

**Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta  
Katedra anorganické chemie**

**Charles University, Faculty of Science  
Department of Inorganic Chemistry**

Doktorský studijní program: Anorganická chemie  
Doctoral study program: Inorganic Chemistry

Autoreferát disertační práce  
Summary of the Doctoral thesis



Elektrochemická, fotoelektrochemická a spektroeletrochemická  
charakterizace nanomateriálů  
Electrochemical, photoelectrochemical and spectroelectrochemical  
characterization of nanomaterials

**Mgr. Barbora Pitňá Lásková**

Školitel/Supervisor: Prof. RNDr. Ladislav Kavan, DSc.

Školitel-konzultant/Supervisor-consultant:

RNDr. Markéta Zukalová, Ph. D.

Praha, 2017

## Abstrakt

Nanokrystalický  $\text{TiO}_2$  anatas s převládající plochou  $\{001\}$  byl studován elektrochemicky cyklickou voltametří inserce lithia a chronoamperometrií a porovnán s referenčním anatasem s dominantní plochou  $\{101\}$ . Voltametrické a chronoamperometrické difusní koeficienty a aktivační energie prokázaly, že anatasové nanokrystalové  $\{001\}$  mají oproti standardním anatasovým nanočásticím vyšší aktivitu vůči inserci  $\text{Li}^+$ . Pro anatasové nanodestičky  $\{001\}$  byl poté zjištěn negativnější potenciál rovných pásů, vyšší chemická kapacita a delší doba života elektronů oproti anatasovým nanočásticím  $\{101\}$ . Ramanovou spektroskopií a in situ Ramanovou spektroelektrochemií byla studována inserce  $\text{Li}^+$  do  $\text{TiO}_2$  anatasových nanočástic. Byly připraveny a studovány čtyři izotopologické kombinace,  $^{6/7}\text{Li}_x\text{Ti}^{16/18}\text{O}_2$  (kde  $x$  je inserční koeficient). Kombinace experimentálních a teoretických Ramanových frekvencí s odpovídajícími izotopickými posuny představuje nový přístup k řešení otevřených otázek inserce lithia do  $\text{TiO}_2$  (anatasu). Cyklické voltamogramy inserce lithia do  $\text{TiO}_2$  (B) a anatasu poskytly informaci o podílu kapacitního příspěvku k celkovému náboji uloženého lithia. Bylo zjištěno 30%ní navýšení kapacitního příspěvku (normalizovaného na celkový uložený náboj) v  $\text{TiO}_2$  (B) oproti kapacitnímu příspěvku v anatasu. Usnadněnou inserci  $\text{Li}^+$  do  $\text{TiO}_2$  (B) lze vysvětlit odlišným mechanismem ukládání  $\text{Li}^+$  do  $\text{TiO}_2$  (B), které je pseudokapacitní. Cyklickou voltametří byla studována inserce sodíku do nanokrystalického spinelu,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (nanoLTS). Během dlouhodobého cyklování byly pozorovány změny v cyklickém voltamogramu nanoLTS. Ramanova spektra nanoLTS po inserci Na ukázala, že dochází ke zformování kosočtverečné fáze  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$  v nanoLTS. Vznik této fáze je zdůvodňován indukovanou redistribucí  $\text{Li}^+$  iontů do stopových anatasových nečistot.

## 1. Úvod

Tento autoreferát stejně jako dizertační práce jsou založeny na člancích uvedených v seznamu na konci tohoto textu jako Appendixy 1-7.<sup>1-7</sup> Tyto publikace jsou nedílnou součástí disertační práce, která je rozšířeným shrnutím těchto článků. Výzkum je zaměřen na studium nanomateriálů atraktivních pro aplikace v lithiových bateriích a barvivem sensitizovaných solárních člancích. Téma navazuje na předchozí výzkum skupiny Prof. Kavana (Oddělení elektrochemických materiálů, Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR) v oblasti nanomateriálů, především  $\text{TiO}_2$  anatasu a  $\text{TiO}_2$  (B).<sup>8,9</sup>

Oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) je důležitý, levný, chemicky stabilní, netoxický oxid s širokým využitím: bílý pigment v barvách, v kosmetickém průmyslu jako ultrafialový absorbér, v antireflexních nátěrech, v samočisticích površích atd.<sup>10</sup>  $\text{TiO}_2$  je také intenzivně studován jako fotoanoda ve fotoelektrochemických solárních člancích, zejména v barvivem sensitizovaných solárních člancích (DSSCs).<sup>11</sup> Další významnou vlastností oxidu titaničitého je jeho schopnost ukládat  $\text{Li}^+$ , což z něj dělá kandidáta pro anody sekundárních lithiových baterií.<sup>12</sup>

Dalším materiálem atraktivním pro použití v lithiových bateriích je spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .<sup>13</sup> Díky své schopnosti ukládat

nejen  $\text{Li}^+$ , ale i  $\text{Na}^+$  ionty, je tento materiál zajímavý i pro využití v sodíkových bateriích.<sup>14</sup>

## 2. Cíle práce

Prvním cílem práce bylo porovnání inserce lithia a vlastností nanokrystalů anatasu s odlišnou dominantní plochou ( $\{001\}$  nebo  $\{101\}$ ) elektrochemickými a fotoelektrochemickými metodami: cyklickou voltametrií, chronoamperometrií, UV-Vis spektroelektrochemií a elektrochemickou impedanční spektroskopií.

Druhým cílem práce bylo objasnění dříve pozorovaných rozdílů v elektrochemickém chování  $\text{TiO}_2$  anatasu a  $\text{TiO}_2$  (B) pomocí detailního studia mechanismů nabíjení obou materiálů insercí  $\text{Li}^+$ .

Práce se dále zaměřuje na podrobné prošetření strukturních změn v polymorfech  $\text{TiO}_2$  během inserce lithia. Tyto změny jsou studovány in situ Ramanovou spektroskopií využívající též izotopicky značené sloučeniny. Motivací pro studii metodou Ramanovy spektroskopie bylo především přiřazení Ramanových pásů kosočtverečné struktury  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ , pozorované během inserce lithia do tetragonální anatasové struktury.

Ramanova spektroskopie je dále využita ke sledování strukturních změn v oxidu lithno-titaničitém spinelové

struktury ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) po inserci sodíku. Cílem bylo vysvětlit změny pozorované v  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  materiálu během cyklování  $\text{Na}^+$  inserce/extrakce.

#### 4. Výsledky a diskuse

Byly analyzovány cyklické voltammogramy a chronoamperometrická data inserce lithia do fázově čistých nanodestiček anatasu {001} a porovnány s inserčními vlastnostmi nanočástic anatasu {101}.<sup>1</sup> Cyklická voltametrie odhalila vyšší nábojovou kapacitu a vyšší difúzní koeficient  $\text{Li}^+$  u anatasu {001}. Druhou nezávislou metodou, chronoamperometrií, byla potvrzena vyšší hodnota difúzního koeficientu lithia v případě nanokrystalů anatasu {001} v porovnání s nanočásticemi anatasu {101}.<sup>1</sup> Na základě chronoamperometrických dat byla zjištěna nižší aktivační energie inserce  $\text{Li}^+$  pro anatas {001} než pro {101}. Tyto výsledky poukazují na snadnější inserci lithia do anatasových nanodestiček s převládající plochou {001} než do běžných anatasových nanokrystalů {101}. Vyšší aktivitu plochy {001} k inserci lithia lze vysvětlit snazší difúzí  $\text{Li}^+$  ve směru paralelním s osou *c*.

