

FLUOROGRAFEN – BENJAMÍNEK V RODINĚ GRAFENOVÝCH DERIVÁTŮ

Věnováno RNDr. Zdeňku Havlasovi, DrSc., k jeho 65. narozeninám.

MARTIN PYKAL, RADEK ZBOŘIL a MICHAL OTYEPKA

Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů,
Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, tř. 17. listopadu 12,
771 46 Olomouc, Česká republika
michal.otyepka@upol.cz

Došlo 25.11.15, přijato 15.2.16.

Klíčová slova: funkcionalizace, grafen, fluorografen, fluorovaný grafen, grafen fluorid, reaktivita, vlastnosti

Obsah

1. Úvod
2. Příprava fluorografenu
3. Vlastnosti fluorografenu
 - 3.1. Strukturální vlastnosti
 - 3.2. Elektronické vlastnosti
 - 3.3. Optické vlastnosti
4. Reaktivita fluorografenu
5. Závěr

1. Úvod

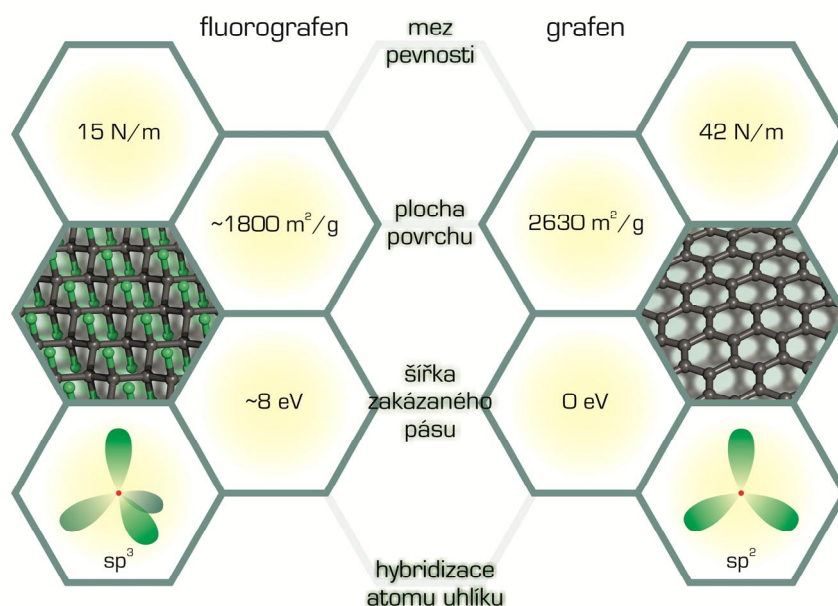
Grafen je uhlíkový alotrop¹ rozprostírající se ve dvou dimenzích (2D), kde jednotlivé atomy uhlíku jsou uspořádány v pravidelných šestiúhelnících připomínajících včelí plástve. Neobyčklé vlastnosti grafenu přitahovaly vědce již od 60. let 20. století², tedy dávno předtím, než se ho podařilo úspěšně izolovat. 2D krystaly byly považovány za termodynamicky nestabilní^{3,4}, a proto i grafen byl vnímán jen jako základní strukturální jednotka grafitu, která napomáhá osvětlení vlastností tohoto známého 3D materiálu. Nakonec byl v roce 2004 grafen izolován⁵, což způsobilo doslova revoluci v nanomateriálovém výzkumu⁶. Obzvláště některé fyzikální i chemické vlastnosti jako transparentnost (~97,4 %), mimořádná mechanická pevnost v tahu (~1100 GPa), chemická odolnost, vynikající tepelná (~5000 W m⁻¹ K⁻¹) a elektrická vodivost (až ~200 000 cm² V⁻¹ s⁻¹) dávaly a stále dávají velký příslib pro aplikace a technologické využití zahrnující například biosenzory, levné sekvenování DNA, povrchové úpravy materiálů, separační technologie a řadu dalších^{7–10}. Díky svým unikátním vlastnostem a obrovskému aplikačnímu potenciálu se grafen stal bezpochyby ikonickým materiálem poslední desítky let.

Nicméně určité vlastnosti grafenu nejsou výhodné pro všechny aplikace. Pokud bychom uměli řídit šířku zakázaného pásu, mohli bychom připravit dvojrozměrné polovodiče a rozšířit aplikační možnosti grafenu v elektronice¹¹. Také velká hydrofobicita grafenu omezuje jeho uplatnění např. v senzorických aplikacích ve vodném prostředí. Vnesení magnetického uspořádání do grafenu by zase otevřelo jeho cestu ke spintronice. Vlastnosti grafenu lze změnit jeho derivatizací^{12,13}, tj. kovalentní funkcionalizací. Příamá funkcionalizace naráží na nízkou ochotu grafenu reagovat, a proto se pro funkcionalizace hojně využívá grafen oxid¹⁴. Zde však narážíme na omezení pramenící z nejasně definované struktury grafen oxidu, která obsahuje řadu kyslíkových funkčních skupin a závisí na metodě přípravy¹⁵. Nalezení vhodného a strukturně dobře definovaného prekursoru pro přípravu grafenových derivátů by otevřelo nové cesty pro syntézu dalších derivátů s možností řídit jejich chemické složení a fyzikálně-chemické vlastnosti.

V roce 2010 byl připraven fluorografen (FG)¹⁶, také zavedený jako grafen fluorid¹⁷, který stejně jako jeho „starší sourozenec“ grafen vykazuje řadu zajímavých vlastností. Opět se jedná o 2D strukturu (jejíž sumární vzorec lze formálně zapsat jako (CF)_n) hexagonálních uhlíkových kruhů s tím rozdílem, že na každý uhlík je kovalentně navázán atom fluoru. Tím se změnila výsledná hybridizace grafenového uhlíku z sp² na sp³, což má za následek zánik volných π-elektronů, lokální zprohýbání struktury a nakonec i změnu základních charakteristik materiálu (obr. 1). Z pohledu elektronických vlastností jde o izolant, který získal statut nejtenčího známého izolantu¹⁶. Postupně se však ukazuje, že daleko nejzajímavější je chemie tohoto grafenového derivátu a s ní související překvapivá reaktivita. Původně se totiž předpokládalo, že podobně jako poly(tetrafluoroethylen) a další příbuzné perfluorované uhlovodíky bude i fluorografen poměrně inertní materiál, nepříliš ochotný k chemickým přeměnám¹⁶. Tuto domněnku navíc podpořil další společný rys perfluorovaných uhlovodíků, a to poměrně vysoká teplotní stabilita fluorografenu¹⁶. Poslední studie však naznačují^{18–20}, že fluorografen může být prekurzorem v mnoha substitučních reakcích a vést tak k celé škále nových grafenových derivátů²¹.

