se v dnešní době hledá způsob jak otevřít zakázané pásmo grafenu a jedna z nejvíce slibných metod pro vytvoření polovodiče s nenulovým zakázaným pásmem a s grafenovým základem je kovalentní funkcionizace grafenu, tedy navázání substituentů, jako je například fluor, kyslíkaté skupiny (epoxy a hydroxy) nebo vodík.[15, 18, 20]

## 3 Deriváty grafenu

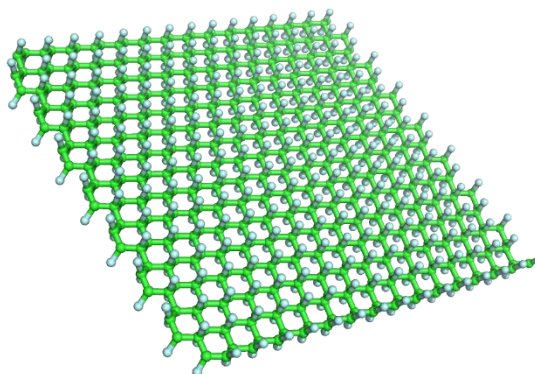
---

I když má samotný grafen spoustu skvělých vlastností, jeho řízenou funkcionalizací se nám otevře několikanásobně více možností jeho aplikací. V dnešní době známe několik derivátů grafenu, jako je např. fluorografen, který je nejtenčí izolant na světě. Pokud bychom objevili přesné zákony chemie, které řídí 2D svět, byli bychom schopni vytvořit ideální deriváty grafenu pro konkrétní aplikace.

### 3.1 Fluorografen

Fluorografen (dále jen FG) je derivát grafenu, kde na každém uhlíku jsou stechiometricky navázány fluory. První experimentálně prokázané metody pro výrobu FG byly publikované v roce 2010. Získat nepoškozený krystal FG mechanickou cestou je velice obtížné, protože jednotlivé vrstvy FG jsou k sobě vázané pevněji, než je tomu u čistého grafenu. Jednou z metod výroby FG je, že se nechá grafen vystavený atmosféře  $\text{XeF}_2$ , kdy se při zachování nepoškozené mřížky grafenu ke každému uhlíku navážou fluory, střídavě nad a pod vrstvu. Další metodou je např. tekutá exfoliace grafitu fluoridu. [4, 5]

Jelikož uhlík má nyní využít k vazbě i čtvrtý elektron, přešel do hybridizace  $sp^3$ , čímž došlo k degeneraci planárního charakteru grafenu. Celková šířka grafenu se zmenšila a oblak elektronů byl narušen. I když je grafen znám jako nejtenčí vodič, FG je na druhou stranu nejtenčí známý izolant, protože šířka jeho zakázaného pásma je přibližně 8 eV s odporem asi  $10^{12} \Omega$ . Využití FG jako polovodiče zamezuje druhý extrém než u grafenu, tedy že je zakázané pásmo mnohem větší, než je požadováno pro výrobu např. tranzistorů. Asi každého napadne, že by šířka zakázaného pásma mohla být řízena změnou poměru C/F, nabízí se možnost navázat fluor jen na některé uhlíky. Problém je, že zakázané pásmo roste exponenciálně s počtem navázaných fluorů a pokud nejsou nasubstituovány všechny uhlíky, tak



Obr. 3: Fluorografen

dochází rychleji k teplotnímu rozkladu zpět na grafen, než je tomu u plně nasubstiovaného fluorografenu, který se rozkládá až při 400 °C. I když v teplotní stabilitě je podobný jako nám známý teflon, polytetrafluor ethylen, tak FG je více reaktivní. Vazba C – F je obecně dosti pevná, ale stačí FG vystavit KI (příčemž teflon je vůči jodidu draselnému netečný) a fluory se odštěpí z FG. Přechodně se zde vyskytne jod navázaný na uhlících, ale tento stav je opravdu jen přechodný, protože s rostoucím protonovým číslem halogenů slábne síla vazba s uhlíkem, a u jódu je velmi slabá. Výhodou této vlastnosti je, že podobnou cestou v budoucnosti bude pravděpodobně možné řídit přípravu dalších derivátů grafenu. [4,5,11]

## 3.2 Grafen oxid

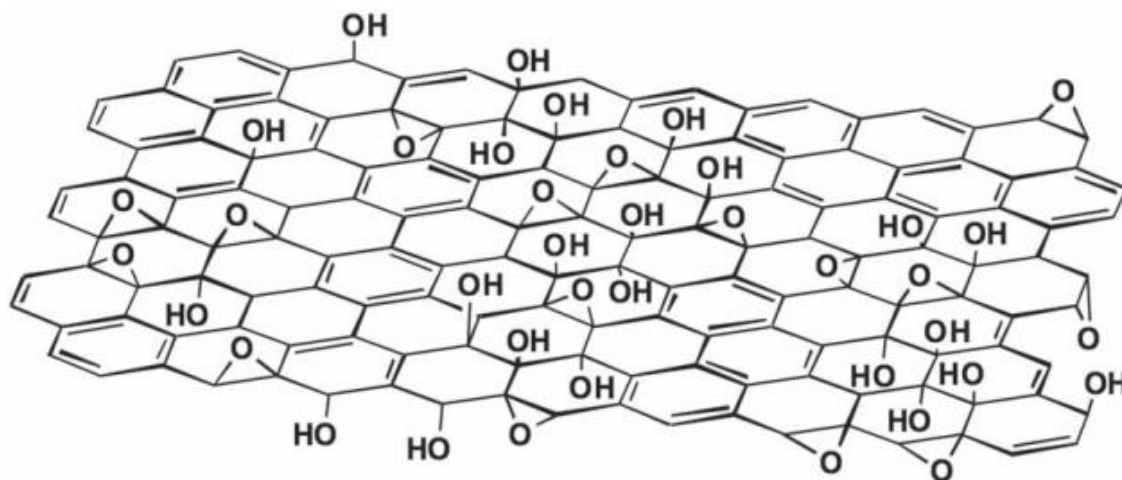
Pro naši práci je nejdůležitější derivát grafenu grafen oxid (dále jen GO). 3D struktura oxid grafenu je grafit oxid [d], o který se po roce 2004 ihned zvětšil zájem. Vlastnosti grafit oxidu byly již dobře prozkoumány, neboť byl už znám déle než jedno století. Grafit oxid byl poprvé připraven v roce 1859 oxfordským chemikem Benjaminem C. Brodiem.[29] Díky oxidaci grafitu za přítomnosti silného oxidačního činidla (např. koncentrovaná kyselina sírová, manganistan draselný, atd...) vytvořil pevnou látku obsahující kromě uhlíku, také kyslík a vodík. Tento postup je znám jako Hummersova metoda, která je také primárním způsobem výroby grafit oxidu. Navázání skupin obsahující kyslík zapříčinilo, že vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami grafen oxidu se zvětšila a díky tomu je také více rozpustný ve vodě. Tato vlastnost nám umožňuje vytvořit jednotlivé vrstvy GO. [18, 20]

Oproti fluorografenu, kde na každém uhlíku je navázán fluor, je grafen oxid derivát grafenu, který je pokrytý jen částečně a to různými skupinami obsahujícími kyslík (např. epoxy skupina, hydroxy skupina, karboxylová skupina, apod.). Uhlíky na kterých jsou navázány tyto skupiny, přechází z hybridizace  $sp^2$  do hybridizace  $sp^3$ , což má za následek narušení delokalizace elektronů a snížení vodivosti grafenu, proto se GO uvažuje spíše jako izolant, než polovodič. Procentuální zastoupení těchto skupin je možné chemicky upravovat, a proto se předpokládá, že v budoucnosti bude možné vytvořit GO, který přesně odpovídá našim požadavkům pro jeho aplikace v optoelektronice, medicíně (jako nosič drogy), atd.

Důležité je si uvědomit, že není možné přesně lokalizovat umístění jednotlivých skupin na GO. Známe jen jeho výsledné vlastnosti a procentuální zastoupení jednotlivých prvků ve struktuře.

Na základě těchto informací byly potom navrženy modely GO, které svojí charakteristikou odpovídají vlastnostem struktury z experimentů. [18, 19, 20].

Oproti způsobu výroby fluorografenu je výroba grafen oxidu mnohem jednodušší a dokonce je možno provádět výrobu i ve větším množství. Samozřejmě, stejně jako pro grafen, existují pro GO mechanické metody, kdy můžeme oddělovat jednotlivé vrstvy od sebe. Tento proces je opět kvůli časové náročnosti pro výrobu ve velkém množství nevhodný. Daleko zajímavější výrobou jednotlivých vrstev grafen oxidu je jeho rozpuštění ve vodě a následné vystavení vysoko frekvenčnímu zvuku (sonifikaci), což způsobí jeho rozklad na jednotlivé vrstvy. Jednotlivé vrstvy jsou záporně nabitě a navzájem se odpuzují, takže se nevrátí do původní podoby grafit oxidu. Tato cesta výroby GO se jeví jako jedna z možných pro budoucí masivní produkci grafenu, protože redukcí GO dostaneme redukovaný grafen oxid (rGO), který se svými vlastnostmi hodně podobá grafenu. Cest, jak redukovat GO na rGO je více, např. vystavení grafen oxidu atmosféře hydrazinu, termální a elektrochemická redukce GO, apod. Je potřeba zmínit, že v dnešní době neexistuje ještě metoda, jak z grafen oxidu vyredukovat veškeré kyslíkaté skupiny. [19, 20, 21]



**Obr. 4:** Model grafen oxidu převzatý z [33].

## 4 Metody – Výpočetní chemie

---

I přes moderní postupy experimentů dnešní doby není plně možné zjistit všechny vlastnosti studovaných chemických látek v laboratoři, ať už je problém na straně finanční náročnosti, nebo na straně samotné metodiky testování. Jednou z možností jak nahlédnout do mikrosvěta mimo laboratoř, je využití výpočetní chemie, která se při schopnosti dnešních počítačů stala nedílnou součástí řešení mnoha chemických problémů.

Výpočetně nejpřesnější je řešení systému atomů pomocí kvantové mechaniky, která je prováděná řešením časově závislé Schrödingerovy rovnice. Obtíží tohoto postupu je, že výpočet systému, který má více než 100 atomů, se stává výpočetně tak náročný, že i moderní počítače by počítaly relativně krátké simulace několik měsíců až let, což je pro nás velice nežádoucí.