Metodou numerického rozkladu cyklických voltamogramů byla analyzována inserce  $\text{Li}^+$  do fázově čistého

anatasu a  $\text{TiO}_2$  (B).<sup>2</sup> Pro oba materiály byl určen procentuální příspěvek kapacitních procesů k celkové proudové odezvě. Relativní příspěvek kapacitních proudů k celkovému proudu byl o 30% vyšší u  $\text{TiO}_2$  (B) než u anatasu, ačkoliv  $\text{TiO}_2$  (B) měl třikrát menší plochu povrchu než anatas. Tento rozdíl je přisuzován pseudokapacitnímu ukládání  $\text{Li}^+$  v otevřených kanálech krystalové struktury  $\text{TiO}_2$  (B) a je důvodem vyšší elektrochemické aktivity  $\text{TiO}_2$  (B) v porovnání s anatasem.

Ramanovou spektroskopií a in situ Ramanovou spektroelektrochemií byla studována inserce lithia do  $\text{TiO}_2$  anatasových nanočástic. Byly připraveny a studovány čtyři izotopologické kombinace,  $^{6/7}\text{Li}_x\text{Ti}^{16/18}\text{O}_2$  (kde x je inserční koeficient). Izotopické posuny v Ramanském spektru čistého kosočtverečného  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  nám umožnily přiřazení 20 pozorovaných vibračních módů.<sup>3</sup> Tato data pomáhají korigovat předchozí nekonzistentní přiřazení Ramanských pásů kosočtverečného oxidu lithno-titaničitého odpovídajícím vibracím.<sup>15, 16</sup>

Kontaminace rutilu a  $\text{TiO}_2$  (B) anatasovou fází během syntézy není neobvyklá. Nejintenzivnější pík anatasu v rentgenovém difraktogramu je u  $25^\circ$  (2 Theta) a překrývá se s  $\text{TiO}_2$  (B) píkem. Obdobný překryv s anatasovým píkem

Lze pozorovat i u Ramanských spekter  $\text{TiO}_2$  (B) a rutilu. Z tohoto důvodu jsme in situ Ramanovou spektroeletrochemií studovali inserci lithia do dvou materiálů  $\text{TiO}_2$  (B) a jednoho vzorku rutilu.<sup>4</sup> Spektrum typické pro kosočtverečný oxid lithno-titaničitý  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  se objevilo v průběhu inserce  $\text{Li}^+$  do jednoho studovaného vzorku  $\text{TiO}_2$  (B) a rutilu. Přítomnost Ramanských pásů kosočtverečného oxidu lithno-titaničitého ve spektroeletrochemických datech byla přisouzena stopovým anatasovým nečistotám, které jsou těžko detekovatelné rentgenovou difrakcí, Ramanovou spektroskopií a cyklickou voltametrií.

Cyklickou voltametrií byla dále studována inserce sodíku do nanokrystalického  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (nanoLTS).<sup>5</sup> Byly pozorovány změny ve voltamogramech nanoLTS při dlouhodobém cyklování. Detailní Ramanská analýza nanoLTS s inserovaným sodíkem odhalila přítomnost Ramanských signálů kosočtverečného oxidu lithno-titaničitého typických pro inserci lithia do anatasu, který byl posléze v nanoLTS materiálu potvrzen. Inserce sodíku do nanoLTS je, dle této interpretace, spojena s částečnou redistribucí lithia do minoritních anatasových nečistot.

Byly studovány také rozdíly v potenciálu rovných pásů a elektronová energetika nanokrystalického anatasu

s preferenční orientací ploch {001} a {101}. UV-Vis spektroelektrochemií byl pro nanokrystalický anatas {001} pozorován negativnější potenciál rovných pásů než pro anatas {101}.<sup>6</sup> Tato data podporují dříve publikované výsledky na makroskopických krystalech.<sup>8</sup> Na DSSCs majících jako fotoanodu buď nanodestičky anatasu {001} nebo nanokrystalu anatasu {101} byla aplikována elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS).<sup>7</sup> EIS měření odhalila vyšší chemickou kapacitu pro anatas {001} než pro anatas {101}. Tato větší chemická kapacita vede k většímu odporu transportu elektronů v materiálu a k nižšímu difúznímu koeficientu elektronů. Na druhou stranu způsobuje delší dobu života elektronů v anatasových nanokrystalech v porovnání se standardními anatasovými nanočásticemi.