2. Příprava fluorografenu

Podobně jako u většiny nových materiálů také u fluorografenu je nalezení levného a jednoduchého způsobu přípravy výchozím bodem pro další výzkum. Do dnešní doby bylo úspěšně vyvinuto několik technik přípravy fluorografenu (obr. 2), jež těží také ze zkušeností získaných při přípravě grafenu. Nejběžněji se dnes fluorografen při-

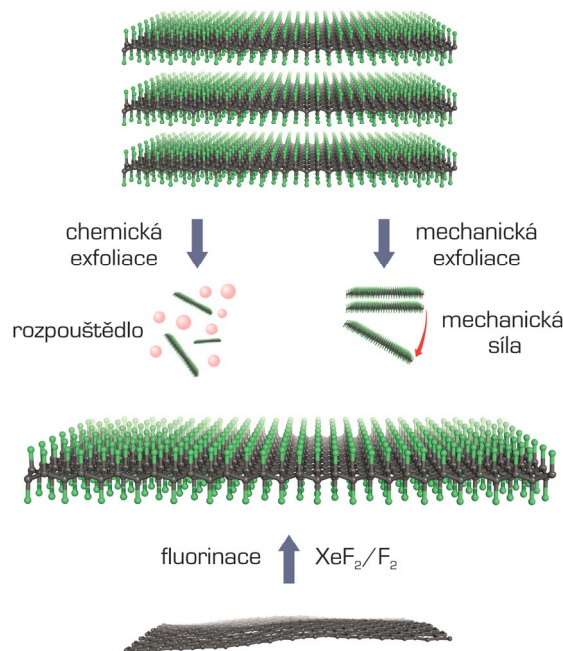


Obr. 1. Porovnání některých základních charakteristik fluorografenu (vlevo) a grafenu (vpravo)

pravuje třemi hlavními způsoby. Zajímavé je, že jednotlivé stěžejní metody byly publikovány téměř ve stejnou dobu v roce 2010. Prvním přístupem, který zde zmíníme, je reakce grafenu s XeF₂ nebo F₂, kdy je pomocí různých experimentálních podmínek možné připravit jak fluorografen, tak také částečně fluorovaný grafen^{16,22–24}. Jelikož je grafen v atmosféře F₂ za pokojové teploty stabilní, je nutné jej vystavit buď vyšším teplotám, nebo reakci s atomárním fluorem, který se produkuje rozkladem XeF₂ studenou plazmou. Reakce s XeF₂ skýtá navíc výhodu v relativně jednoduché a nenáročné experimentální instrumentaci, neboť se provádí i při běžné laboratorní teplotě. Publikované fluorační postupy se liší v řadě nastavení, např. způsobu přípravy grafenu pro následnou fluoraci, uchycení grafenu v komoře či době vystavení fluoračnímu médiu, které ovlivňují poměr F : C v konečných produktech¹⁶. Struktura některých čerstvě připravených částečně fluorovaných grafenů není stabilní, neboť byla pozorována samovolná defluorizace a pomalý pokles obsahu fluoru, než bylo dosaženo stabilní stechiometrie²⁵. Nevýhodou zmínovaných postupů jsou vysoké ekonomické nároky, které jsou potřebné pro přípravu velkých objemů ve vysoké kvalitě.

Další skupina syntetických přístupů k fluorografenu zahrnuje exfoliaci fluorografitu. Pod pojmem exfoliace se rozumí proces, kdy dochází k odlupování pokud možno jednotlivých monovrstev z mateřského vrstevnatého materiálu, a to buď mechanickou²⁶, anebo chemickou cestou¹⁷. I když je výsledkem většinou produkt s vysokou kvalitou, mechanická fyzikální cesta není vzhledem k náročnosti celého procesu a nízkým výtěžkům příliš vhodná pro masovou produkci. Chemická exfoliace v kapalně fázi

s různými rozpouštědly, jako jsou sulfolan, dimethylformamid, tetrahydrofuran nebo *N*-methyl-2-pyrrolidon, se tak jeví jako schůdná cesta pro přípravu většího množství



Obr. 2. Schéma možných metod přípravy fluorografenu (ve středu) z fluorografitu (nahore) a grafenu (dole)

koloidů fluorografenu^{17,27,28}. Jak ale ukázala nedávná studie, dipolární rozpouštědla mohou přímo způsobovat změny ve struktuře fluorografenu²⁹, což je třeba vzít v úvahu při přípravě stabilních koloidů fluorografenu. Fluorografen lze také exfoliovat v dalších běžných organických rozpouštědlech (např. acetonu, ethanolu či *n*-oktanu), avšak stabilita získaných koloidů je nízká²⁸. Známé jsou také příklady exfoliace v iontových kapalinách³⁰, nicméně odstranění reziduálních zbytků iontových kapalin je problematické.

Poslední z běžných metod využívaných k přípravě fluorografenu je fluorace grafen oxidu (GO) za pomoci HF nebo F₂ (cit.³¹). Nevýhodou tohoto přístupu je, stejně jako u samotného prekursoru GO, nepříliš dobře charakterizovaná struktura vzniklého produktu, kdy mluvíme spíše o vysoce fluorovaném grafen oxidu. Nicméně nedávno se pomocí tohoto prekursoru podařilo připravit fluorografan³² i fluorografen s dobře definovaným složením³³. Společným rysem exfoliačních technik jsou pak velikosti získaných fluorografenových vloček, které se většinou pohybují v rozměrech od 200 nm do 2 μm.

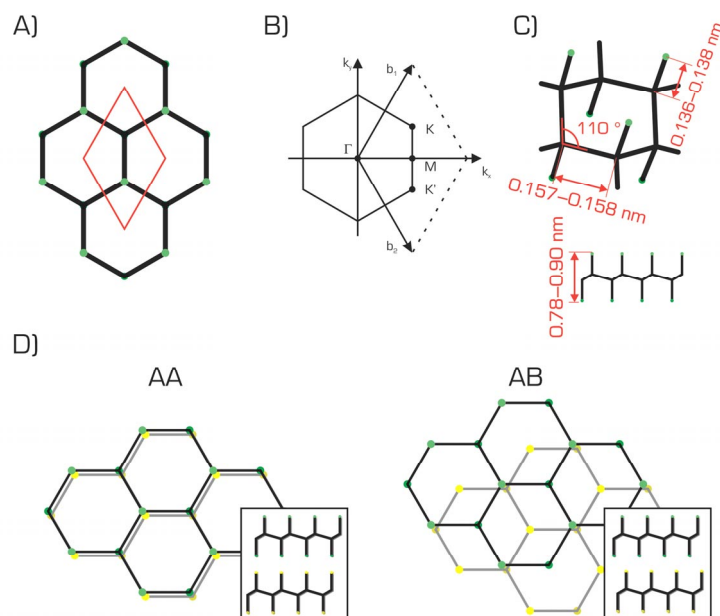
3. Vlastnosti fluorografenu

V dalším textu se budeme věnovat vlastnostem příslušejícím stechiometrickému fluorografenu (C₁F₁)_n, pokud nebude výslovně uvedeno jinak.