Z tohoto důvodu se pro větší molekuly, nebo systémy molekul zavádí aproximace. V první aproximaci zanedbáváme vnitřní strukturu atomů a místo ní uvažujeme atom jako sféru s bodovým nábojem. V druhé aproximaci vyjadřujeme vazby mezi atomy formou harmonické funkce, která se v klasické fyzice používá pro popis pružin. Během simulací takto aproximovaných struktur se provádí molekulové modelování, které nám určí rozložení energie ve struktuře látky, a molekulovou dynamiku, která nám vypočítá následné chování struktury v simulovaných podmínkách [13].

### 4.1 Molekulové modelování

*Molekulového modelování* se využívá při výpočtu celkové energie struktury a zjištění tvaru molekuly, který by se co nejvíce blížil skutečnosti. Jakákoliv struktura, kterou simulujeme, má potenciální energii, která je funkcí souřadnic atomů. Zjednodušeně se tato hodnota energie vypočítá z příspěvků různých energií obsažených v systému:

$$E_P = E_{kovaletní} + E_{nekovalentní} = E_{vazeb} + E_{úhlů} + E_{torzní} + E_{els} + E_{vdW}$$

Kovalentní energie závisí na různých deformacích vazeb v molekule, úhlů mezi vazbami a natočení vazeb (torz). Do nekovalentních se potom řadí energie elektrostatických interakcí (els)



odvozených z Coulombova zákona a energie interakcí způsobené van der Waalsovými silami (vdW). Energii pnutí vazeb a úhlů můžeme vypočítat funkcemi:

$$E_{Vazeb} = \sum_{Vazba} k_b (r - r_0)^2, \quad E_{úhlů} = \sum_{úhly} k_\theta (\theta - \theta_0)^2,$$

Pro energii vazeb se využívá harmonická funkce, kde  $k_b$  a  $k_\theta$  jsou konstanty pro tuhost vazby, respektive úhlu. Hodnota délky vazby  $r$  a úhlu  $\theta$  je pro nás důležitá hlavně z hlediska velikosti rozdílu od ideální délky vazby  $r_0$  a ideálního úhlu  $\theta_0$ . Jinými slovy, zavedeme energeticky nejvýhodnější délky vazeb  $r_0$  a energeticky nejvýhodnější velikost úhlu  $\theta_0$ , okolo které vazby kmitají. Např. vazba C-C má ideální velikost 1,4 Å a čím kratší, nebo delší vazba je, tím je potenciální energie větší.

Torzní energie, nebo také dihedrální energie se udává jako energie rotace vazeb (torzí).

$$E_{Torzní} = \sum_{Torze} A [1 + \cos(n\tau - \Phi)]$$

Jelikož se jedná o rotaci, tak výpočet této energie je periodickou funkcí.  $A$  udává výšku potenciálové bariéry,  $n$  nám určuje periodu funkce a  $\tau$  je dihedrál mezi atomy obíhající kolem ideálního dihedrálu  $\Phi$ . V molekulové mechanice se tato energie využívá až ke konci procesu modelování struktury. Díky ní přidáme zbývající energii chybějící systému k hodnotě, která byla zjištěna z experimentu, nebo vypočtena z kvantové mechaniky.

Celkovou energii, kterou přispívající nekovalentní interakce, v molekulovém modelování vypočítáme z interakcí způsobených van der Waalsovými silami (obsaženy v první části rovnice) a elektrostacionárním potenciálem;

$$E = \sum_i \sum_j 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma'}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma'}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \sum_i \sum_i \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

K vyjádření van der Waalsových sil se využívá Lennard-Jonesův (LJ) potenciál, kde  $r_{ij}^{-6}$  a  $r_{ij}^{-12}$  jsou disperzní a repulzivní složky vdW interakce. Dále  $\sigma'$  a  $\varepsilon$  jsou LJ konstanty. Část rovnice, která popisuje příspěvek energie z elektrostatických interakcí, je založena na Coulombově zákonu, kdy  $q_i$  a  $q_j$  jsou parciální náboje a  $r_{ij}$  je meziatomová vzdálenost.

## 4.2 Molekulová dynamika

Hlavní důvod vzniku molekulové dynamiky (dále jen MD) bylo umožnění simulovat struktury, které obsahují více jak 1000 atomů. Díky zjednodušení struktury atomů na kulovité sféry a popsání vazeb mezi atomy pomocí harmonické funkce, můžeme využít zákonů z klasické fyziky, hlavně druhého Newtonova pohybového zákona, který nám umožní teoretické studium vývoje systému na atomární úrovni v čase  $t$  za přítomnosti síly  $F_i$  působící na každý atom  $i$  (s hmotností  $m_i$  a vzdáleností  $r_i$  od dalšího atomu).

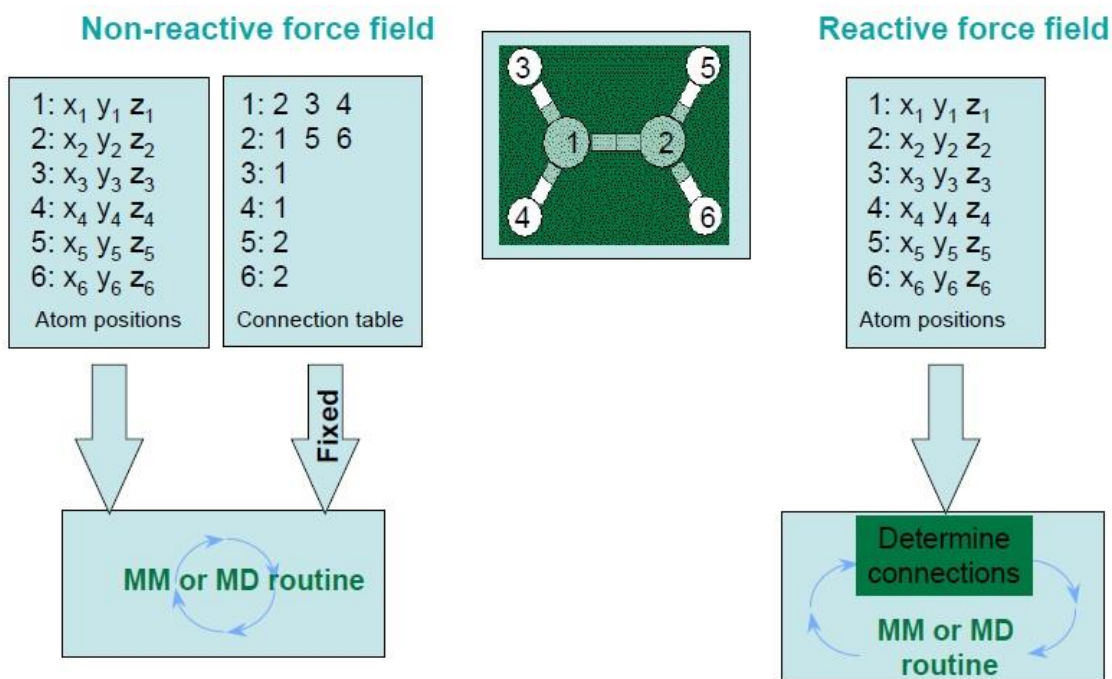
$$F_i = m_i \frac{d^2}{dt^2} r_i(t), \quad i = 1, 2 \dots, n.$$

Pokud známe počáteční polohu a vlastnosti všech atomů v prvním kroku simulace, můžeme vypočítat jejich prvotní směr a rychlost z rozložení hmoty a energie v molekulách. Dále zjišťujeme, kde se budou nacházet jednotlivé atomy v čase  $t$ , ovšem musíme myslet na to, že čím delší časový úsek zahrneme do jednoho kroku, tím je větší pravděpodobnost chyby. Délka volených kroků se určuje podle rychlosti pohybujících se atomů, tak abychom zvládli zaznamenat co nejvíce informací, ale stále s ohledem na následnou výpočetní náročnost. Za tímto účelem se využívá délka kroku 1 až 2 fs, která je delší než perioda vibrace vodíků, a proto se vodíky v MD často berou jako stacionární atomy. [13, 27]

## 4.3 Silové pole

Empirické parametry jako jsou např. rovnovážné hodnoty a silové konstanty se získávají z experimentů, nebo z výpočtu provedených kvantovou mechanikou. Všechny parametry a rovnice potřebné pro provedení simulace se souhrnně označují jako silové pole (také známé jako force-field, dále označováno jako FF). Klasická molekulová dynamika studuje procesy, při kterých neprobíhají vazebné změny v simulovaném systému, jako je např. průchod nízkomolekulárních látek přes biomembránu. Ovšem v poslední době se rozvíjí nový přístup, kdy se využívá tzv. *reaktivní silové pole* (též označován jako ReaxFF).

Hlavním rozdílem mezi klasickým FF a ReaxFF je, že v ReaxFF jsou zahrnuty parametry, které umožňují vznik a zánik nových vazeb. Tento proces byl proveden již na celé řadě systémů, jako např. studium jednoduchých organických reakcí, nebo studium procesů ve výbušninách, atd. ReaxFF počítá vazebný řád podle vzdálenosti dvou atomů a z celkové energie připadající na vazbu mezi atomy. Protože je po každém kroku simulace přepočten vazebný řád mezi atomy, je celková simulace pomalejší než klasická MD, ale stále v porovnání s kvantovou mechanikou dostáváme o sto řádu kratší výpočetní čas pro struktury o několika tisících atomů (některé teoretické výpočty byly prováděny až pro milióny atomů) [13, 17] .



Obr. 5: Rozdíl mezi molekulovou dynamikou využívající ReaxFF a klasický FF. (Převzato z [30])

## 4.4 Užité programy

Veškeré simulace byly prováděny za pomoci operačního systému Ubuntu (pracující na linuxovém jádře), jelikož Windows OS nepodporuje všechny níže zmíněný software.

Jako hlavní program, který byl při provádění simulací využíván je program LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). LAMMPS je open-source softwarový balík pro molekulární dynamiku, umožňující použití ReaxFF. Jelikož jsme občas

museli provést energetickou minimalizaci systému, využili jsme i softwarový balík GROMACS (GRONinger MACHine for Chemical Simulations), který nebyl vytvořen za účelem výpočtu se zanikáním a vznikáním vazeb, ale rychleji nám vypočte simulace, kde tento děj neprobíhá.

K vizualizaci průběhů simulací bylo použito VMD (Visual Molecular Dynamics), kde jsme mohli provádět prvotní analýzu simulací. Souřadnice uložených struktur jsme pro lepší přehlednost nahráli do PyMOLu, který je ideálnější pro některé úkony než je tomu u VMD, např. obrázky pořízené za účelem této práce byly pořízeny z PyMOLu.