## 5. Závěry

Analýza cyklických voltamogramů a chronoamperometrických dat inserce lithia do anatasových nanodestiček {001} a anatasových nanočástic {101} odhalila usnadněný transport  $\text{Li}^+$  uvnitř nanokrystalů anatasu {001}.

Metodou numerického rozkladu cyklických voltamogramů byl nalezen o 30% vyšší příspěvek kapacitních proudů k celkovému proudu pro  $\text{TiO}_2$  (B) než pro anatas.



Tento rozdíl je připisován pseudokapacitnímu ukládání  $\text{Li}^+$  ve struktuře  $\text{TiO}_2$  (B).

Všech 20 pozorovaných vibračních módů kosočtverečného oxidu-lihno titaničitého bylo přirezeno in situ Ramanovou spektroeлектроchemií využívající izotopicky značené sloučeniny. Tyto výsledky pomáhají objasnit předchozí nesrovnalosti v přiřazení spekter.

Ramanova spektroeлектроchemie se ukázala také jako užitečný nástroj k detekci stopových anatasových nečistot v  $\text{TiO}_2$  rutilu,  $\text{TiO}_2$  (B) a  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

UV-Vis spektroeлектроchemie  $\text{TiO}_2$  filmů a elektrochemická impedanční spektroskopie ukázaly na negativnější potenciál rovných pásů, větší chemickou kapacitu a delší dobu života elektronů u anatasových nanodestiček {001} než u anatasových nanočástic {101}.

## Abstract

The nanocrystalline TiO<sub>2</sub> anatase with a predominant {001} facet was studied electrochemically by cyclic voltammetry of Li<sup>+</sup> insertion and by chronoamperometry and compared with anatase materials with dominating {101} facet. Both voltammetric and chronoamperometric diffusion coefficients and activation energies proved higher activity of anatase {001} nanosheets toward Li<sup>+</sup> insertion than that of the usual anatase nanoparticles exposing the {101} facet. The anatase {001} nanoplatelets exhibited more negative flatband potential, higher chemical capacitance and longer electron lifetime than anatase {101} nanoparticles. The Li<sup>+</sup> insertion into TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles was studied by Raman spectroscopy and by in situ Raman spectroelectrochemistry. Four combinations of isotopologues, namely <sup>6</sup>Li<sub>x</sub>Ti<sup>16</sup>/<sup>18</sup>O<sub>2</sub> (x is the insertion coefficient), were prepared and studied. The combination of experimental and theoretical Raman frequencies with the corresponding isotopic shifts brings new inputs for still open questions about the Li-insertion into TiO<sub>2</sub> (anatase). The cyclic voltammograms of Li<sup>+</sup> insertion into TiO<sub>2</sub> (B) and anatase provided information about capacitive contributions to the overall charge of Li-storage. The enhancement by 30% is found in capacitive charges (normalized to the total voltammetric charges) in TiO<sub>2</sub> (B) compared to those in anatase. Facilitated Li-insertion in TiO<sub>2</sub> (B) is explained by different charging mechanism caused by pseudocapacitive Li-storage in the bulk TiO<sub>2</sub> (B). Sodium insertion into nanocrystalline spinel, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (nanoLTS) was investigated by cyclic voltammetry. Changes in the cyclic voltammograms of nanoLTS were observed during long-term cycling. Raman spectroscopy of nanoLTS after Na-insertion reveals a formation of orthorhombic Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub> phase. The occurrence of this phase is ascribed to induced Li<sup>+</sup> redistribution into trace anatase impurities.