3.1. Strukturální vlastnosti

V porovnání s chemickou strukturou grafenu dochází u fluorografenu ke ztrátě aromaticity způsobenou změnou hybridizace uhlíkového atomu z sp² na sp³. Přesto si tento derivát zachovává řadu zajímavých optických, elektronických a jiných vlastností. Z původně plochého grafenu s nulovým zakázaným pásem a delokalizovanými oblaky elektronů nad a pod rovinou vzniká lokálně zprohýbaný izolant bez volných elektronů. Nedávné kvantově chemické výpočty explicitně zahrnující elektron-elektronové korelace z prvních principů (na úrovni GW@HSE06) udávají hodnotu zakázaného pásu až 8,3 eV (cit.³⁴).

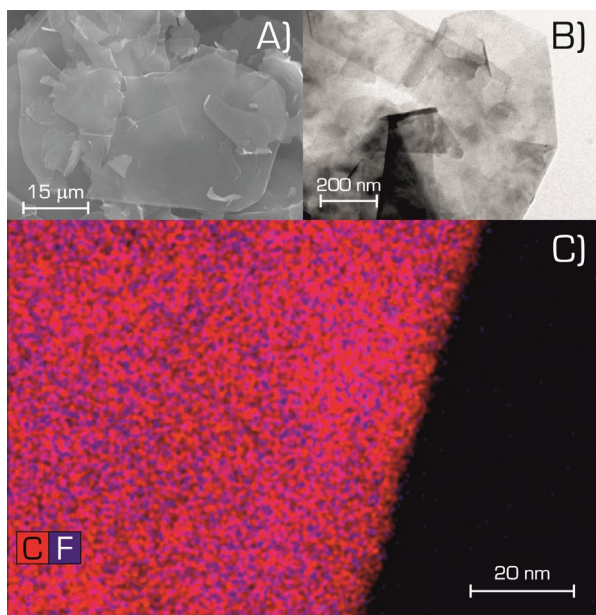
Struktura fluorografenu může být také odvozena, analogicky jako u grafenu, od 3D krystalu fluorografitu (CF)_n, kdy v jeho nejstabilnější předpovězené formě pro monokrystal jsou jednotlivé vrstvy – v židličkové konformaci a vzájemném AB uspořádání. Polovina atomů uhlíku v jedné vrstvě tedy leží nad středy hexagonálních kruhů druhé vrstvy (obr. 3), přičemž jednotlivé vrstvy k sobě poutají slabé ne vazebné interakce. Pomocí experimentálních technik jako rentgenová difrakční analýza (XRD) nebo nukleární magnetická rezonance (NMR) byly navrženy další struktury vzájemného uspořádání. První teoretické výpočty naznačily, že jednotlivé formy se mezi sebou energeticky liší jen velmi málo a že efekt způsobený jednotlivými motivy vrstvení není příliš významný³⁵. To bylo následně potvrzeno i za použití mnohem náročnější výpočetní metody RPA (z angl. random



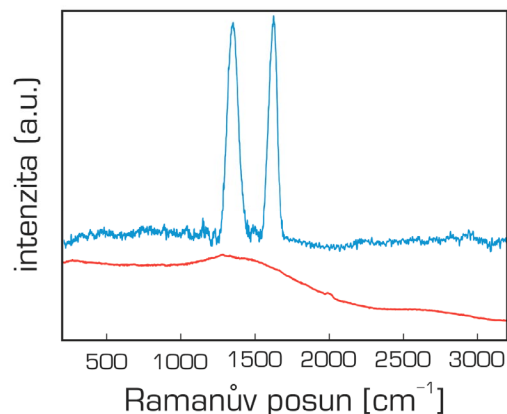
Obr. 3. A) Schematický obrázek hexagonální mřížky fluorografenu (atomy fluoru jsou označeny zelenou barvou, uhlíkové atomy a vazby mezi nimi černou) s vyznačenou elementární buňkou (červeně), B) první Brillouinova zóna reciproké mřížky s vyznačenými vysoce symetrickými Γ , M a K body, C) základní geometrické parametry fluorografenu, D) AA a AB motivy vrstvení fluorografenů

phase approximation), která zahrnuje nelokální elektronovou korelaci z prvních principů. Řádné zahrnutí nelokálních elektronových korelačních efektů je v tomto případě nutné, abychom dokázali korektně popsat van der Waalsovy (vdW) interakce. Ty jsou dominantně působící silou mezi jednotlivými vrstvami fluorografenu, které se mezi sebou vážou energií $0,19 \text{ J m}^{-2}$ (cit.³⁶).

Z dat elektronové difrakční analýzy, mikroskopie atomárních sil (AFM), skenovací elektronové (SEM) a transmisní elektronové (TEM) mikroskopie (obr. 4), rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) a Ramanovy spektroskopie (která však může poskytnout informace jen o částečně fluorovaných systémech, jelikož fluorografen je Ramanovsky neaktivní materiál pro běžně používané lasery (obr. 5)) byly získány další poznatky ohledně struktury, vaznosti a složení fluorografenu. V porovnání s elementární buňkou grafenu dochází u fluorografenu ke zvětšení mřížkové konstanty v rovině uhlíkové sítě o 1 % (z 246 pm na 248 pm). To je způsobeno změnou hybridizace atomu uhlíku doprovázenou prodloužením vazby C–C (jejíž délka činí 142 pm v grafenu a 158 pm ve fluorografenu) a lokálním zvrásněním struktury. Tloušťka jedné vrstvy fluorografenu z AFM měření se pohybuje v rozmezí 780–900 pm (cit.^{17,37}). Experimentálně byla stanovena také mřížková konstanta c fluorografitu, která činí 582–620 pm (cit.^{23,38}) a která závisí na poměru F : C ve struktuře³⁹. Teoreticky vypočtená mřížková konstanta c se pohybuje v rozmezí 566–579 pm (cit.^{36,40,41}). Pokud k mřížkové konstantě připočteme van der Waalsův poloměr atomu fluoru (~150 pm), můžeme porovnávat tloušťku fluorografenu s naměřenými hodnotami AFM (další



Obr. 4. SEM (A) a TEM (B) snímek fluorografenu, C) mapování prvkového složení fluorografenu (uhlík znázorněn červenou a fluor modrou barvou)



Obr. 5. Porovnání Ramanových spekter fluorovaného grafenu C_1F_x ($x \sim 1,1$) (červeně) a grafenových teček (modře) zaznamenaných s excitační vlnovou délkou laseru 633 nm

geometrické charakteristiky fluorografenu jsou shrnuty na obr. 3). Z AFM měření byl také získán Youngův modul pružnosti s hodnotou $100 \pm 30 \text{ N m}^{-1}$ (0,3 TPa), což odpovídá přibližně třetině pevnosti grafenu¹⁶. Nicméně teoreticky předpovězená hodnota 226 N m^{-1} je o polovinu větší⁴². Tato neshoda může pocházet z přítomnosti defektů ve struktuře zkoumaného vzorku. Další teoretická práce pak naznačila, že na rozdíl od grafenu zůstává struktura fluorografenu výrazně nezprohýbaná, a to i při vysokých teplotách⁴³.