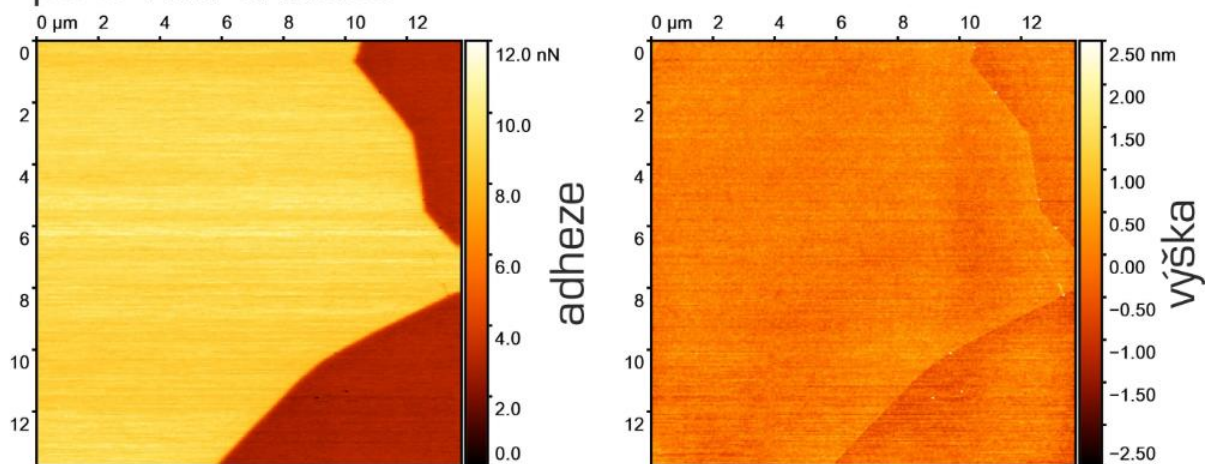
## 5 Praktická část

---

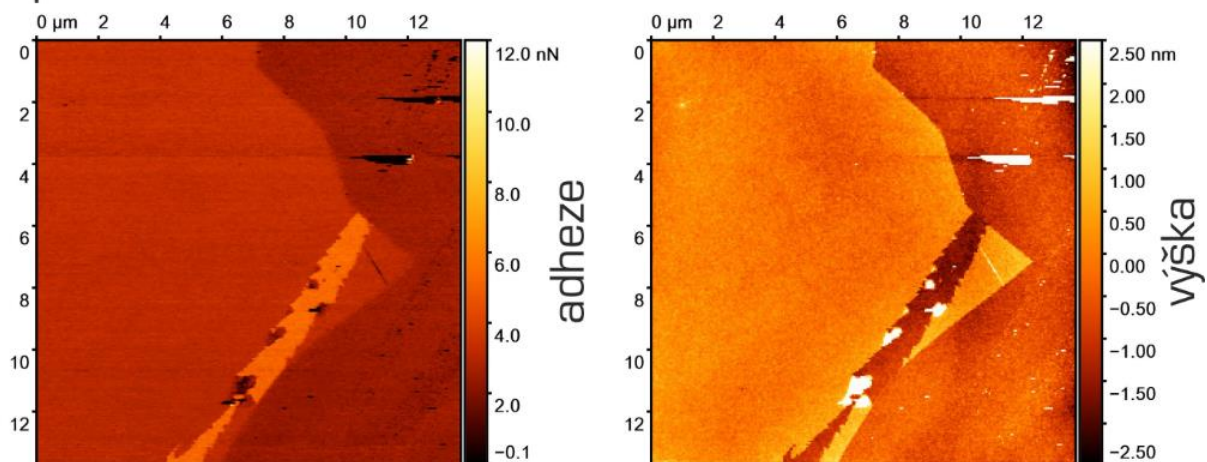
Jeden z nejvíce studovaných procesů týkající se grafenu je jeho redukce. Jedná se o jednu z možných budoucích cest, kterou bude možné využít pro hromadnou výrobu grafenu. Ovšem samotný grafen oxid má také spoustu možných aplikací a výroba konkrétní struktury je klíčová k jeho aplikaci. Proto je důležité pochopit zákony, které řídí oxidaci grafenu. Co nejlepší pochopení tohoto procesu nám totiž v budoucnosti může výrazně usnadnit výrobu derivátů grafenu (nejen grafen oxidů, které budou mít specifické vlastnosti). Přikládáme zde obrázek 6, který ukazuje oxidaci grafenu, který jsme získali od doktora Jense Petera Froningova z Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů. Jednotlivé snímky zde zachycují podobu grafenu před a po oxidaci v atmosféře ozónu při ozáření UV zářením. Barevná spektra v prvním sloupci nám znázorňují adhezi hrotu a v druhém sloupci výšku vzorku. Snímky byly pořízeny pomocí mikroskopie atomárních sil. První řádek snímku ukazuje čistý grafen ještě před samotným počátkem oxidace. Druhý řádek snímku je zachycený po 15 minutách vystavení grafenu atmosféře ozonu, přičemž tmavší barva značí, že se celý povrch naokidoval.

I když lze pořídit snímky i z průběhu oxidace, nelze touto cestou přesně ukázat samotný proces na atomární úrovni v reálném čase. Naším cílem bylo zjistit, co se dělo během oxidace prostřednictvím molekulové dynamiky využívající reaktivní pole díky které jsme studovali celou řadu struktur grafenu.

A) po 0 min oxidace



B) po 15 min oxidace



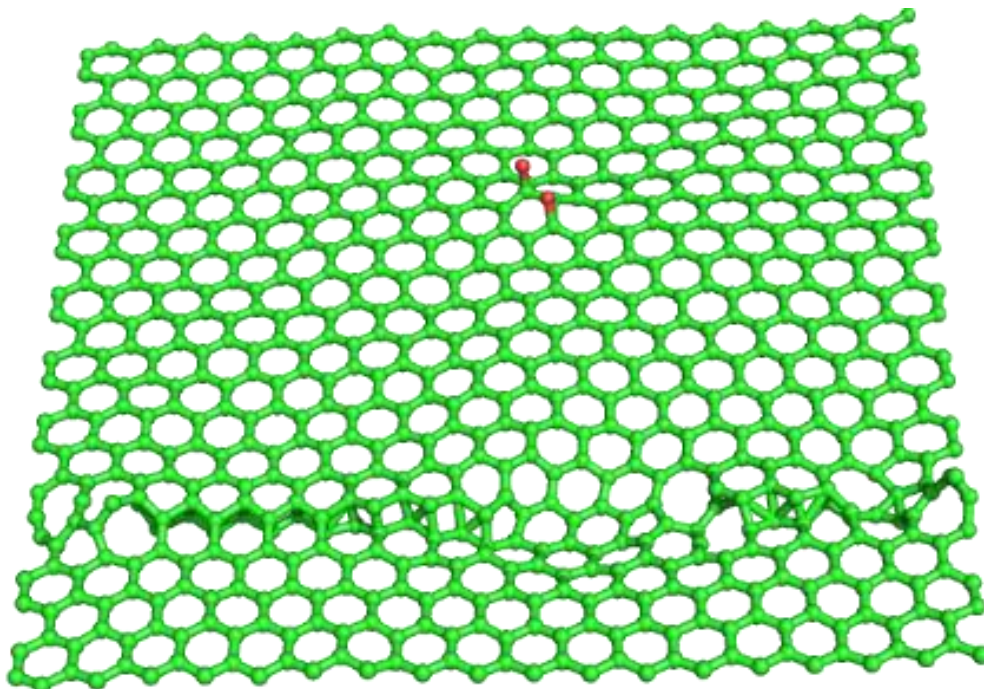
**Obr. 6:** Proces oxidace vločky grafenu na grafen oxid v atmosféře ozonu, při záření UV pozorována pomocí mikroskopie atomárních sil. Za tento obrázek děkujeme Jensi Peteru Froningovi z RCPTM..

## 5.1 Simulace

Za účelem popsání oxidace grafenu jsme provedli řadu simulací využívající reaktivní silové pole převzaté z [6]. Protože teoretické studie, které by se snažily popsat oxidaci grafenu, zatím nebyly publikovány, neměli jsme k dispozici silové pole, které by bylo naparametrizované konkrétně pro oxidaci grafenu. Proto jsme pro naše simulace využili silového pole, které bylo původně parametrizované pro termální rozklad grafen oxidu a očekávali jsme, že na našich časově krátkých simulacích nedojde k výrazným odlišnostem od jevů, které bychom pozorovali při použití silového pole naparametrizovaného speciálně pro oxidaci. Naše simulace byly prováděny v atmosféře ozónu nebo atomárního uhlíku o hustotě  $0,16\text{g/cm}^{-3}$ , což je hodnota odpovídající plynné kyslíkaté atmosféře vypočítané z experimentu. Nejkratší čas, se kterým jsme v našich simulacích počítali, byla 1 nanosekunda.

Pro účely této práce jsme provedli celou řadu simulací různých struktur grafenu. V simulacích jsme používali jak periodický, tak i neperiodický grafen. Pokud jsme simulovali neperiodický grafen, chtěli jsme vědět, jak bude probíhat oxidace na krajích struktury. Už ze samotného experimentu bylo vidět, že oxidace probíhala prvotně od okrajů grafenu, takže jsme očekávali, že v první nanosekundě simulace dojde k pokrytí okrajů kyslíkem.

Periodickým grafenem jsme odstranili vliv okrajů. Doprostřed elementární struktury periodického grafenu jsme umístili různé jednoduché defekty (hydroxylová skupina, epoxy skupina, vakanci atomů a jednotlivé jejich kombinace) a sledovali, jak bude další oxidace ovlivněna jejich přítomností. Všechny simulace s periodickým grafenem jsme provedli dvakrát. První série simulací byla s nepoškozeným krystalem, kdy se na grafenu nacházel pouze zmíněný defekt. V druhé sérii simulací jsme zvolili velikost boxu o něco menší, než byla velikost elementární struktury grafenu, čímž jsme docílili narušení pravidelného krystalu grafenu, takže se na struktuře objevila čárová porucha (obr. 7). Tímto jsme simulovali podmínky podobné styku domén při růstu grafenu (např. metodou CVD) s více zárodky.