## 1. Introduction

This summary as well as the thesis itself are based on papers which are listed at the end of this text as Appendices 1-7.<sup>1-7</sup> These publications make an integral part of the thesis which is an extended summary of these papers. The research is focused on a study of nanomaterials attractive for applications in lithium-ion batteries and in dye-sensitized solar cells. The subject follows previous research of Prof. Kavan's group (Department of electrochemical materials, J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the CAS) on nanomaterials, especially on TiO<sub>2</sub> anatase and TiO<sub>2</sub> (B).<sup>8,9</sup>

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is an important low-cost, chemically stable, nontoxic oxide material with a wide range of applications: a white pigment in paints, in cosmetic industry as an ultra-violet absorber, anti-reflection coatings, self-cleaning surfaces, etc.<sup>10</sup> In addition TiO<sub>2</sub> has been extensively studied as photoanode in photoelectrochemical solar cells, mainly in dye-sensitized solar cells (DSSCs).<sup>11</sup> The next significant property of titanium dioxide is its ability to accommodate Li<sup>+</sup>, which classifies it as a candidate for anodes in rechargeable Li-ion batteries.<sup>12</sup>

The next attractive material for application in Li-ion batteries is spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.<sup>13</sup> This material is also

interesting for applications in sodium batteries due to its ability to accommodate  $\text{Na}^+$  ions.<sup>14</sup>

## **2. Aims of the study**

The first aim of the thesis was comparison of the  $\text{Li}^+$  insertion and intrinsic properties of anatase nanocrystals with different predominant facets  $\{001\}$  or  $\{101\}$  by electrochemical and photoelectrochemical methods. They comprise: cyclic voltammetry, chronoamperometry, UV-Vis spectroelectrochemistry and electrochemical impedance spectroscopy employing anatase nanosheets or common anatase nanoparticles.

The second aim of the thesis was to clarify the previously observed differences in electrochemical response of  $\text{TiO}_2$  anatase and  $\text{TiO}_2$  (B) by detailed investigation of the charging mechanism of both materials.

The thesis is further focused on detailed investigation of structural changes in  $\text{TiO}_2$  materials during lithium insertion. These changes are studied by in situ Raman spectroelectrochemistry, where the isotope labeled compounds were used as integral part of the research. The motivation for Raman investigation was mainly an assignment of Raman peaks of the orthorhombic  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$

structure observed during  $\text{Li}^+$  insertion into anatase tetragonal structure.

In addition, Raman spectroscopy studies are accompanied by tracking of structural changes in lithium titanate spinel ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) after  $\text{Na}^+$  insertion, which aimed to explain changes observed in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  material during  $\text{Na}^+$  insertion/extraction cycling.

#### **4. Results and discussion**

The cyclic voltamgrams and chronoamperometric data of  $\text{Li}^+$  insertion into the phase-pure anatase {001} nanoplatelets were analyzed and compared with Li-insertion behavior of anatase {101} nanoparticles.<sup>1</sup> The cyclic voltammetry revealed higher charge capacity and higher  $\text{Li}^+$  diffusion coefficient for anatase {001} than for anatase {101}. The conclusion about higher diffusion coefficient of lithium in anatase {001} nanocrystals compared to anatase {101} nanoparticles was confirmed by second independent method, the chronoamperometry.<sup>1</sup> Further, we found a lower activation energy of  $\text{Li}^+$  insertion for anatase {001} than for {101} from chronoamperometric data. These results indicate more facile insertion of lithium into anatase nanoplatelets with predominant facet {001} compared to ordinary anatase

nanocrystals {101}. The explanation of the observed higher activity of the facet {001} to Li<sup>+</sup> insertion is facile Li<sup>+</sup> diffusion in the direction parallel to the *c*-axis.

The cyclic voltamgrams of Li<sup>+</sup> insertion into the phase-pure TiO<sub>2</sub> anatase and TiO<sub>2</sub> (B) were analyzed by a method of cyclic voltammograms deconvolution.<sup>2</sup> The proportion of capacitive current to the overall current response was determined for both materials. The relative contribution of capacitive currents to the total current was by about 30% higher for TiO<sub>2</sub> (B) than for anatase, even though ca. 3 times lower surface area of the former. This difference is attributed to the pseudocapacitive Li<sup>+</sup> storage in the open channels of TiO<sub>2</sub> (B) lattice and it is established as a reason of higher electrochemical activity of TiO<sub>2</sub> (B) compared to anatase.