Co se týče vazebných poměrů mezi uhlíkem a fluorem, převažuje motiv jednoduché C–F vazby (s četností ~86 % ze všech vazebných motivů vyskytujících se ve fluorografenu), které je na základě spektroskopických dat připisován tzv. semi-iontový charakter (tj. někde na pomezí kovalentní a iontové vazby)^{34,44}. Síla vazby se může měnit s koncentrací fluoru a uspořádáním celé struktury⁴⁵ a výpočetní chemie pomohla detailněji porozumět tomuto chování. Bylo zjištěno, že disociační energie vazby C–F v systémech s malou koncentrací fluoru se pohybuje okolo 209 kJ mol^{-1} , kdežto u plně fluorované struktury dosahuje i více než dvojnásobku (až 469 kJ mol^{-1})²¹, což odpovídá energiím C–F vazeb v běžných organických sloučeninách⁴⁶. Další minoritně zastoupené vazebné motivy jako CF_2 nebo CF_3 , kdy jsou jednotlivé uhlíky vázány se dvěma či třemi atomy fluoru, mohou být nalezeny primárně na defektech a na volných hranách²². Tyto motivy jsou také zodpovědné za nestechiometrii a vyšší poměr fluoru (F : C > 1) ve struktuře fluorografenu.

3.2. Elektronické vlastnosti

Fluorografen je považován za izolant se širokým zakázaným pásem nejenom proto, že voltampérová charakte-

Tabulka I

Shrnutí vypočtených hodnot pro šířku zakázaného pásu E_g s použitím rozdílných metod

Použitá metoda	E_g [eV]	Lit.
LDA	3,0–3,5	40, 51
GGA	3,0–4,2	26, 52
GGA(PBE)	3,1	50
Hybridní DFT (HSE06)	5,1	50
GW ₀ , G ₀ W ₀	7,3–7,5	42,48
GW@HSE06	8,3	34

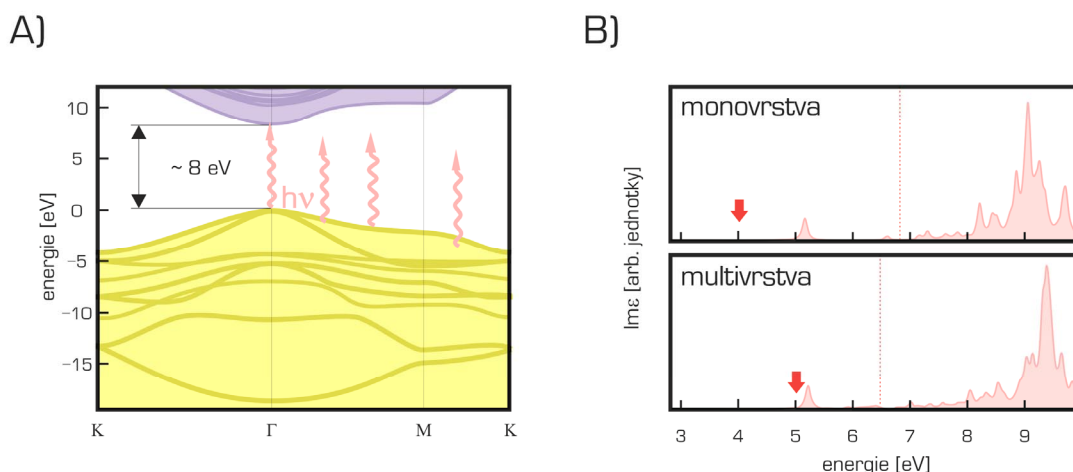
ristika u stechiometrického fluorografenu je silně nelineární s rezistivitou větší než 1 GΩ, ale je navíc téměř nezávislá na napětí na hradle. Šířka zakázaného pásu fluorografenu se odhaduje zejména z optických spekter¹⁶ či měření NEXAFS (z angl. near edge X-ray absorption fine structure)²⁴ a předpokládá se, že je vyšší než 3,0 eV, resp. 3,8 eV (viz následující část o optických vlastnostech fluorografenu). Navíc bylo prokázáno, že fluorace grafenu způsobuje nárůst hodnoty zakázaného pásu už při nízkých poměrech F : C ve struktuře²². Přímá dI/dV měření na parciálně fluorovaném grafenu CF_{0,25} ukázala na zakázaný pás⁴⁷ o šířce 2,9 eV.

Kvůli nejasnostem, které se týkají elektronové struktury fluorografenu, je tato oblast intenzivně studována teoreticky. Obecně se výpočetní metody shodují ve tvaru pásové struktury a ukazují, že fluorografen má nejužší vzdálenost mezi vodivostním a valenčním pásem v Γ bodě (obr. 6). V odhadech šířky zakázaného pásu se však metody diametrálně odlišují (tab. I). Minimální hodnota zakázaného pásu pro fluorografen (3,0 eV)²⁶ byla získána při

použití metody funkcionálu hustoty (DFT) s aproximací lokální hustoty (LDA) nebo se standardní zobecněnou gradientovou aproximací (GGA), přičemž byly prozkoumány i jiné konformace, které ve výsledku vykazovaly jen malé rozdíly od nejstabilnějšího uspořádání⁴⁸. Je známo, že LDA i GGA funkcionály tuto hodnotu systematicky podceňují⁴¹, proto je jejich na první pohled dobrá shoda s experimentálními hodnotami pouze náhodná. Na druhou stranu Hartreeova-Fockova (HF) metoda zase danou hodnotu přeceňuje⁴⁹. Zde se proto nabízí příležitost využít tzv. hybridních funkcionálů, které mají výměnný funkcionál konstruovaný jako směs HF a DFT výměny. Tyto hybridní funkcionály často dobře popisují šířky zakázaných pásů jak u pevných látek, tak i u některých uhlíkových materiálů. V případě fluorografenu hybridní funkcionál HSE06 predikuje hodnotu zakázaného pásu 5,1 eV (cit.⁵⁰). Při použití ještě náročnější vícečásticové GW aproximace byla odhadnuta šířka zakázaného pásu 8,3 eV (cit.⁵⁰). Nicméně takto vypočtené hodnoty z GW elektronické struktury fluorografenu není možné přímo srovnávat s experimentálně pozorovanými přechody z optických spekter, které navíc zahrnují tvorbu excitonu. Tento zásadní rozdíl mezi velmi přesnými výpočty a experimenty si jistě zaslouží detailní rozbor.

