

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

**Charles University, Faculty of Science
Department of anorganic chemistry**

Doktorský studijní program: Anorganická chemie
Ph.D. study program: Inorganic chemistry

Autoreferát disertační práce
Summary of the Doctoral thesis



Příprava a charakterizace nanomateriálů pro elektrochemické
ukládání energie
Preparation and characterization of nanomaterials for
electrochemical energy storage

Mgr. Milan Bouša

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

Školitel-konzultant/Supervisor-consultant: Mgr. Otakar Frank, PhD.

Praha, 2017

Tato práce byla financována Grantovou agenturou ČR (projekty č. 13-07724S, 14-15357S), Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR (projekt LC-510), Akademií věd České republiky (projekty IAA 400400804, KAN 200100801) a projekty Evropské unie “Horizon 2020 research and innovation programme” (projekt č. 696656-GrapheneCore1) a „FP7-Energy-2010-FET project Molesol“ (projekt č. 256617).

The work presented in this Doctoral thesis was financially supported by the Grant Agency of the Czech Republic (Contracts No. 13-07724S and No. 14-15357S), the Czech Ministry of Education Youth and Sports (Contract LC-510), the Academy of Sciences of the Czech Republic (Contracts IAA 400400804 and KAN 200100801), FP7-Energy-2010-FET project Molesol (Contract No. 256617) and the European Union’s Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement no. 696656–GrapheneCore1.

Abstrakt

Výzkum (nejen) uhlíkatých nanomateriálů v čele s grafenem je v současné době jednou z nejčastěji studovaných oblastí materiálové fyziky a chemie, zejména díky mimořádným vlastnostem těchto materiálů vhodným k využití pro konverzi a uchování energie.

V první části této práce je detailně studována elektrochemická redukce oxidu grafenu za pomoci fotoelektronové, infračervené a Ramanovy spektroskopie. Dosažené výsledky byly dále porovnávány s referenčním neoxidovaným materiálem. Možné využití tohoto procesu je demonstrováno na elektrochemické aktivaci nanokompozitu oxidu grafenu s LiFePO_4 .

Druhá část práce se zaměřuje na mechanické, jednoosé natahování jedno- a dvouvrstvého grafenu přeneseného na plastický substrát. Při těchto deformacích byly pozorovány změny v elektronové struktuře grafenu pomocí Ramanovy spektroskopie a výsledky interpretovány zejména s přihlédnutím k velikosti domén grafenu, přítomnosti povrchových „anomálií“ (například trhliny, vrásky) nebo ke vzájemné orientaci grafenových vrstev. K rozlišení přenesené mechanické deformace a dopování náboji (oba vlivy jsou v grafenu běžně přítomny) byla použita vektorová analýza, upravená pro jednoosý tah.

Na závěr byla vyvinuta metoda pro *in-situ* spektroelektrochemii izolovaných dvourozměrných krystalů, které mohou být zároveň kontrolovaně deformovány nezávisle na ostatních vlivech.

Klíčová slova: grafen, Ramanova spektroskopie, spektroelektrochemie.

Abstract

Graphene research is nowadays one of the worldwide most prominent fields of interest in material science due to many extraordinary properties of graphene and related materials.

Herein, a detailed study of the structural evolution of the graphene oxide during electrochemical treatment has been performed using X-ray photoelectron, Raman and infrared spectroscopies and the results were compared with non-oxidized graphene nano-platelets. Additionally, graphene oxide in composite with LiFePO_4 olivine material, which is electrochemically almost inactive in a freshly made state, has been tested by repeated electrochemical cycling. Using various electrochemical methods, the progressive electrochemical activity enhancement has been observed and spontaneous graphene reduction was identified as responsible for this phenomenon.

The second part of this work deals with mono- and bilayer graphene under uniaxial in plane loading. The behavior of various strained graphene samples transferred onto the target polymer substrates were examined by Raman spectroscopy and discussed with respect to presence of cracks, wrinkles, grain boundaries and loss of bilayer lattice periodicity. Further, the level of stress and doping transferred to the crystal from the substrate was calculated by the vector analysis method with a specific adjustment for the uniaxial strain.

Finally, a new method for spectroelectrochemical characterization of isolated strained 2D crystals has been established.