The Li<sup>+</sup> insertion into TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles was studied by Raman spectroscopy and by in situ Raman spectroelectrochemistry. Four isotopologue combinations, namely <sup>6/7</sup>Li<sub>x</sub>Ti<sup>16/18</sup>O<sub>2</sub> (with *x* being the insertion coefficient), were prepared and studied. Isotopic shifts in the Raman spectrum of pure orthorhombic Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> enabled the assignment of 20 observed vibrational modes.<sup>3</sup> These results help to clarify previous inconsistency in assignment of Raman

peaks of orthorhombic lithium titanate to the corresponding vibrations.<sup>15, 16</sup>

Contamination of rutile and  $\text{TiO}_2$  (B) powders by anatase phase from synthesis is not unusual. The most intensive X-ray diffraction peak of anatase at  $25^\circ$  (2 Theta) overlaps with the  $\text{TiO}_2$  (B) peak. A similar overlap with anatase is observed for Raman spectra of  $\text{TiO}_2$  (B) and rutile. Therefore, we studied two  $\text{TiO}_2$  (B) materials and one rutile sample by in situ Raman spectroelectrochemistry of lithium insertion.<sup>4</sup> Typical Raman spectrum of orthorhombic lithium titanate  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  showed up in the process of  $\text{Li}^+$  insertion into one studied  $\text{TiO}_2$  (B) and rutile material. The presence of Raman features of orthorhombic lithium titanate in spectroelectrochemical data is attributed to small anatase impurities in these materials, which are hardly detectable by XRD, Raman spectroscopy or cyclic voltammetry.

Sodium insertion into nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (nanoLTS) electrodes was investigated by cyclic voltammetry.<sup>5</sup> Changes in the cyclic voltammograms of nanoLTS were observed during long-term cycling. A detailed Raman analysis of sodium-inserted nanoLTS electrodes found the presence of Raman features of orthorhombic lithium

titanate typical for Li insertion into anatase which was subsequently confirmed in the nanoLTS material. We concluded that  $\text{Na}^+$  insertion into nano LTS is accompanied by partial Li redistribution into trace anatase impurities.

Differences in flatband potential and electron energetics of anatase {001} nanosheets and anatase {101} nanoparticles were investigated. A more negative flatband potential was observed by the UV-Vis spectroelectrochemistry for anatase {001} compared to anatase {101} nanocrystals.<sup>6</sup> These results support the previously published data for single crystals.<sup>8</sup> The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was applied on DSSCs employing either anatase {001} nanoplatelets or anatase {101} nanocrystals as photoanodes.<sup>7</sup> The EIS measurements revealed a higher chemical capacitance for anatase {001} nanoplatelets than for anatase {101} nanocrystals. This higher chemical capacitance leads to higher transport resistance of electrons in the material and to lower diffusion coefficient. However, it caused a longer electron lifetime in anatase nanosheets compared to that in common anatase nanoparticles.



## 5. Conclusions

Analysis of cyclic voltammograms and chronoamperometric data of lithium insertion into anatase {001} nanoplatelets and into anatase {101} nanoparticles revealed facilitated  $\text{Li}^+$  transport in anatase {001} nanocrystals.

The contribution of capacitive currents to the total current was by about 30% higher for  $\text{TiO}_2$  (B) than for anatase, as found by deconvolution of cyclic voltammograms. This difference is attributed to the pseudocapacitive  $\text{Li}^+$  storage in  $\text{TiO}_2$  (B) structure.

All 20 experimentally observed Raman modes of orthorhombic lithium titanate were assigned by in situ Raman spectroelectrochemistry employing isotope-labeled compounds. These results help to clarify previous inconsistency in assignment.

The Raman spectroelectrochemistry was found to be a useful technique for detection of trace anatase impurities in  $\text{TiO}_2$  rutile,  $\text{TiO}_2$  (B) and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  too.

The UV-Vis spectroelectrochemistry of  $\text{TiO}_2$  films and electrochemical impedance spectroscopy of DSSCs revealed a more negative flatband potential, higher chemical capacitance and longer electron lifetime for anatase {001} nanoplatelets than for anatase {101} nanoparticles.