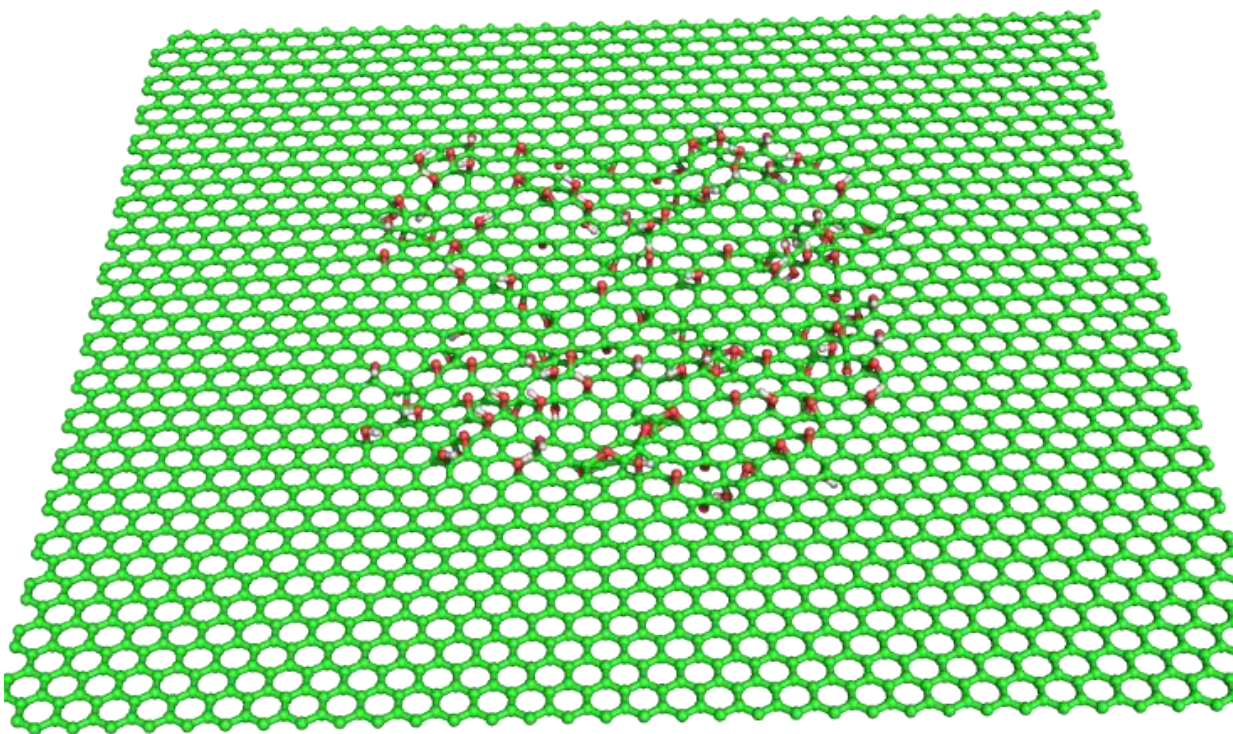


**Obr. 7:** *Elementární buňka boxu periodického grafenu s ukázkou styku dvou domén.*

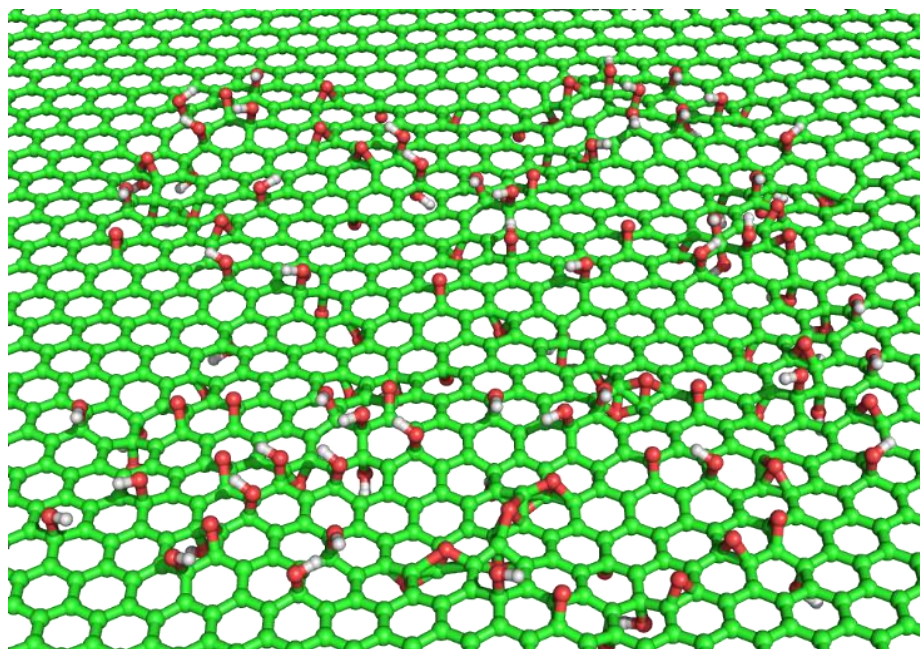
Dále jsme provedli simulace s periodickým boxem grafenu, kde se nacházelo uprostřed každého boxu lokální místo s „oxidovaným ostrovem“ obsahující epoxy a hydroxy skupiny (obr. 8 a 9). Zde jsme strukturu pouze zahřívali a sledovali, jestli nedojde k migraci kyslíkatých skupin na této struktuře, čímž by se rovnoměrně rozprostřeli přes celý grafen.

Zde se nám nepodařilo na našich časových škálách zaznamenat jakékoliv žádoucí efekty, mohli jsme zde vidět pouze změnu jednotlivých skupin během zahřívání, a proto nebudeme tuto strukturu dále diskutovat.



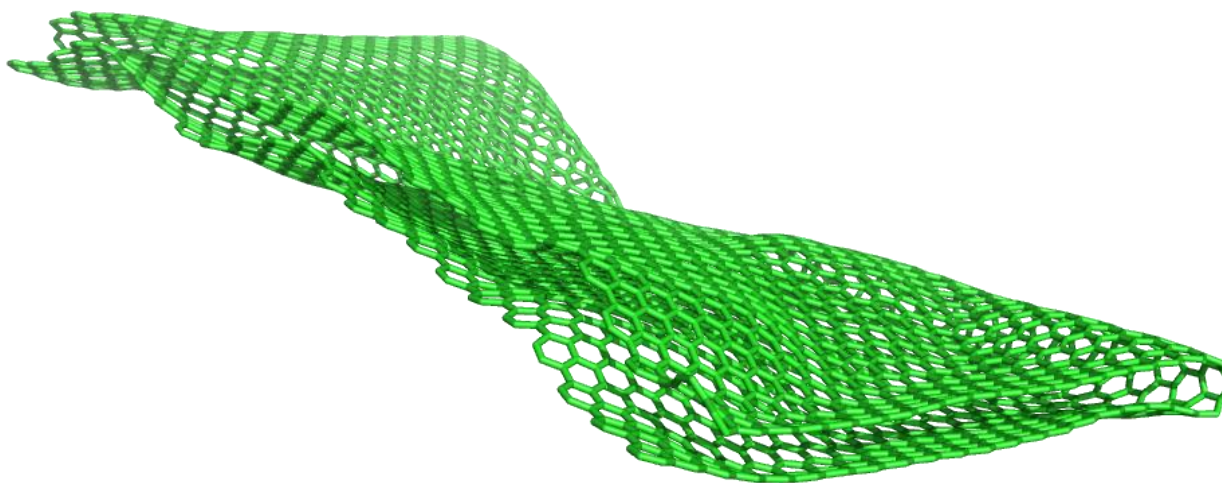


**Obr. 8:** Struktura elementární buňky periodického grafenu s naoxidovaným ostrovem



**Obr. 9:** *Bližší zobrazení oxidovaného ostrovu*

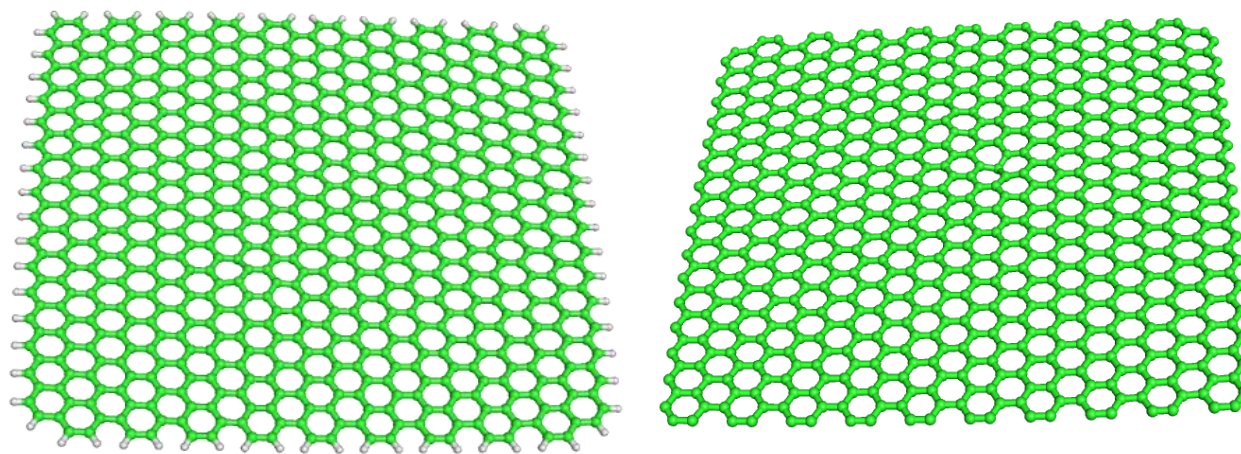
Poslední provedená simulace byla s přehnutým grafenem, kde jsme chtěli zjistit, jestli místo ohybu bude náchylnější k oxidaci. V tomto místě dochází k deformaci elektronového oblaku a narušení delokalizovaného systému elektronů, takže by zde měla oxidace probíhat ochotněji. Zde jsme ale opět zjistili, že na našich časových škálách nelze rozpoznat žádné změny na místě ohybu. Jediné, co jsme na této struktuře pozorovali, byl obdobný jev, který budeme popisovat při oxidaci neperiodického grafenu, tedy že se nám zde naoxidovaly okraje.



**Obr. 10:** *Struktura ohnutého grafenu*

## 5.2 Neperiodický grafen

V této podkapitole budeme diskutovat dvě různé struktury (obr. 11). První struktura je grafen s okrajovými vodíky, zatímco druhá struktura je neperiodický grafen s nenasycenými okraji.