Key words: graphene, Raman spectroscopy, spectroelectrochemistry

Obsah / Table of contents

Česká verze

1.1 Úvod	1
1.2 Cíle práce	1
1.3 Výsledky a diskuze	3
1.4 Shrnutí	10

English version

2.1 Introduction	11
2.2 Aims of the thesis	11
2.3 Results and Discussion	12
2.4 Conclusions	20

3 Seznam příloh / List of appendices	21
---	-----------

4 Curriculum Vitae	22
---------------------------	-----------

5 Seznam publikovaných prací / List of publications	23
--	-----------

6 Použitá literatura / References	26
--	-----------

1.1 Úvod

Během řešení této disertační práce byly studovány nanomateriály a jejich pokročilé kompozity využitelné pro optoelektroniku či účinnou konverzi a uchovávání energie. Grafen, některé další alotropy uhlíku a také oxidy kovů jsou ideálními kandidáty pro použití v mnoha oborech materiálových věd. Jako příklad můžeme uvést oxid grafenu, který je v současnosti testován pro použití v nových typech solárních článků, ve foto- či elektrokatalýze. Unikátní elektronová struktura grafenu jej také předurčuje pro využití v nových typech nekřemíkových technologií. Rozvoj těchto oborů je však podmíněn dokonalou znalostí vnitřní i vnější struktury těchto materiálů a tedy jejich bezchybnou instrumentální charakterizací.

1.2 Cíle práce

Tato práce plynule navazuje na výzkum vědecké skupiny pod vedením Prof. Ladislava Kavana, zabývající se přípravou a charakterizací nanomateriálů pro elektrochemickou konverzi a uchování energie. Vzhledem k velice široké definici tohoto výzkumu, lze celkově tuto práci popsat dvěma stěžejními, vzájemně propojenými body. Za prvé, všechny výsledky jsou si blízké použitím grafenu (či jeho derivátů) jako základní složkou připravovaných systémů, a za druhé, použití Ramanovy spektroskopie jakožto hlavní

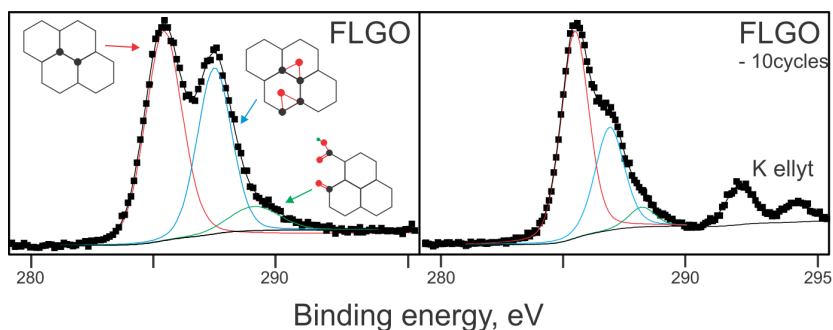
charakterizační metody umožňující detailní popis struktury grafenu, a tedy i popis změn pozorovaných během experimentů. Cíle této práce tak mohou být shrnuty následovně: Oxid grafenu, který na svém povrchu obsahuje značné množství navázaných oxidických skupin (jinými slovy strukturních defektů), byl elektrochemicky redukován a probíhající děje popisovány pomocí fotoelektronové a Ramanovy spektroskopie. Dále, na příkladu kompozitu několika různých sp^2 hybridizovaných uhlíkových materiálů (tj. vodivých aditiv) a olivinického $LiFePO_4$, byla elektrochemicky testována tzv. aktivace nanokompozitu, vysvětlovaná za použití infračervené a Ramanovy spektroskopie. Druhá část výzkumu byla zaměřena na Ramanskou charakterizaci kontrolovaně deformovaného grafenu a pozorované změny byly diskutovány mimo jiné za pomoci „vektorové analýzy“ umožňující odlišit mechanickou deformaci grafenu od jeho dopování nábojem.

V poslední části doktorské práce byla vyvinuta a odzkoušena nová metoda, umožňující nezávisle a kontrolovaně měnit jak mechanické namáhání, tak i elektrochemické dopování izolovaných dvourozměrných krystalů.