## 6. Reference List

1. M. Bousa, B. Laskova, M. Zukalova, J. Prochazka, A. Chou and L. Kavan, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, A1108-A1112.
2. B. Laskova, M. Zukalova, A. Zukal, M. Bousa and L. Kavan, *Journal of Power Sources*, 2014, **246**, 103-109.
3. B. Laskova, O. Frank, M. Zukalova, M. Bousa, M. Dracinsky and L. Kavan, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 3710-3717.
4. B. Pitna Laskova, L. Kavan, M. Zukalova, K. Mocek and O. Frank, *Monatsh Chem*, 2016, **147**, 951-959.
5. M. Zukalova, B. Pitna Laskova, M. Klementova and L. Kavan, *Electrochim. Acta*, 2017, **245**, 505-511.
6. B. Laskova, M. Zukalova, L. Kavan, A. Chou, P. Liska, Z. Wei, L. Bin, P. Kubat, E. Ghadiri, J. E. Moser and M. Grätzel, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, **16**, 2993-3001.
7. B. Laskova, T. Moehl, L. Kavan, M. Zukalova, X. J. Liu, A. Yella, P. Comte, A. Zukal, M. K. Nazeeruddin and M. Graetzel, *Electrochim. Acta*, 2015, **160**, 296-305.
8. R. Hengerer, L. Kavan, P. Krtil and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 1467-1472.
9. M. Zukalova, M. Kalbac, L. Kavan, I. Exnar and M. Graetzel, *Chem Mater.*, 2005, **17**, 1248-1255.
10. N. Rahimi, R. A. Pax and E. M. Gray, *Prog Solid State Ch*, 2016, **44**, 86-105.
11. *Dye-sensitized Solar Cells*, ed. K. Kalyanasundaram, CRC Press Taylor & Francis, 2010.
12. L. Kavan, in *Dye-Sensitized Solar Cells*, ed. K. Kalyanasundaram, CRC Press Taylor & Francis, 2010, ch. 2, pp. 45-81.
13. J. B. Goodenough and Y. Kim, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 587-603.
14. M. Kitta, K. Kuratani, M. Tabuchi, N. Takeichi, T. Akita, T. Kiyobayashi and M. Kohyama, *Electrochim. Acta*, 2014, **148**, 175-179.
15. R. Baddour-Hadjean, S. Bach, M. Smirnov and J. P. Pereira-Ramos, *J. Raman Spectrosc.*, 2004, **35**, 577-585.
16. L. J. Hardwick, M. Holzapfel, P. Novák, L. Dupont and E. Baudrin, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 5357-5367.

## Seznam Appendixů / List of Appendices:

**Appendix 1:** Milan Bousa, Barbora Laskova, Marketa Zukalova, Jan Prochazka, Alison Chou and Ladislav Kavan. “Polycrystalline TiO<sub>2</sub> Anatase with a Large Proportion of Crystal Facets (001): Lithium Insertion Electrochemistry.” *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, A1108-A1112.

**Appendix 2:** Barbora Laskova, Marketa Zukalova, Arnost Zikal, Milan Bousa and Ladislav Kavan. “Capacitive Contribution to Li-storage in TiO<sub>2</sub> (B) and TiO<sub>2</sub> (anatase).” *Journal of Power Sources*, 2014, **246**, 103-109.

**Appendix 3:** Barbora Laskova, Otakar Frank, Marketa Zukalova, Milan Bousa, Martin Dracinsky and Ladislav Kavan. “Lithium Insertion into Titanium Dioxide (Anatase): A Raman Study with <sup>16/18</sup>O and <sup>6/7</sup>Li Isotope Labeling.” *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 3710-3717.

**Appendix 4:** Barbora Pitna Laskova, Ladislav Kavan, Marketa Zukalova, Karel Mocek and Otakar Frank. “In situ Raman spectroelectrochemistry as a useful tool for detection of TiO<sub>2</sub> (anatase) impurities in TiO<sub>2</sub> (B) and TiO<sub>2</sub> (rutile).” *Monatsh Chem*, 2016, **147**, 951-959.