**Obr. 11:** *Výchozí struktury pro simulace s neperiodickým grafenem. Nalevo grafen s nasycenými okraji, napravo grafen s nenasycenými okraji.*

Dříve než si rozebereme jednotlivé simulace podrobněji je potřeba upozornit, že na některých obrázcích ze simulací nejsou zobrazeny vazby mezi uhlíky. Zde se jedná pouze o zobrazení, nikoli o skutečné narušení vazeb. Tento fakt je způsoben periodicitou boxu. Protože se grafen během simulací pohyboval, tak se občas stalo, že jedna jeho část se nacházela v jednom boxu, zatímco druhá část v boxu druhém (v takovém případě program PyMOL, ze kterého jsme obrázky pořizovali, nezobrazuje vazby mezi atomy). Pohybem grafenu je způsobeno i optické přemístění kyslíkatých skupin. Migrace těchto skupin po okrajích grafenu je zde způsobena pohybem grafenu samotného, nikoli migrací skupin.

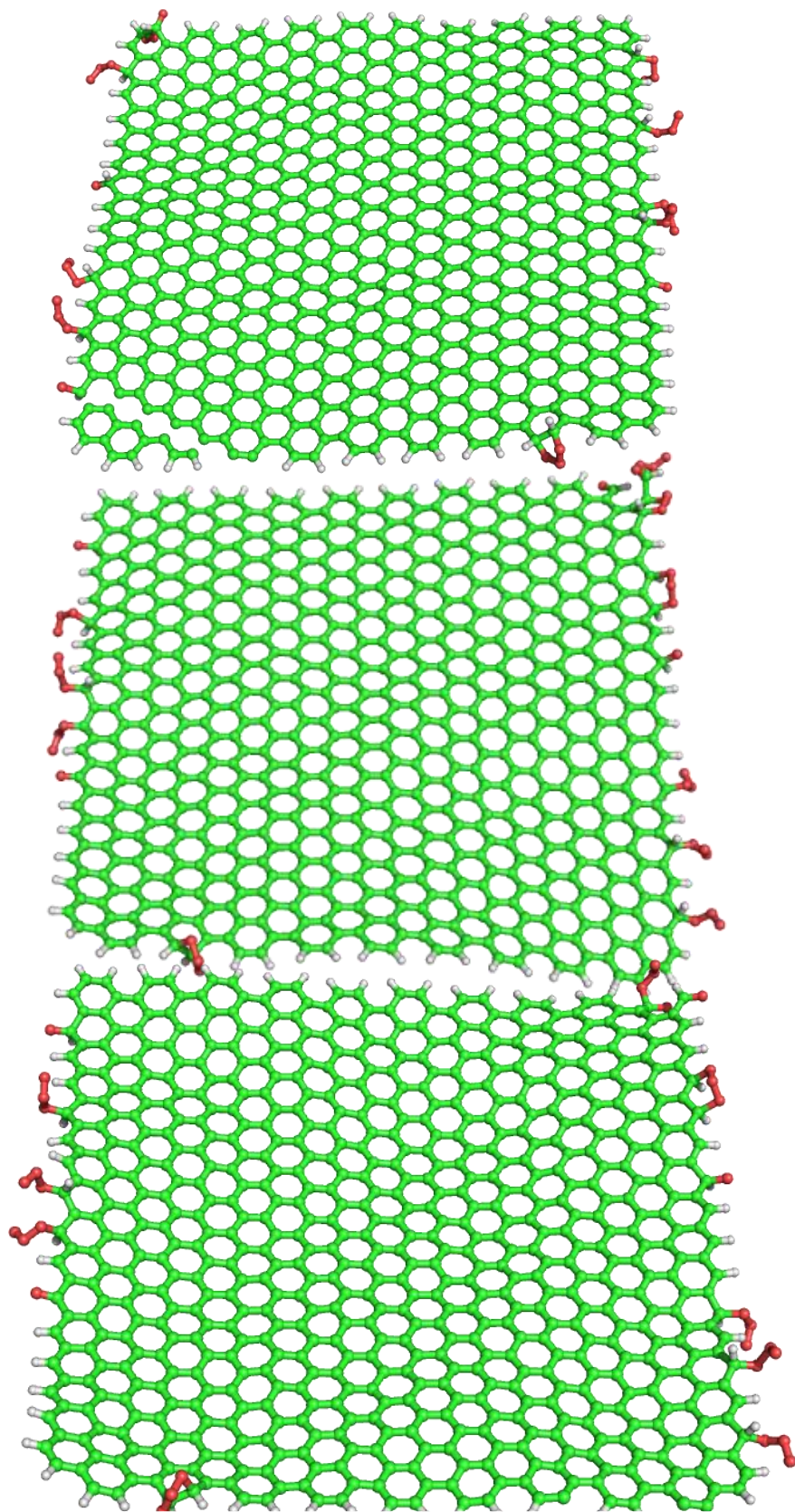
Simulace jsme prováděli při teplotě 673 K v NVT boxu (N - stálý počet atomů, V stálý objem, T – stálá teplota). Na obrázku 12 si můžete všimnout časové evoluce oxidovaných skupin na nasycených okrajích grafenu. Je vidět, že v procesu oxidace byly některé vodíky nahrazeny kyslíky. Poměr vodíků a kyslíků v této simulaci s postupem času nepatrně rostl.



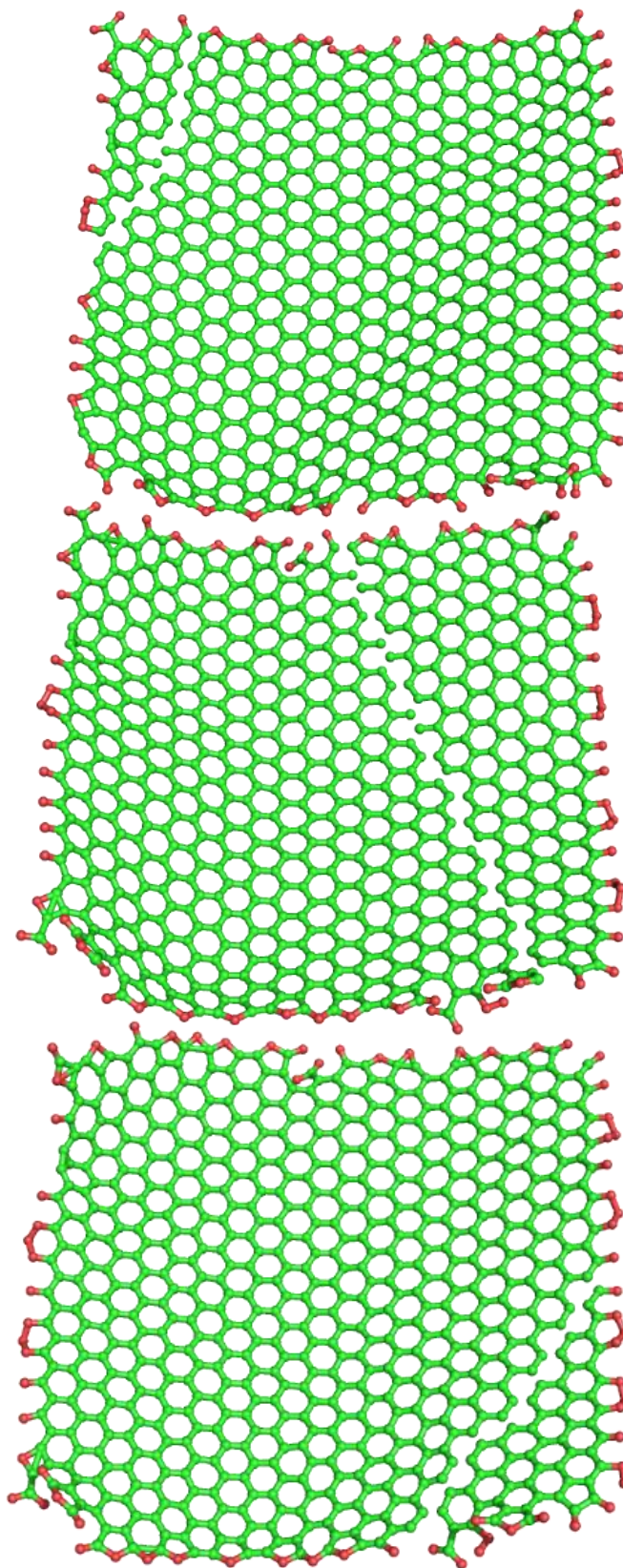
Pro urychlení reakce jsme uvažovali i strukturu bez okrajových vodíků. Jak můžeme vidět na obrázku 13, tak se nám ze začátku simulace naoksidoval celý okraj v grafenu a v průběhu simulace se dále měnily okrajové skupiny.

Pokud se podíváme na jednotlivé kyslíkaté skupiny, je zde vidět několik odlišných situací. Pokud vezmeme prvně situaci, kdy je navázán jeden kyslík na jeden uhlík, tak se jedná nejčastěji o oxo skupinu. Ale je zde i situace, kdy máme vazbu C-O a kyslík má nespárovaný elektron. V tuto chvíli by se jednalo o hydroxylovou skupinu. Můžeme si všimnout, že se nám vytvořila během simulace i karboxylová skupina, kdy jsou na jednom uhlíku navázány dva kyslíky. Dále zde máme skupiny vytvořené ze tří kyslíků. Pokud poslední kyslík není navázaný na uhlíku, pravděpodobně by se jednalo o hydroxylovou skupinu, protože zde není opět spárovaný poslední elektron kyslíku, takže je zde možnost pro navázání vodíku. Pokud je poslední kyslík navázaný na uhlíku, pravděpodobně by se jednalo o jednu oxo skupinu a vedle ní by byla hydroxylová skupina. Pokud se podíváme jen na grafen s nenasycenými okraji, vidíme, že nejčastější je zde oxo skupina a epoxy skupina, které by při déle trvajících simulacích pokryly celé okraje.

V této části jsme demonstrovali, že nejvíce náchylné k oxidaci jsou okraje grafenu. Naším dalším cílem bylo zjistit, jaké defekty a jak ovlivní oxidaci.