1.3 Výsledky a diskuze

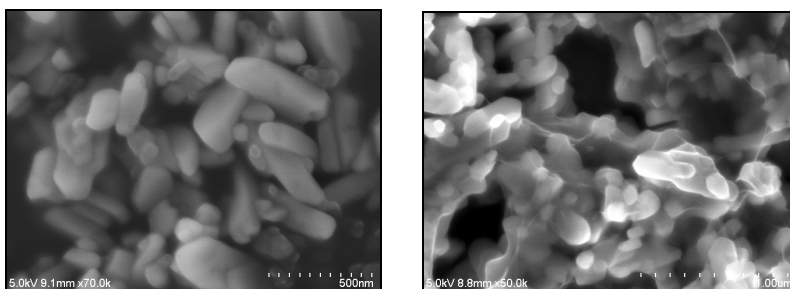
První krok přípravy grafenu (přesně řečeno grafenu podobného materiálu) pro některé aplikace může být oxidace a následná exfoliace grafitu za vzniku tzv. oxidu grafenu. Jedná se o materiál o tloušťce několika málo monoatomárních vrstev, který má na svém povrchu navázané funkční skupiny obsahující kyslík, které ale narušují unikátní (sp^2 hybridizovanou) síť uhlíkových atomů a tedy i elektronovou strukturu ideálního grafenu. Oxid grafenu je díky tomu možné dispergovat v polárních rozpouštědlech, ale klesá tím jeho vodivost. Z tohoto důvodu musí být oxid grafenu pro další použití alespoň částečně redukován. Jednou z možností je redukovat oxid grafenu elektrochemicky, například jeho elektrochemickým cyklováním jako součásti katodického materiálu sekundární lithiové baterie. Redukcí několikavrstevnatého oxidu grafenu (*few-layered graphene oxide*, FLGO) se zabývá článek v **příloze 1** [1] této práce. Pomocí in-situ Ramanské spektroskopie byly během elektrochemického cyklování zjištěny reverzibilní redoxní procesy v případě neoxidovaného materiálu (nanodestičky grafenu, *graphene nano-platelets*, GNP).. V případě oxidu grafenu jsou redoxní procesy naopak ireverzibilní. Průběh elektrochemické redukce oxidu grafenu může být popsán jako dvoufázový. Pro účel popisu těchto dvou fází byla analyzována Ramanská spektra, respektive vývoj pozic a pološírek dvou hlavních pásů grafitických materiálů; E_{2g} „grafitického“ G pásu a dvou „defektních“ pásů D a D'. První fáze

redukce oxidu grafenu se vyznačuje strukturními změnami; snižováním počtu typů defektů a zároveň zvýšení pravidelného uspořádání vrstev oxidu grafenu vůči sobě navzájem. Ve druhé fázi redukce FLGO, stejně jako při redukci GNP, jsou pozorované změny zapříčiněné pouze slabou oxidací/redukací, případně mírnou kontrakcí/expansí krystalové mřížky. Pomocí fotoelektronové spektroskopie bylo také zjištěno, že během redukce FLGO jsou přednostně odštěpovány karboxylové a hydroxylové funkční skupiny, zatímco skupiny epoxidové zůstávají přítomny.



Obrázek 1: C1s fotoelektronová (XPS) spektra oxidu grafenu před (vlevo) a po (vpravo) elektrochemické redukci. Uhlíkové atomy v různých chemických stavech jsou přiřazeny jednotlivým pásům na obrázku vlevo. Pásky elektrolytu použitého během elektrochemického cyklování (K ellyt) jsou výrazné (obr. vpravo), nezasahují však do C1s pásu uhlíku.

V **příloze 2** [2] byl použit olivinický, téměř výhradně nanokrystalický materiál LiFePO_4 (LFP), který je vzhledem ke svým vlastnostem (stabilita, cena, toxicita) ideální pro použití v lithiium-iontových bateriích [3]. Na druhou stranu, tento materiál se vyznačuje nízkou vodivostí a pomalou difuzí iontů. Existuje mnoho možností, jak vodivost LFP zvýšit, například příměsí sp^2 hybridizované formy uhlíku jako vodivého aditiva k LFP [2, 4, 5].