3.3. Optické vlastnosti

Fluorografen je takřka transparentní pro viditelné spektrum světla a začíná lehce absorbovat až v modré oblasti spektra. Šířka optického zakázaného pásu u fluorografenu byla stanovena z fotoluminiscenčních měření disperze fluorografenu v acetonu. Byly pozorovány dva zřetelné emisní píky při 3,8 a 3,65 eV, které jen potvrzovaly, že fluorografen je materiál s širokým optickým zakázaným pásem²⁴. První pik při 3,8 eV měl stejnou ener-



Obr. 6. A) Vypočtená elektronická struktura fluorografenu na úrovni GW@PBE s vyznačenou šířkou zakázaného pásu, B) optická spektra monovrstvy a multivrstevnatého fluorografenu získaná pomocí BSE+G₀W₀@PBE, experimentální hodnoty pro optické zakázané pásy jsou znázorněny šipkami

gii, jaká byla již pozorována rentgenovou absorpční spektroskopii (NEXAFS), a proto byl tento pik přiřazen zářivé rekombinaci volných elektronů s volnými dírami. Druhý pik s nižší energií o 156 meV odpovídal fononem asistované rekombinaci, na které se podílí vibrační mód vazby C–F. Tyto výsledky jsou navíc konzistentní s infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací, která pozoruje C–F vibraci při 1211 cm^{-1} (což v harmonické aproximaci odpovídá energii 150 meV)⁵³. V případě menšího stupně fluorace se ve spektru objevil ještě jeden pik při 2,88 eV doprovázený pikem, který měl o 157 meV menší energii.

Teoretické výpočty absorpčních a emisních vlastností materiálů patří k náročným úlohám teoretické chemie. Pro jejich kvalitní popis je nezbytné zahrnout řádně nejen elektron-elektronové korelace, ale také korelace elektron-díra, což dovolují výpočty vycházející s Betheho-Salpeterovy rovnice (BSE). Kvalitu výpočtů ovlivňuje také řada parametrů, které nastavují výpočty, např. hustotou vzorkování k-prostoru, energetickým omezením použitých rovinných vln a použitou elektronovou hustotou⁴¹. Optická spektra grafitu fluoridu, vrstevnatého materiálu sestávajícího z vrstev fluorografenu, jež jsou vzájemně poutány slabými nekovalentními interakcemi, zejména disperzními silami³⁶, pak ukazují, že významná absorpce elektromagnetického záření nastává při $\sim 5\text{ eV}$ (cit.³⁸). Velmi přesné teoretické výpočty na úrovni $G_0W_0@PBE$ ukazují, že v uvedené oblasti se nachází významný excitonový pik grafitu fluoridu, a jsou tedy ve výborném souladu s experimentem⁴¹. Výpočty naznačují, že pozice excitonového piku se jen málo mění s počtem vrstev v materiálu, a to z hodnoty 5,14 eV pro jedinou vrstvu na 5,20 eV v případě mnohvrstevnatého systému⁴¹ (obr. 6). Naopak, jak již bylo zmíněno výše, experimentální měření na fluorografenu ukazují významnou změnu, tj. posun prvního absorpčního piku z $\sim 5\text{ eV}$ u grafitu fluoridu na $\sim 3\text{ eV}$ u fluorografenu. Vzhledem k tomu, že grafit fluorid je materiál vázaný slabými nekovalentními silami, nelze hledat oporu pro takto významný posun např. v elektrostatické či polarizační interakci mezi vrstvami. Možné vysvětlení může nabízet přítomnost defektů ve struktuře fluorografenu, ale jejich úloha se zdá být nevýznamná⁵⁴. Zmíněná neshoda šířky optického i elektronického zakázaného pásu fluorografenu predikovaného teoreticky a změřeného experimentálně tak stále zůstává hádankou.

4. Reaktivita fluorografenu

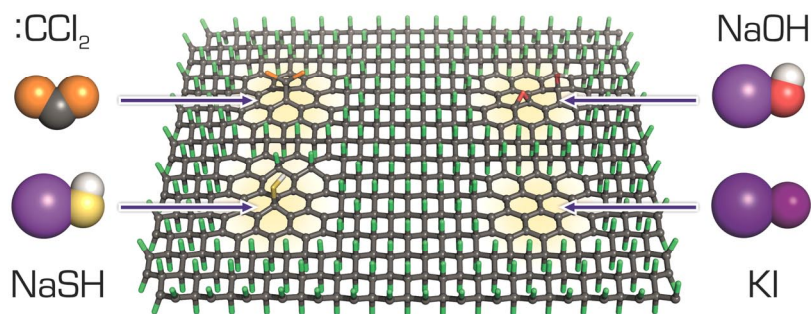
Přestože byl fluorografen považován za inertní, a tedy chemicky nudný materiál, je dnes studium reaktivity fluorografenu dynamicky se rozvíjející oblastí. Fluorografen již od svého počátku byl označen za dvourozměrný analog poly(tetrafluoroethylenu), známého spíše pod komerčním názvem teflon®, což je registrovaná obchodní značka firmy DuPont. Ten se často používá jako inertní a vysoce teplotně stabilní materiál v kuchyňském náčiní či laboratorických místo chemického skla. Podobně jako teflon se také fluorografen začíná rozkládat až při teplotách přesahujících

300 °C (cit.¹⁶) a následně se nad 500 °C mění na těkavé sloučeniny s malou molekulovou hmotností např. C_2F_4 (cit.⁵⁵). To vše podporuje domněnku, že i chemické chování fluorografenu by mělo kopírovat chování teflonu.

Prvním náznakem, že situace může být odlišná, byla reakce fluorografenu s KI, kdy při teplotě 150 °C vznikl grafen¹⁷. Během reakce byl spektroskopicky identifikován jako meziproduct grafen jodid, tj. sloučenina s vazbami C–I. Předpokládá se, že během reakce dochází k postupné substituci atomů fluoru za jód. Teoretické výpočty ukázaly, že vazba C–I, a tedy i jodový analog fluorografenu – jodografen, je nestabilní a za normálních podmínek se samovolně rozpadá zpět na grafen za současného uvolnění molekul I_2 . Toto chování není překvapivé, neboť pokud proběhne navázání objemných atomů jódu na sp^3 uhlíkový skelet tvořený kondenzovanými cyklohexany, dojde k významnému překryvu orbitalů atomu jódu a oslabení vazby C–I. Dlužno podotknout, že analýza dalších podobných analogů ukázala, že snad pouze chlorografen by mohl existovat za nízkých teplot^{17,56}, popř. že lze připravit stabilní vybrané směsné halogeny grafenu. Některé směsné halogeny grafenu by pak mohly být zajímavé i z toho hlediska, že jejich odhadovaná šířka zakázaného pásu se pohybuje v oblasti hodnot pro běžné polovodiče ($\sim 1\text{--}1,5\text{ eV}$)⁵⁰.