**Obr. 12:** *Proces oxidace neperiodického grafenu s nasycenými kraji. Shora 0,4 ns; 0,8 ns a 1ns.*

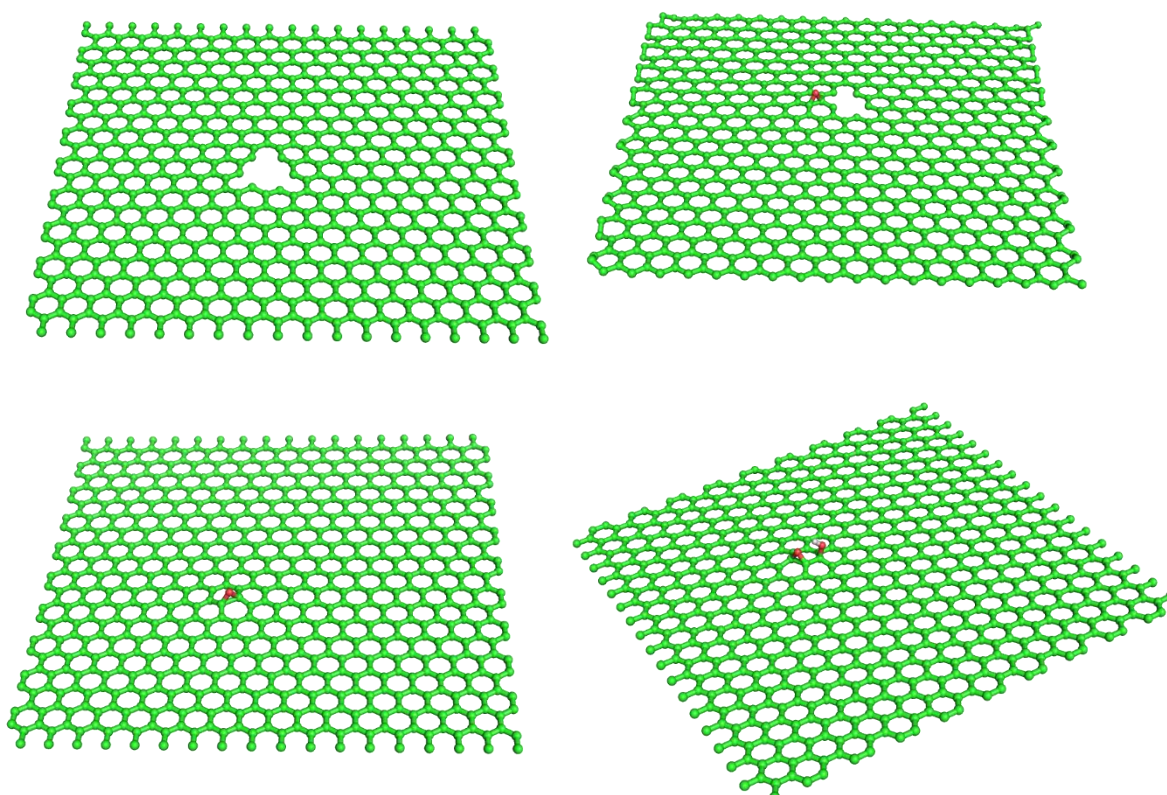


**Obr. 13:** *Proces oxidace neperiodického grafenu s nenasycenými kraji. Shora 0,1 ns; 0,5 ns a 1ns.*



## 5.2 Periodický grafen

Druhou, podstatně větší část simulací jsme prováděli na periodickém grafenu, protože jsme chtěli poodhalit pravidla, kterými se bude řídit další oxidace za přítomnosti nepravidelností v krystalové mřížce grafenu. Na obrázku 14 jsou ukázány některé ze struktur, které jsme použili.



**Obr. 14:** *Výchozí struktury pro elementární buňky v simulacích s periodickým grafenem.*

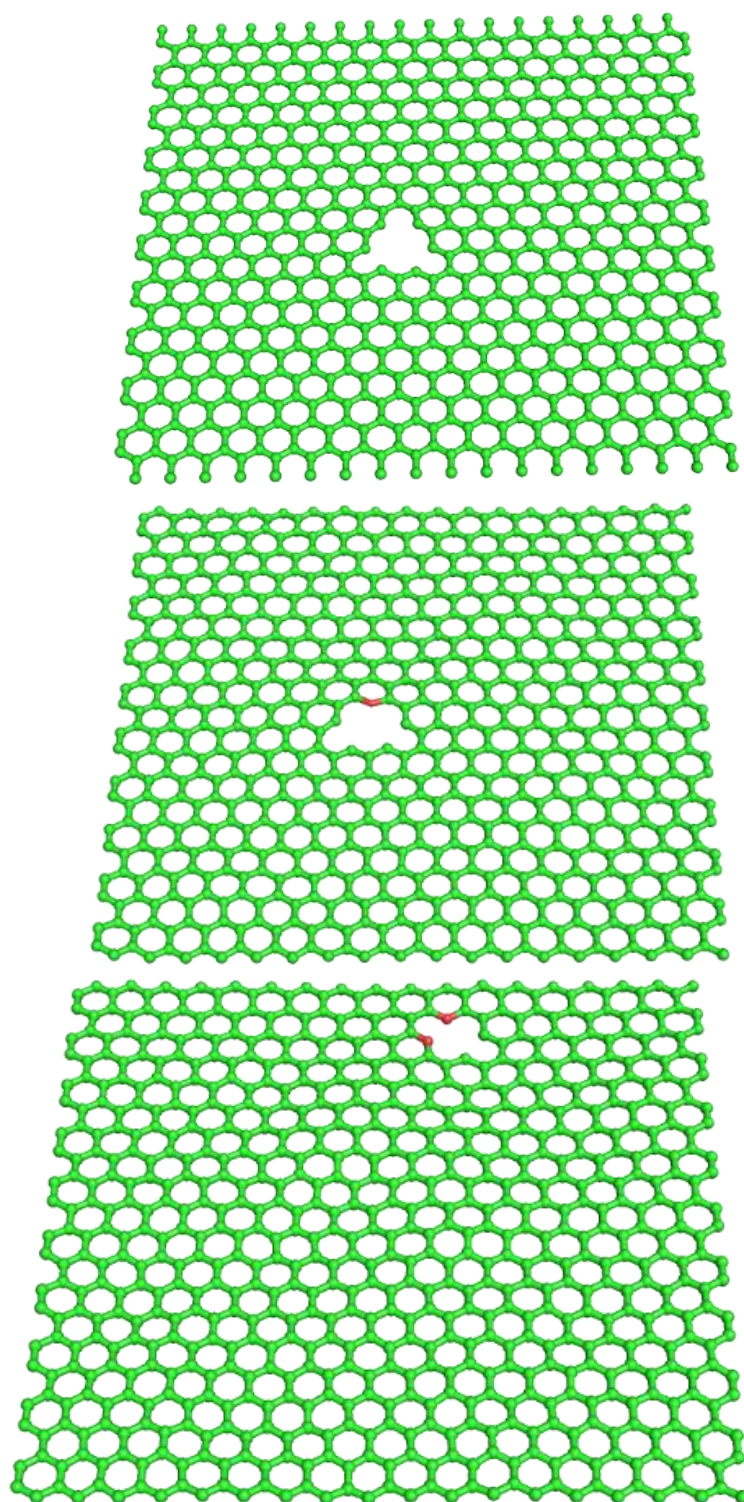
Jednotlivé struktury obsahují hydroxy a epoxy skupinu, vakanci atomů a kombinace těchto defektů. Výčet všech studovaných struktur je následující:

1. Periodický grafen s epoxy skupinou
2. Periodický grafen s hydroxylovou skupinou
3. Periodický grafen s hydroxylovou a epoxy skupinou na sousedních uhlících
4. Periodický grafen s hydroxylovou a epoxy skupinou vzdálenými od sebe dva atomy uhlíku
5. Periodický grafen s vakancí jednoho atomu uhlíku
6. Periodický grafen s vakancí tří atomů uhlíku
7. Periodický grafen s vakancí tří atomů uhlíku a epoxy skupinou
8. Periodický grafen s vakancí tří atomů uhlíku a hydroxylovou skupinou

Tyto struktury by mohly v reálném případě nastat např., pokud bychom nejdříve provedli redukci GO. Jak jsme psali, tak při redukci nedojde k úplnému odštěpení všech kyslíkatých skupin a na povrchu grafenu zůstanou struktury podobné těm, které jsme využívali při simulacích. Všechny tyto struktury jsme využili dvakrát. Poprvé s jinak neporušenou krystalovou mřížkou a podruhé s čárovou poruchou.

Ukázalo se, že navázané hydroxy a epoxy skupiny nemají vliv na první nanosekundy oxidace, protože nedošlo k žádným strukturním změnám během celé simulace. Zajímavá je situace, kdy máme vakanci atomů v krystalové mřížce grafenu. Zde jsme v první nanosekundě oxidace zpozorovali naoxidování dvou epoxy skupin. Je teoreticky možné, že tato vakance atomů může mít stejný efekt jako hrany grafenu, takže z místa s chybějícími atomy může být oxidace výrazně zjednodušena. Obrázek 15 ukazuje počátek, průběh a závěr simulace. Opět odlišné polohy vakance atomů jsou způsobeny pohybem grafenu.