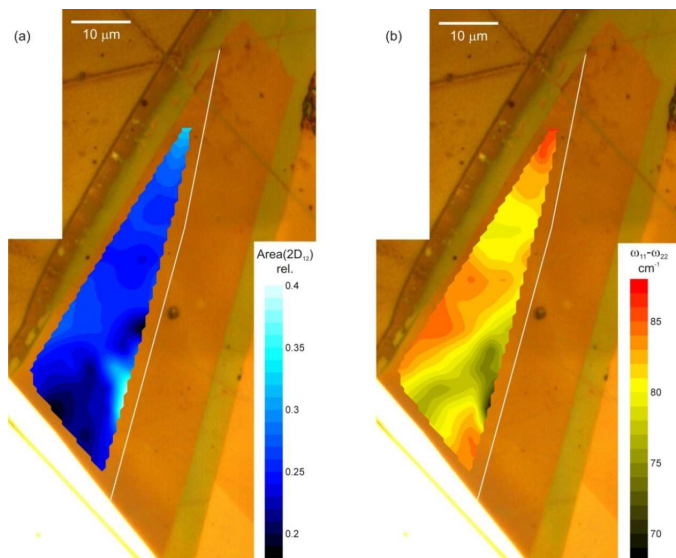
Obrázek 2: Čistý LFP (vlevo) a LFP s přísadkou oxidu grafenu (vpravo).
Obrázky ze skenovacího elektronového mikroskopu (zvětšení 50k a 70k).

Vliv typu uhlíkatého aditiva na elektrochemické vlastnosti systému LFP byl zjišťován za pomoci metod cyklické voltametrie a chronoamperometrie. Kompozit LFP/FLGO (90/10 w/w) při elektrochemickém cyklování vykazoval plynulé zvyšování proudových hustot, a tedy i kapacit (z téměř nulových hodnot k 90 mAh/g), což je možné vysvětlit progresivní redukcí FLGO během

elektrochemického cyklování a tedy plynulého navyšování jeho vodivosti. Pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie bylo možné tyto změny ve struktuře oxidu grafenu dále do podrobnosti vyhodnotit.

V **příloze 3** [6] je za pomoci Ramanské spektroskopie (a využití laserů o různých energiích) popsáno chování jedno- a dvouvrstvého grafenu, deformovaného na plastickém substrátu. Tyto deformace (mechanické napětí), přenesené ze substrátu na grafen, mají znatelnější vliv na změny poloh a šířek určitých Ramanských pásů, konkrétně na 2D pás v jednovrstvém grafenu a 2D₁₁ komponenty v složeném 2D pásu u dvouvrstvy. Porovnána byla také mechanická stabilita jedné/dvou vrstev v témže vzorku se zjištěním, že k uvolnění napětí mezi substrátem a grafenem probíhá u dvouvrstvého grafenu již při nižším stupni deformace. Zajímavé je jistě i to, že při okrajích grafenových zrn je přenos napětí v podstatě nulový.

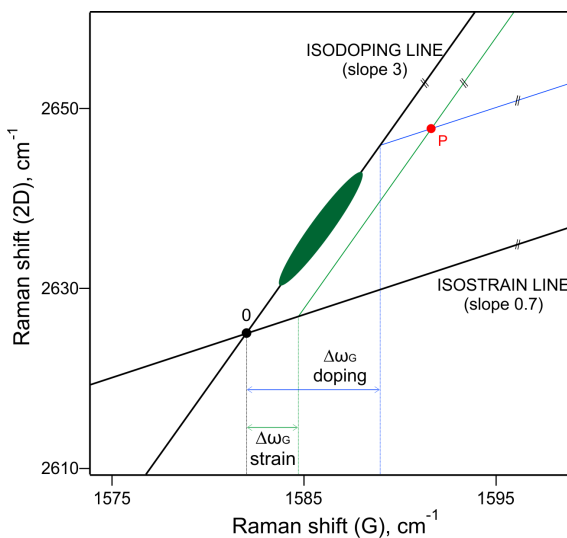
Při deformaci (nejen) AB formy dvouvrstvého grafenu je možno nestejným deformačním polem způsobit narušení vnitřní symetrie dvouvrstvy. Ramanskou spektroskopií lze poté pozorovat například i pás E_u, který je u grafenu v normálním stavu (není-li narušena inverzní symetrie) aktivní pouze v infračervené spektroskopii.