I již zmíněná reakce grafenu s fluoračním činidlem XeF_2 , využívaná hojně při syntéze fluorografenu, je sama o sobě zajímavá a může také mnohé napovědět o chemii fluorografenu. Reakce s XeF_2 silně závisí na zvolených experimentálních podmínkách. Pokud se např. reakci s XeF_2 vystaví pouze jediná strana prekurzoru (např. ponecháním grafenu na měděné fólii), mohou vzniknout struktury, kdy je fluor přítomný jen na exponované straně grafenu (tzv. Januszovské struktury), navíc v přesně definovaném poměru C_4F (cit.²²). Při reakcích bez tohoto sterického omezení (např. pokud celý proces probíhá na vzorku umístěném na zlaté mřížce umožňující přístup XeF_2 z obou stran) dochází k postupné adici fluoru na všechny atomy uhlíku. Následné teoretické práce na úrovni DFT přišly s osvětlením molekulárního mechanismu procesu fluorace grafenu. Pokud reakce probíhá pouze na jedné straně grafenu, děje se tak preferenčně na *para* pozicích (1, 4) benzenových kruhů, což odpovídá právě experimentálně pozorovanému 25% pokrytí. Dále bylo vypořádáno, že navázáním atomu fluoru na jedné straně se sníží energetická bariéra pro navázání dalšího fluoru na *ortho* pozici (1, 2) na straně opačné. To vede při řadě následných adic k úplnému pokrytí povrchu grafenu⁵⁷.

Mnohem zajímavější je však řada prací, které nedávno ukázaly, že fluorografen reaguje s celou řadou činidel např. NaSH, NaOH, CCl_2 , $NaNH_2$ a N_2H_4 (obr. 7), a to již při pokojové teplotě. Tyto studie potvrzují, že fluorografen může být velmi vhodným prekurzorem pro syntézu řady grafenových derivátů. Výhodou fluorografenu je, že jde o strukturně dobře definovaný materiál, který je dostupný v dostatečném množství, neboť jeho mateřský materiál grafit fluorid se používá jako průmyslový lubrikant. Za zmínku stojí, že chemické modifikace fluorografitů byly předmětem výzkumu v 80. letech minulého století



Obr. 7. Schéma znázorňující reakční produkty reakcí fluorografenu s rozdílnými výchozími látkami

i v tehdejší ČSSR^{58,59}. V současné době se v ČR výzkum fluorografenu soustředí v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů v Olomouci a na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze.

Reaktivita fluorografenu a částečně fluorovaných grafenů byla nedávno studována teoreticky a byly prozkoumány různé mechanismy štěpení vazby C–F (cit.²¹). Bylo zjištěno, že energie pro homolytické i heterolytické štěpení je relativně velká (více než 418 kJ mol^{-1}), ale v případě homolytického štěpení vazby dojde k jejímu podstatnému snížení, pokud je atom fluoru obklopen aromatickými uhlíky (až na hodnotu okolo 209 kJ mol^{-1}). To může také částečně vysvětlovat experimentálně pozorovanou samovolnou defluorizaci u málo fluorovaných systémů. Výpočty naznačily, že fluorografen je překvapivě náchylný k S_N2 nukleofilnímu ataku, i když terciální fluory preferují S_N1 mechanismus⁴⁶. Experimentálně pak bylo prokázáno, že např. reakcí s hydroxidy dochází za běžných podmínek současně k substituci a eliminaci fluoru s tím, že eliminace převládá. Soutěž mezi substitucí a eliminací lze odůvodnit tím, že řada nukleofilů je zároveň i redukčními činidly a vedle substituce tak dochází k redukční eliminaci. Je třeba podotknout, že stále nebyly důsledně prozkoumány všechny možné reakční cesty fluorografenu a úloha jednotlivých reakčních partnerů a jsme tak stále ještě na začátku pochopení jeho reaktivity. Nicméně řada experimentů jednoznačně vyvrací představy o analogii mezi fluorografenem a teflonem®.

Nový derivát grafenu, thiofluorografen, byl připraven reakcí fluorografenu s NaSH (cit.¹⁹). Prvkové mapování ve vysoce rozlišené transmisní elektronové spektroskopii odhalilo, že atomy síry a fluoru jsou rovnoměrně rozprostřeny po celém povrchu nově vzniklého derivátu. Následně pomocí DFT výpočtů byl navržen vhodný strukturální model, kdy byly vzaty v úvahu možné vzájemné konfigurace –SH skupiny a atomu fluoru. Právě přítomnost atomů fluoru ve struktuře materiálu stabilizuje jinak spontánně se desorbující thiolové skupiny z grafenu, přičemž nejstabilnější relativní uspořádání –F a –SH skupin odpovídalo *ortho* (1, 2) konfiguraci, následováno *meta* (1, 3)

a *para* (1, 4) konfiguracemi se stejnou, resp. s opačnou relativní pozicí skupin. Odhadovaná šířka zakázaného pásu thiofluorografenu se pohybuje v rozmezí 1–2 eV, což je hodnota splňující požadavky pro potencionální využití v polovodičové elektrotechnice. Ukázalo se také, že vzniklý hydrofilní thiofluorografen lze využít jako vhodný impedimetrický senzor k detekci hybridizace DNA¹⁹.

Zajímavá chemie stojí také za reakcí fluorografenu s dichlorkarbenem, který se připravuje známou reakcí chloroformu s NaOH za přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu¹⁸. Pomocí energiové disperzní spektroskopie (EDS) byla zjištěna homogenní distribuce funkčních =CCl₂ skupin po celé ploše zkoumané vložky. Mechanismus reakce byl prozkoumán i na úrovni DFT. Modelově byla studována adice dichlorkarbenu na grafen, kde byla nalezena dvě minima: lokální minimum odpovídající fyzisorbovanému stavu a globální minimum chemisorbovaného stavu, přičemž oba stavy se mezi sebou energeticky liší jen o $31,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, ale jsou od sebe odděleny relativně velkou energetickou bariérou 133 kJ mol^{-1} . Jelikož dichlorkarben preferuje adici na nenasycené vazby, které se ve fluorografenu z podstaty nenachází, byla pozornost převážně věnována právě mechanismu cykloadice na fluorografen a také na částečně fluorovaný grafen. K funkcionalizaci fluorografenu dichlorkarbenem pravděpodobně dochází ve dvou krocích, kdy v prvním způsobuje fyzisorbovaný dichlorkarben defluorizaci prekursoru a desorbuje se z povrchu buď jako CCl₂F nebo CCl₂F₂ a následně se ve druhém kroku na nově vzniklé nenasycené vazby aduje další molekula dichlorkarbenu. Nelze ani vyloučit možnost, že v alkalickém prostředí nejprve dochází k eliminaci fluorů²¹ a na vznikající nenasycené vazby se dichlorkarben aduje.