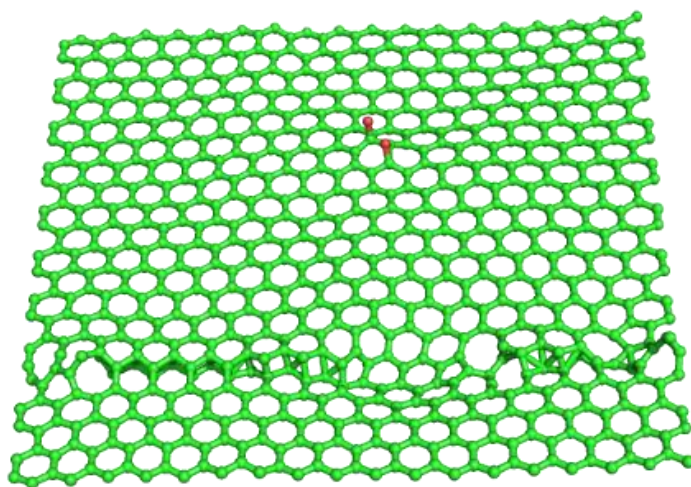




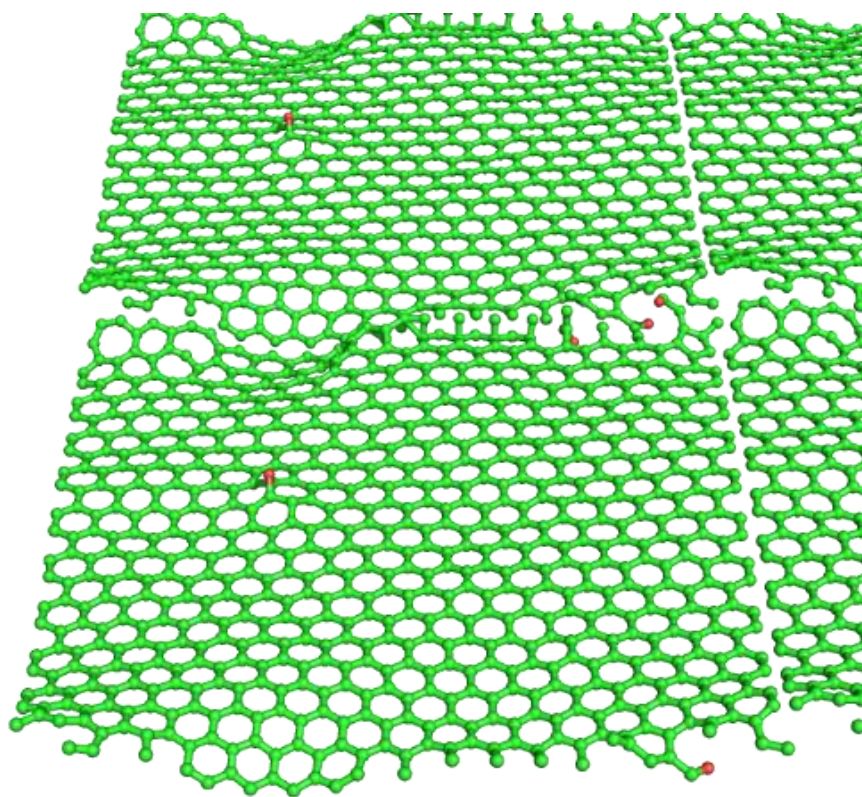
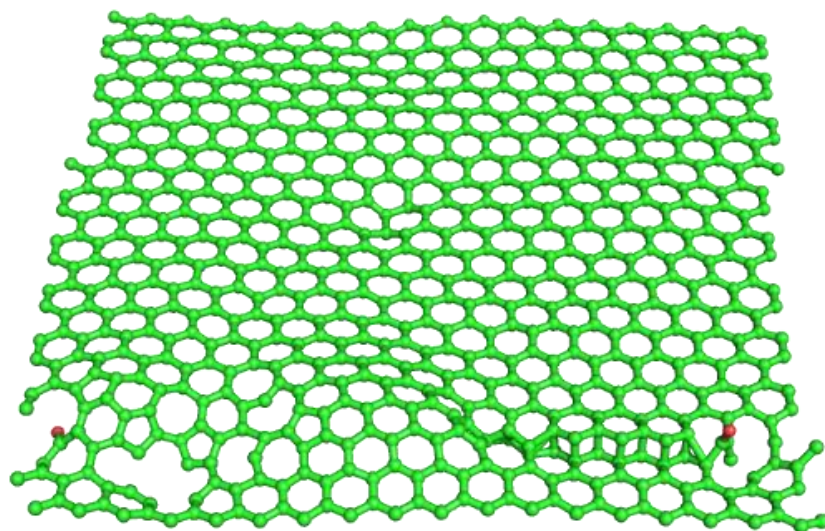
**Obr. 15:** *Proces oxidace periodického grafenu s vakancí tři atomů v elementární buňce.  
Shora 0 ns, 0,25 ns a 1 ns.*

Jak lze vidět na obrázcích, chybějící atomy opravdu usnadňují oxidaci, takže v případě, kdy bychom nepotřebovali GO s nenarušenou mřížkou, nebo bychom našli aplikace přímo pro GO s vakancí atomů, bylo by možné této vlastnosti do budoucna využít při řízené přípravě GO.

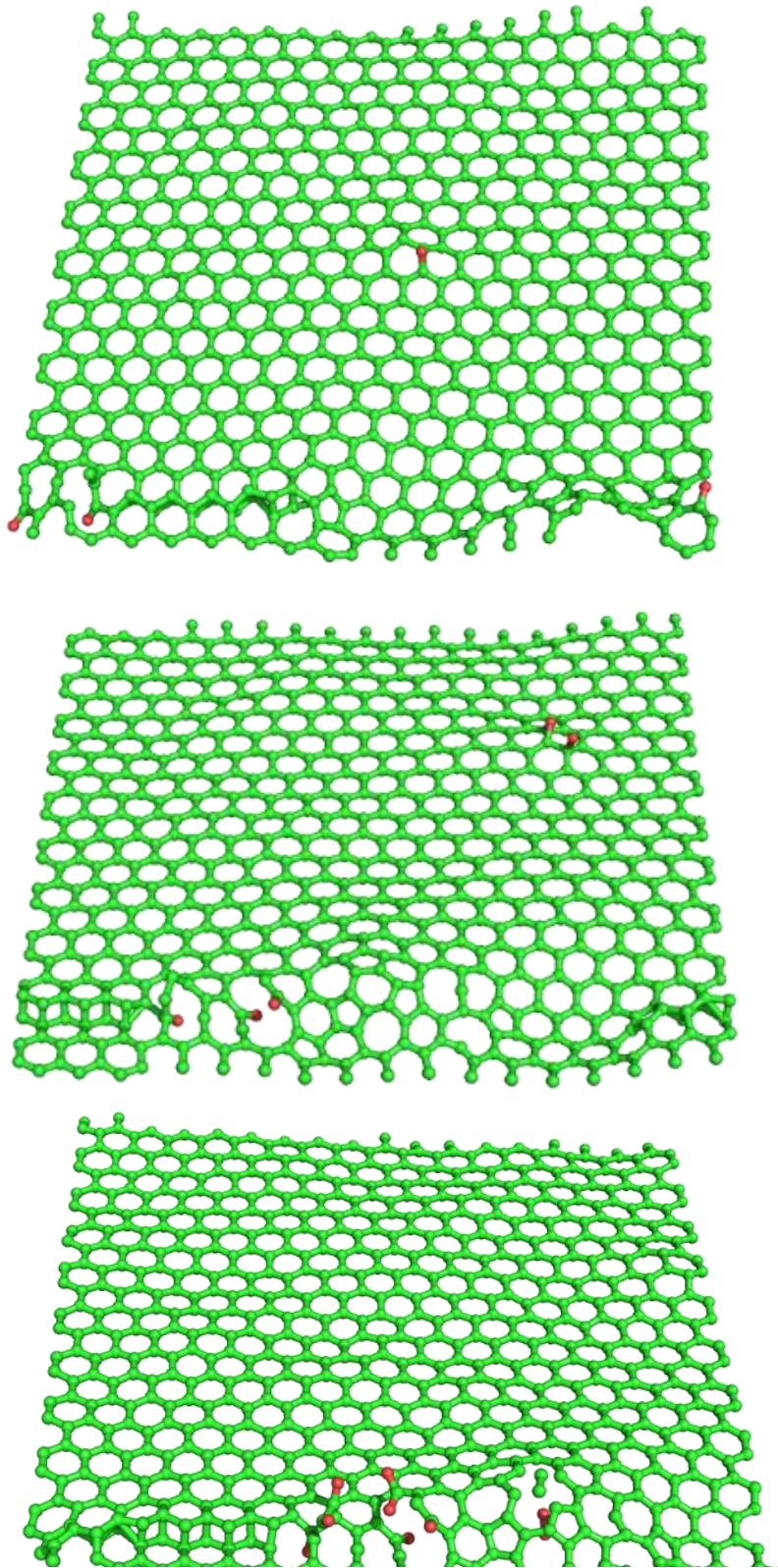
Asi nejzajímavějších výsledků jsme dosáhli na spojnici dvou domén, kde se nám vytvořila čárová porucha. V těchto simulacích jsme využívali stejné struktury jako u simulací bez poruchy, pouze s menším boxem. Na těchto simulacích byla důležitá samotná čárová struktura, protože průběh oxidace byl ovlivněn přítomností dalších defektů, obdobně jako tomu bylo u struktur bez čárové poruchy. Zde uvedený průběh oxidace je demonstrován na struktuře s navázanou hydroxylovou a epoxy skupinou.



**Obr. 16:** *Struktura s čárovou poruchou na počátku simulace.*







**Obr. 17:** *Proces oxidace na čárové poruše periodického grafenu.  
Shora (včetně str.32): 0,2 ns; 0,4 ns; 0,6 ns; 0,9 ns a 1 ns.*

Jak ukazuje obrázek 17, na čárové poruše se naoxidovalo několik kyslíkatých skupin, u kterých jejich počet rostl s dobou trvání simulace. Ze začátku se počet skupin pohyboval okolo 2 až 3, ale po jedné nanosekundě simulace skončila s 8 skupinami, přičemž posledních 5 skupin se navázalo až v poslední desetíně nanosekundy. Ze začátku simulace se na čárové poruše navázaly hlavně oxo skupiny, přičemž v posledních krocích se na povrchu grafenu utvořily i karboxylové skupiny, kdy na jednom uhlíku byly navázány dva kyslíky.

Výsledky z této simulace značí, že grafenové krystaly vyrobené např. CVD metodou jsou více náchylné k oxidaci, než např. grafen vytvořený mechanickou exfoliací.

## 6 Závěr

---

Cílem této práce bylo popsat jevy, které doprovází proces oxidace grafenu. Za tímto účelem jsme pomocí molekulové dynamiky využívající reaktivní silové pole provedli celou řadu simulací, které měly za cíl prozkoumat první nanosekundy procesu oxidace grafenu.

V prvních simulacích jsme se zabývali neperiodickým grafenem, kde jsme prokázali, že pro oxidaci jsou nejvíce náchylné okrajové uhlíky grafenu. Zde jsme se také zajímali, jaký bude rozdíl mezi oxidací grafenu s nasycenými a nenasycenými okraji. Zjistili jsme, že v případě nenasycených okrajů se celý okraj pokryje kyslíky hned v prvních krocích simulace a také jsme ukázali jednotlivé skupiny, které se na krajích grafenu vytvoří v obou případech.

Dále jsme provedli simulace s defekty pravidelné krystalové mřížky periodického grafenu. Uvažovali jsme poruchy jak formou navázaných substituentů, tak vakancí atomů. Zde jsme objevili, že proces oxidace grafenu není v první nanosekundě ovlivněn dřívějším navázáním skupin. V případě vakancí atomů jsme objevili lokální navázání epoxy skupin.

Největšího úspěchu jsme dosáhli v případě, že jsme simulovali setkání dvou domén při růstu grafenu. Zde jsme objevili, že takto narušená pravidelná mřížka je vysoce náchylná pro oxidaci a po první nanosekundě oxidace jsme pozorovali výskyt hned několika karboxylových a oxo skupin.