Obrázek 3: Mapy fitovaných Ramanských parametrů v oblasti dvouvrstvého grafenu na vzorku F1 (obě mapy doplňují mapu v Příloze 3). Ramanská intenzita (integrovaná plocha) komponenty $2D_{12}$ (vlevo) a rozdíl pozic komponent $2D_{11}$ a $2D_{12}$ (vpravo)

Příloha 4 [7] se věnuje mapování a popisu rozložení přenesené deformace po celém povrchu polykrystalického grafenu (připraveného katalytickou depozicí chemických par) namáhaného jednoosým tahem. Tyto prostorové rozdíly korespondují s prasklinami, vráskami a dalšími povrchovými útvary, které vznikají během přípravy a manipulace se vzorky. Pomocí metody vektorové analýzy, používající změny pozic naměřených G a 2D Ramanských

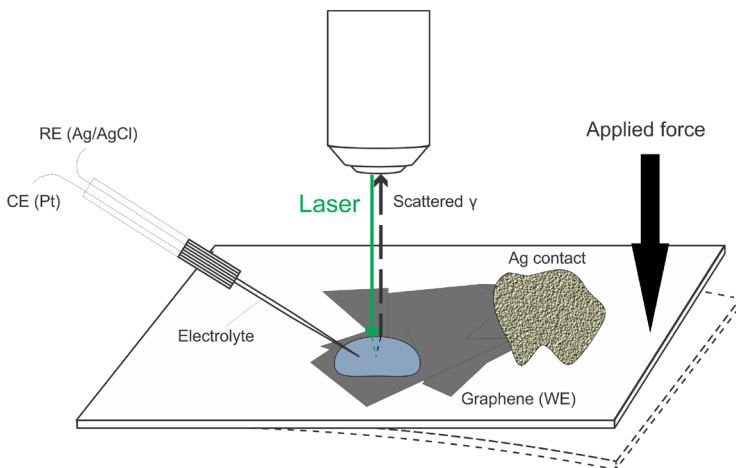
pásů při dvousém tahu, je možné rozlišit příspěvek deformace od dopování náboji. Tato metoda byla v **příloze 4** upravena a odzkoušena pro aplikaci jednoosého tahu [8-10]. Vektorová analýza pouze jednoho bodu však může být silně zavádějící a pro úplný popis chování namáhaného systému je tedy potřeba provádět analýzu většího souboru dat naměřeného v celé oblasti studovaného vzorku.



Obrázek 4: Příklad vektorové analýzy pozic G a 2D Ramanských parametrů.

P: Pozice G a 2D pásu měřeného vzorku; 0: nulová pozice G a 2D pásů (grafen bez dopace a deformace, pozice 2D pásu závisí na energii laseru) [11]; $\Delta\omega_G$ strain: posun G pásu zapříčiněný deformací; $\Delta\omega_G$ doping: posun pásu G způsobený dopováním.

U vzorků, které byly pouze přeneseny na plastický substrát bez následného překrytí dalším polymerem, byl přenos deformačního napětí velice nízký a změny v Ramanských spektrech byly způsobeny především prostorovými přesuny nosičů náboje. Při deformacích se jednotlivé domény grafenu narovnávají, dochází ke změnám v kontaktu mezi substrátem a vzorkem a tedy i k výměně nosičů náboje přes toto rozhraní. Pokud byl však na substrát přemístěný grafen dodatečně překryt stabilizační polymerní vrstvou, účinný přenos mechanické deformace mezi vzorkem a substrátem byl znatelně vyšší.



Obrázek 5: Zjednodušené schéma metody tzv. mikro-kapky umožňující in-situ spektroeletrochemii izolovaných dvourozměrných materiálů, které mohou být zároveň deformovány nezávisle na ostatních vlivech.

V poslední části přípravy doktorské práce byla vyvinuta metoda, při které je možno vzájemně a nezávisle měnit úroveň jednoosé deformace a elektrochemické polarizace izolovaných dvourozměrných krystalů a systém charakterizovat in-situ pomocí Ramanovy spektroskopie. Tato technika odzkoušena v prvních experimentech. Díky tomuto spojení je například možné pro každý reálný vzorek určit tzv. nulovou pozici Ramanských parametrů, a to jak pro mechanickou deformaci, tak pro dopování náboji.