Zdá se, že v oblasti chemie fluorografenu je velký potenciál pro přípravu nových grafenových derivátů, ale zůstává zde nezodpovězena řada otázek. Teoretické výpočty mohou poskytnout cenný nástroj pro analýzu chemických reakcí⁶⁰, avšak dlužno podotknout, že studium reakcí nanomateriálů představuje nelehký úkol pro teoretickou chemii a bude vyžadovat i další rozvoj neempirických

výpočetních metod⁶¹. Není vyloučeno, že v dohledné budoucnosti může studium reaktivity fluorografenu těžit z pokroku v oblasti reaktivní molekulové mechaniky (MM), využívající empirické potenciály umožňující zánik a tvorbu vazeb, např. ReaxFF⁶². Silná stránka tohoto přístupu spočívá v možnosti studia reaktivity systémů čítajících až několik tisíc atomů, což je neporovnatelně více ve srovnání s aparátém kvantové chemie, kde jsme většinou řádově limitováni na modely čítající desítky, nejvýše stovky atomů. První práce využívající reaktivní MM věnující se mechanickým a tepelným vlastnostem fluorografenu byla publikována teprve nedávno⁴³. Následující práce zabývající se termickým rozkladem fluorografenu⁶³ narazila na zatím nepřilíživě zvládnutou parametrizaci C–F vazeb fluorografenu (nutno podotknout, že problematika s ní související není detailně pochopena ani na úrovni kvantové chemie) a v důsledku toho neuspokojivě popisuje některá pozorování z dostupných experimentálních prací. Například při simulaci termického rozkladu fluorografenu nebyly pozorovány nízkomolekulární produkty popsané výše. Nicméně za předpokladu úspěšné reparametrizace se může z reaktivní molekulové mechaniky v budoucnu stát velmi silný nástroj schopný pomoci poodhalit a vysvětlit neobvyklé chemické chování fluorografenu.

5. Závěr

Grafen, jeho deriváty a další 2D struktury jsou mimořádné nanomateriály s velkým příslibem budoucího uplatnění v řadě technologií. Dosud však není dokonale zvládnuta např. cílená příprava grafenových derivátů s požadovanými vlastnostmi. Fluorografen, který do rodiny 2D materiálů vstoupil v roce 2010 jako nejtenčí známý izolant, je neobvykle chemicky zajímavý materiál. Reaguje za běžných podmínek s řadou chemických látek, např. NaSH, NaOH, CCl₂, NaNH₂ a N₂H₄, a lze tak připravit řadu grafenových derivátů. Mezi jinými např. thiofluorografen, který lze využít jako vhodný impedimetrický senzor hybridizace DNA. Společné úsilí experimentátorů a teoretiků pomáhá poodhalit pravidla reaktivity fluorografenu. Dosud získané poznatky dávají velký příslib pro to, abychom jednou chemii tohoto systému nejen pochopili, ale byli jsme schopni cíleně řídit přípravu grafenových derivátů. To by otevřelo nové horizonty nanomateriálového výzkumu a aplikacím nových 2D materiálů.

Děkujeme Kláře Čépe, Ondřeji Tomancovi, Kateřině Holé, Arianě Fargašové a Františku Karlickému za laskavé poskytnutí podkladů pro obrázky. Za finanční podporu patří dík projektu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy LO1305. Michal Otyepka také děkuje nadačnímu fondu Neuron pro podporu vědy.

LITERATURA

- Georgakilas V., Perman J. A., Tuček J., Zbořil R.: Chem. Rev. 115, 4744 (2015).
- Boehm H. P., Clauss A., Fischer G., Hofmann U.: Proc. Fifth Conf. Carbon 1962, 73.
- Peierls R.: Helv. Phys. Acta 7, 81 (1934).
- Landau L. D.: Phys. Z. Sowjetunion 11, 26 (1937).
- Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A.: Science 306, 666 (2004).
- Geim A. K., Novoselov K. S.: Nat. Mater. 6, 183 (2007).
- Schedin F., Geim a K., Morozov S. V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M. I., Novoselov K. S.: Nat. Mater. 6, 652 (2007).
- Shao Y., Wang J., Wu H., Liu J., Aksay I. A., Lin Y.: Electroanalysis 22, 1027 (2010).
- Traversi F., Raillon C., Benameur S. M., Liu K., Khlybov S., Tosun M., Krasnozhan D., Kis A., Radenovic A.: Nat. Nanotechnol. 8, 939 (2013).
- Koenig S. P., Wang L., Pellegrino J., Bunch J. S.: Nat. Nanotechnol. 7, 728 (2012).
- Schwierz F.: Nat. Nanotechnol. 5, 487 (2010).
- Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A. B., Chandra V., Kim N., Kemp K. C., Hobza P., Zboril R., Kim K. S.: Chem. Rev. 112, 6156 (2012).
- Criado A., Melchionna M., Marchesan S., Prato M.: Angew. Chem., Int. Ed. 54, 10734 (2015).
- Chen D., Feng H., Li J.: Chem. Rev. 112, 6027 (2012).
- Compton O. C., Nguyen S. T.: Small 6, 711 (2010).
- 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.: Small 6, 2877 (2010).
- Zbořil R., Karlický F., Bourlinos A. B., Steriotis T. a, Stubos A. K., Georgakilas V., Šafářová K., Jančík D., Trapalis C., Otyepka M.: Small 6, 2885 (2010).
- Lazar P., Chua C. K., Holá K., Zbořil R., Otyepka M., Pumera M.: Small 11, 3790 (2015).
- Urbanová V., Holá K., Bourlinos A. B., Čépe K., Ambrosi A., Loo A. H., Pumera M., Karlický F., Otyepka M., Zbořil R.: Adv. Mater. 27, 2305 (2015).
- Whitener K. E., Stine R., Robinson J. T., Sheehan P. E.: J. Phys. Chem. C 119, 10507 (2015).
- Dubecký M., Otyepková E., Lazar P., Karlický F., Petr M., Čépe K., Banáš P., Zbořil R., Otyepka M.: J. Phys. Chem. Lett. 6, 1430 (2015).
- Robinson J. T., Burgess J. S., Junkermeier C. E., Badesco S. C., Reinecke T. L., Perkins F. K., Zalalutdinov M. K., Baldwin J. W., Culbertson J. C., Sheehan P. E., Snow E. S.: Nano Lett. 10, 3001 (2010).
- Cheng S.-H., Zou K., Okino F., Gutierrez H. R., Gupta A., Shen N., Eklund P. C., Sofo J. O., Zhu J.: Phys. Rev. B 81, 205435 (2010).
- Jeon K. J., Lee Z., Pollak E., Moreschini L., Bostwick A., Park C. M., Mendelsberg R., Radmilovic V., Kosteckí R., Richardson T. J., Rotenberg E.: ACS Nano 5, 1042 (2011).