Doufám, že touto prací mé bádání na poli 2D materiálu nekončí. V budoucnosti bych se chtěl věnovat optimalizaci silového pole pro oxidaci grafenu a dalším procesům výroby dalších derivátů.

# Reference

---

## Literatura

- [1] COOPER, D., B. D'ANJOU, N. GHATTAMANENI, a spol. Experimental Review of Graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*. [online]. 2012, [cit 12.3.2016] doi:10.5402/2012/501686
- [2] NOVOSELOV, K., D. JIANG, F. SCHEDIN, T. J. BOOTH, Booth, V. V. KHOTKEVICH, S. V. MOROZOV, A. K. GEIM. Two-dimensional atomic crystals. *PNAS*. [online]. 2005, **102**(30), 10451-10453, [cit 12.3.2016]. doi:10.1073/pnas.0502848102
- [3] NILS KRANE .Preparation of grapheme. *Selected Topics in Physics*. Dostupné z: [http://www.physik.fu-berlin.de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Nils\\_Krane-Handout.pdf](http://www.physik.fu-berlin.de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Nils_Krane-Handout.pdf)
- [4] ZBOŘIL, R., F. KARLICKÝ, A. B BOURLINOS, T. A. STERIOTIS, A. K. STUBOS, V. GEORGAKILAS, K. ŠAFÁŘOVÁ, D. JANČÍK, C. TRAPALIS, M. OTYEPKA. Graphene Fluoride: A Stable Stoichiometric Graphene Derivative and its Chemical Conversion to Graphene. *Small*, [online]. (2010), **6**, 2885–2891, [cit 12.3.2016]. doi:10.1002/sml.201001401
- [5] NAIR, R. R., REN, W., JALIL, R., RIAZ, I., KRAVETS, V. G., BRITNELL, L., BLAKE, P., SCHEDIN, F., MAYOROV, A. S., YUAN, S., KATSNELSON, M. I., CHENG, H.-M., STRUPINSKI, W., BULUSHEVA, L. G., OKOTRUB, A. V., GRIGORIEVA, I. V., GRIGORENKO, A. N., NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K. Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon. *Small*, [online]. 2010, **6**, 2877–2884. [cit. 12.3.2016]. doi:10.1002/sml.201001555
- [6] AKBAR, B., C. MATTEVI, M. ACIK, Y. J. CHABAL, M. CHHOWALLA, V. B. SHENOY. Structural evolution during the reduction of chemically derived grapheme oxide. *Nature Chemistry*, [online]. 2010, **2**, 581–587. [cit 12.3.2016]. doi:10.1038/nchem.686
- [7] Y. LIANG, L. YANG Electronic Structure and Optical Absorption of Fluorographene. *MRS Proceeding*. [online]. 2011, **1370**. [cit. 2.12.2016]. doi:10.1557/opl.2011.894

- [8] VAN DUIN, A. C. T., DASGUPTA, S., LORANT, F., GODDARD, W. A., III. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons *J. Phys. Chem. A*. [online]. 2001, **105**, 9396-9409. [cit. 13.2.2016]. doi: 10.1021/jp004368u
- [9] VAN DUIN, A. C. T.; ZEIRI, Y.; DUBNIKOVA, F.; KOSLOFF, R.; GODDARD, W. A., III. Simulating the Initial Stage of Phenolic Resin Carbonization via the ReaxFF Reactive Force Field. *J. Am. Chem. Soc.* [online]. 2005, **127**, 6891–6894. [cit. 13.2.2016].
- [11] KARLICKÝ F, ZBOŘIL R, OTYEPKA M. Band gaps and structural properties of graphene halides and their derivatives: A hybrid functional study with localized orbital basis sets. *J Chem Phys.* [online] 2012, **137**(3), [cit. 25.12.2015]. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/137/3/10.1063/1.4736998>.
- [12] PYKAL, M., P. JUREČKA, F. KARLICKÝ, M. OTYEPKA. Modelling of graphene functionalization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* [online]. 2016, **18**, 6351-6372 [cit. 12.3.2016]. doi: 10.1039/C5CP03599F
- [13] M. P. ALLEN. Introduction to Molecular Dynamics Simulation. *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*.
- [14] K. S. NOVOSELOV, D. JIANG, F. SCHEDIN, T. J. BOOTH, V. V. KHOTKEVICH, S. V. MOROZOV, A. K. GEIM. Two-dimensional atomic crystals. *PNAS*. [online]. 2005, **102**(30), 10451–10453 [cit. 5.1.2016]. doi: 10.1073/pnas.0502848102
- [15] F. KARLICKÝ, M. OTYEPKA. Band Gaps and Optical Spectra from Single- and Double-Layer Fluorographene to Graphite Fluoride: Many-Body Effects and Excitonic States. *Ann. Phys.* [online]. 2014, **526**, 408-414 [cit. 5.2.2016]. doi: 10.1002/andp.201400095
- [16] SONGFENG P., HUI-MING C. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. [online]. 2012, **9**(50), 3210–3228 [cit. 2.12.2015]. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010
- [17] S. G. Srinivasan, A. C. T. van Duin, P. Ganesh. Development of a ReaxFF Potential for Carbon Condensed Phases. and Its Application to the Thermal Fragmentation of a Large Fullerene. *J. Phys. Chem. A*. [online] 2015, **119**(4), 571–580 [cit. 3.2.2016]. doi: 10.1021/jp510274e



- [18] DREYER D., JIA H., BIELAWSKI C. Graphene Oxide: A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions. *Angew Chem Int Ed Engl.* [online]. 2010, **49**(38),6813-6 [cit 2.1.2016]. doi: 10.1002/anie.201002160.
- [19] C. GÓMEZ-NAVARRO, J. C. MEYER, R. S. SUNDARAM, A. CHUVILIN, S. KURASCH, M. BURGHARD, K. KERN, U. KAISER Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide. *Nano Letters.* [online]. 2010, **10**(4), 1144-1148. doi: 10.1021/nl9031617
- [20] D. R. DREYER, S. PARK, C. W. BIELAWSKI, R. S. RUOFF. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews.* [online]. 2010, **39**, 228-240 [cit. 28.12.2015]. doi: 10.1039/B917103G
- [21] K. A. MKHOYAN, A. W. CONTRYMAN, J. SILCOX, D. A. STEWART, G. EDA, C. MATTEVI, S. MILLER, M. CHHOWALLA. Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide. *Nano letters.* [online]. 2009, **9**(3), 1058-1063 [cit. 18.12.2015]. doi: 10.1021/nl8034256
- [22] CHANGGU L., XIAODING W., J. W. KYSAR, J. HONE. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science.* [online]. 2008, 321(5887), 385-388 [cit. 25.11.2015]. doi: 10.1126/science.1157996
- [23] K. S. NOVOSELOV, A. H. CASTRO NETO. Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. *Physica scripta.* [online]. 2012, **2012**, [cit. 12.3.2016]
- [24] Y. ZHANG, Y. TAN, H. L. STORMER, P. KIM. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature.* [online] 2005, 438, 201-204 [cit. 12.11.2015].
- [25] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature Physics.* [online]. 2006, 2, 650-625 [cit. 2.12.2015].
- [26] K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA, A. A. FIRSOV. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science.*[online]. 2004, **306**(5696), 666-669 [cit. 13.3.2016]. doi: 10.1126/science.1102896

- [27] Pykal Martin. Studium interakce malých molekul s povrchy uhlíkových nanostruktur. Diplomová práce. Olomouc: Univerzita Palackého, 2011.
- [28] MEHTA, V. K. *Principles of Electronics*. S. Chand ISBN 9788121924504.
- [29] HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. (1958). "Preparation of Graphitic Oxide". *Journal of the American Chemical Society* **80** (6): 1339. doi:10.1021/ja01539a017
- [30] ADRI VAN DUIN. Reactive force fields: concepts of ReaxFF. Lecture presentation. Material and Process Simulation Center, California Institute of Technology, 2008.
- [31] ZHU, Y., MURALI, S., CAI, W., LI, X., SUK, J. W., POTTS, J. R., RUOFF, R. S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.*, 2010 **22**, 3906–3924 [cit. 15.12.2015]. doi:10.1002/adma.201001068
- [32] COMPTON, O. C., NGUYEN, S. T., Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*. [online]. 2010, **6**, 711–723 [cit. 15.12.2015]. doi:10.1002/sml.200901934
- [33] K. P. LOH, Q. BAO, G. EDA, M. CHHOWALLA. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nature chemistry*. [online]. 2010, **2**, 1015-1024 [cit. 1.1.2016]. doi:10.1038/nchem.907
- [34] HONZA, Jaroslav a Aleš MAREČEK. *Chemie pro čtyřletá gymnázia*. 2. přeprac. vyd. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 1998. ISBN 80-7182-056-3.

## Internetové zdroje

- [a] J. de La Fuente., Graphite Oxide. In: Graphenea.com [online]. [cit. 5.1.2016]. Dostupné z: <http://www.graphenea.com/pages/reduced-graphene-oxide#.Vo6J-fkrKUk>
- [b] Michael Andronico. 5 Ways Graphene Will Change Gadgets Forever. In: news.yahoo.com [online]. 14.4.2014 [cit. 5.1.2016]. Dostupné z: <http://news.yahoo.com/5-ways-graphene-change-gadgets-155243022.html>
- [c] Rippling and Fracture of Graphene. In: Chaos.utexas.edu [online]. [cit. 5.1.2016]. Dostupné z: <http://chaos.utexas.edu/people/faculty/michael-p-marder/rippling-of-graphene>

[d] J. de La Fuente. From Graphite Oxide to Graphene Oxide . In: Graphenea.com [online]. [cit. 5.1.2016]. Dostupné z: <http://www.graphenea.com/pages/graphene-oxide#.Vo6JufkrKUK>

[e] J. de La Fuente. Graphene uses applications. In: Graphenea.com [online]. [cit. 5.1.2016]. Dostupné z: [http://www.graphenea.com/pages/graphene-uses-applications#.Vo6K6\\_krKUK](http://www.graphenea.com/pages/graphene-uses-applications#.Vo6K6_krKUK)

[f] HUGHES, N., Atom-sized, bendable graphene touchscreen tech seen as potential key for future Apple devices. In: appleinsider.com [online]. 15.5.2014 [cit. 5.1.2016]. Dostupné z: <http://appleinsider.com/articles/14/05/15/atom-sized-bendable-graphene-touchscreen-tech-seen-as-potential-key-for-future-apple-devices>