**Appendix 5:** Markéta Zukalová, Barbora Pitňna Lásková, Mariana Klementová and Ladislav Kavan. “Na insertion into nanocrystalline Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> spinel: An electrochemical study.” *Electrochim. Acta*, 2017, **245**, 505-511.

**Appendix 6:** Barbora Laskova, Marketa Zukalova, Ladislav Kavan, Alison Chou, Paul Liska, Zhang Wei, Liu Bin, Pavel Kubat, Elham Ghadiri, Jacques E. Moser and Michael Grätzel. “Voltage enhancement in dye-sensitized solar cell using (001)-oriented anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets.” *J. Solid State Electrochem.*, 2012, **16**, 2993-3001.

**Appendix 7:** Barbora Laskova, Thomas Moehl, Ladislav Kavan, Marketa Zukalova, Xianjie Liu, Aswani Yella, Pascal Comte, Arnost Zukal, Mohammad Khaja Nazeeruddin and Michael Graetzel. “Electron Kinetics in Dye Sensitized Solar Cells Employing Anatase with (101) and (001) Facets.” *Electrochim. Acta*, 2015, **160**, 296-305.

### **Seznam publikací / List of publications:**

1. M. Bousa, B. Laskova, M. Zukalova, J. Prochazka, A. Chou and L. Kavan, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, A1108-A1112.
2. B. Laskova, M. Zukalova, A. Zukal, M. Bousa and L. Kavan, *Journal of Power Sources*, 2014, **246**, 103-109.
3. B. Laskova, O. Frank, M. Zukalova, M. Bousa, M. Dracinsky and L. Kavan, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 3710-3717.
4. B. Pitna Laskova, L. Kavan, M. Zukalova, K. Mocek and O. Frank, *Monatsh Chem*, 2016, **147**, 951-959.
5. M. Zukalova, B. Pitna Laskova, M. Klementova and L. Kavan, *Electrochim. Acta*, 2017, **245**, 505-511.
6. B. Laskova, M. Zukalova, L. Kavan, A. Chou, P. Liska, Z. Wei, L. Bin, P. Kubat, E. Ghadiri, J. E. Moser and M. Grätzel, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, **16**, 2993-3001.
7. B. Laskova, T. Moehl, L. Kavan, M. Zukalova, X. J. Liu, A. Yella, P. Comte, A. Zukal, M. K. Nazeeruddin and M. Graetzel, *Electrochim. Acta*, 2015, **160**, 296-305.
8. V. Mansfeldova, B. Laskova, H. Krysova, M. Zukalova and L. Kavan, *Catal. Today*, 2014, **230**, 85-90.
9. O. Frank, M. Zukalova, B. Laskova, J. Kurti, J. Koltai and L. Kavan, *Phys Chem Chem Phys*, 2012, **14**, 14567-14572.

## Curriculum vitae

### **Personal information:**

Name and surname: Barbora Pitřna Lásková (Lásková)  
Place of birth: Děčín  
E-Mail: barbora.laskova@jh-inst.cas.cz

### **Education:**

2003 - 2006 Charles University in Prague, Faculty of  
Mathematics and Physics  
Bachelor Study of General Physics  
2006 - 2008 Charles University in Prague, Faculty of  
Mathematics and Physics  
Extending Master Study of Biophysics  
supervisor: doc.RNDr.Peter Mojzeř,CSc.  
Since 2010 Charles University, Faculty of Science  
PhD Studies of Inorganic Chemistry  
supervisor: prof.RNDr.Ladislav Kavan,DSc.

### **Work experience:**

Since 2010 Department of electrochemical materials at J.  
Heyrovsky Institute of Physical Chemistry,  
The Czech Academy of Sciences

### **Language skills:**

Czech (native speaker), English (FCE)

### **Internship:**

2013 6-month stay at École polytechnique fédérale  
de Lausanne (EPFL), Lausanne, Switzerland,  
Laboratory of Photonics and Interfaces (LPI)  
in Prof. Michael Grätzel's group