25. Stine R., Lee W. K., Whitener K. E., Robinson J. T., Sheehan P. E.: *Nano Lett.* *13*, 4311 (2013).
26. Withers F., Dubois M., Savchenko A. K.: *Phys. Rev. B* *82*, 073403 (2010).
27. Bourlinos A. B., Šafařová K., Šišková K., Zbořil R.: *Carbon* *50*, 1425 (2012).
28. Gong P., Wang Z., Wang J., Wang H., Li Z., Fan Z., Xu Y., Han X., Yang S.: *J. Mater. Chem.* *22*, 16950 (2012).
29. Wang X., Wang W., Liu Y., Ren M., Xiao H., Liu X.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* *16* (2016) DOI: 10.1039/c5cp06914a.
30. Chang H., Cheng J., Liu X., Gao J., Li M., Li J., Tao X., Ding F., Zheng Z.: *Chem. Eur. J.* *17*, 8896 (2011).
31. Wang X., Dai Y., Gao J., Huang J., Li B., Fan C., Yang J., Liu X.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* *5*, 8294 (2013).
32. Sofer Z., Šimek P., Mazánek V., Šembera F., Janoušek Z., Pumera M.: *Chem. Commun.* *51*, 5633 (2015).
33. Mazánek V., Jankovský O., Luxa J., Sedmidubský D., Janoušek Z., Šembera F., Mikulics M., Sofer Z.: *Nanoscale* *7*, 13646 (2015).
34. Karlický F., Otyepka M.: *J. Chem. Theory Comput.* *9*, 4155 (2013).
35. Han S. S., Yu T. H., Merinov B. V., van Duin A. C. T., Yazami R., Goddard W. A.: *Chem. Mater.* *22*, 2142 (2010).
36. Lazar P., Otyepková E., Karlický F., Čépe K., Otyepka M.: *Carbon* *94*, 804 (2015).
37. Pu L., Ma Y., Zhang W., Hu H., Zhou Y., Wang Q., Pei C.: *RSC Adv.* *3*, 3881 (2013).
38. Wang B., Sparks J. R., Gutierrez H. R., Okino F., Hao Q., Tang Y., Crespi V. H., Sofo J. O., Zhu J.: *Appl. Phys. Lett.* *97*, 141915 (2010).
39. Kita Y., Watanabe N., Fujii Y.: *J. Am. Chem. Soc.* *101*, 3832 (1979).
40. Charlier J.-C., Gonze X., Michenaud J.-P.: *Phys. Rev. B* *47*, 16162 (1993).
41. Karlický F., Otyepka M.: *Ann. Phys.* *526*, 408 (2014).
42. Leenaerts O., Peelaers H., Hernández-Nieves A. D., Partoens B., Peeters F. M.: *Phys. Rev. B* *82*, 195436 (2010).
43. Singh S. K., Srinivasan S. G., Neek-Amal M., Costamagna S., van Duin A. C. T., Peeters F. M.: *Phys. Rev. B* *87*, 104114 (2013).
44. Sato Y., Itoh K., Hagiwara R., Fukunaga T., Ito Y.: *Carbon* *42*, 3243 (2004).
45. Zhou S., Sherpa S. D., Hess D. W., Bongiorno A.: *J. Phys. Chem. C* *118*, 26402 (2014).
46. Sandford G.: *Tetrahedron* *59*, 437 (2003).
47. Kwon S., Ko J. H., Jeon K. J., Kim Y. H., Park J. Y.: *Nano Lett.* *12*, 6043 (2012).
48. Samarakoon D. K., Chen Z., Nicolas C., Wang X.-Q.: *Small* *7*, 965 (2011).
49. Karlický F., Kumara Ramanatha Datta K., Otyepka M., Zbořil R.: *ACS Nano* *7*, 6434 (2013).
50. Karlický F., Zbořil R., Otyepka M.: *J. Chem. Phys.* *137*, 034709 (2012).
51. Takagi Y., Kusakabe K.: *Phys. Rev. B* *65*, 121103 (2002).
52. Boukhvalov D. W., Katsnelson M. I.: *J. Phys.: Condens. Matter* *21*, 344205 (2009).
53. Wang Y., Lee W. C., Manga K. K., Ang P. K., Lu J., Liu Y. P., Lim C. T., Loh K. P.: *Adv. Mater.* *24*, 4285 (2012).
54. Yuan S., Rösner M., Schulz A., Wehling T. O., Katsnelson M. I.: *Phys. Rev. Lett.* *114*, 047403 (2015).
55. Chen G., Shi Z., Yu J., Wang Z., Xu J., Gao B., Hu X.: *Thermochim. Acta* *589*, 63 (2014).
56. Şahin H., Ciraci S.: *J. Phys. Chem. C* *116*, 24075 (2012).
57. Lee S. S., Jang S. W., Park K., Jang E. C., Kim J. Y., Neuhauser D., Lee S.: *J. Phys. Chem. C* *117*, 5407 (2013).
58. Klouda K., Peka I., Moltašová J., Hrabal L., Hejlek L., Dědek V., Pošta A.: CZ 239412 (1987).
59. Klouda K., Peka I., Pošta A., Dědek V.: CZ 237710 (1987).
60. Havlas Z., Zahradník R.: *Int. J. Quantum Chem.* *26*, 607 (1984).
61. Karlický F., Lazar P., Dubecký M., Otyepka M.: *J. Chem. Theory Comput.* *9*, 3670 (2013).
62. Van Duin A. C. T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard W. A.: *J. Phys. Chem. A* *105*, 9396 (2001).
63. Paupitz R., Autreto P. A. S., Legoas S. B., Srinivasan S. G., van Duin A. C. T., Galvão D. S.: *Nanotechnology* *24*, 035706 (2013).

M. Pykal, R. Zbořil, and M. Otyepka (*Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University Olomouc*): **Fluorographene – The Youngest Member of Graphene Family**

Discovery of two-dimensional (2D) materials caused a revolution in nanomaterial science. Nowadays the 2D materials constitute an integral part of material chemistry but they are still in the process of dramatic development. In 2010, fluorographene (graphene fluoride) extended the family of 2D materials and is now considered as the thinnest known insulator with a band gap as large as 8 eV. For a long time, fluorographene was considered as an unreactive 2D counterpart of teflon®. However, recent studies show that fluorographene can react with numerous reagents yielding interesting new graphene derivatives. Intensive experimental and theoretical effort is paid to a comprehension of properties and reactivity of this chemical structure. If we succeed in controlling the chemical behavior of this material, fluorographene may become a rising star of future material research.