1.4 Shrnutí

Výsledky této práce mohou být shrnuty do dvou částí. Za prvé, elektrochemická redukce oxidu grafenu byla studována za pomoci spektroskopických metod a na specifickém příkladu kompozitu oxidu grafenu s anorganickým fosforečnanem byla tato redukce prakticky otestována vzhledem k možnému použití v Li-iontových bateriích. Druhá část práce se zabývala Ramanskou spektroskopií grafenu za mechanické deformace, důležité pro uplatnění grafenu ve flexibilních fotovoltaických zařízeních. Studován byl vliv počtu vrstev, topografických anomálií grafenu, přenos deformace na rozhraní substrát/grafen anebo vliv velikosti grafenových domén. Otestována byla také vektorová analýza vhodná pro rozlišení přenesené deformace a dopování v grafenu, modifikovaná pro použití v případě aplikovaného jednoosého tahu.

2.1 Introduction

In this work, various nanomaterials have been investigated from the perspective of basic research on advanced nanocomposites for optoelectronic and energy applications. In general, graphene, as well as other carbon allotropes, and diverse inorganic oxides play an important role in present/future energy conversion and storage. For example, graphene oxide is nowadays tested for use in solar cells as an electron carrier and used for photocatalysis and electrocatalysis. Graphene with its unique and fascinating mechanical and electronic properties is the ideal candidate for hi-tech technologies, including high yield sun-harvesting and non-silicon electronics. To make these technologies available, it is crucial to understand all principles and processes taking place in these materials and, above all, it is necessary to be able to characterize those using appropriate state-of-the-art instrumental methods.

2.2 Aims of the thesis

With respect to the previous work of the research group of Prof. Ladislav Kavan, the work has been aimed on the selected aspects of preparation and characterization of nanomaterials for electrochemical energy conversion and storage. In spite of the seemingly too broad nature of the studies, there were two strong links connecting them: (i)

graphene, in one form or another, as an important building block of the nanocomposite, and (ii) the use of advanced in-situ Raman spectroscopy techniques to investigate the behavior of the materials relevant to the possible application. Specifically, graphene oxide, which is damaged from the production procedure, was electrochemically reduced in a detailed study using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy. Additionally, composites of different sp^2 carbons and $LiFePO_4$ olivine were treated electrochemically and characterized by infrared and Raman spectroscopy. The second part of the thesis was mainly focused on the analysis of the Raman spectra of the graphene, mono- and bi-layer, where various physicochemical effects (strain, doping etc.) take place and thus need to be distinguished accurately for a proper description of this material. For those purposes, the graphene was mechanically treated using cantilever beam technique.

As a final target, development of an advanced spectroscopic method combining in-situ doping and strain loading was chosen.

2.3 Results and discussion

Graphene oxide (GO) is heavily decorated by various oxidic functional groups introduced during the GO fabrication, which makes the material more soluble in polar solvents, but substantially decreases

its conductivity. For this reason, GO needs to be reduced to repair the sp^2 network at least to some extent. One of the possible, simple and effective, ways of GO reduction is an electrochemical treatment, for example by spontaneous self-activation as a constituent part of a nanocomposite material of electrochemically cycled cathode for secondary lithium-ion batteries. Reduction of FLGO (few-layered graphene oxide) and GNP (graphene nano-platelets) during electrochemical cycling was studied in **Appendix 1** [1]. In-situ Raman spectroelectrochemistry showed that the redox processes were reversible for graphene nanoplatelets and irreversible for graphene oxide. Hence, the primary degree of oxidation has an influence on the initial reduction process, which can be described by two phases for FLGO. Raman shifts and evolution of intensities and linewidths of the single resonance tangential E_{2g} “graphitic” G mode and the defect-induced double resonance D and D’ modes were examined using different fitting models. The derived data showed a great complexity of the structural changes occurring during the reduction of FLGO primarily in the first phase, with a predominant effect of narrowing of the defect distribution and probably a simultaneous increase of the stacking order of graphene sheets. Changes in the second phase were affected mostly by mild oxidation/reduction and/or by graphene lattice expansion/contraction. Furthermore, XPS measurements pointed to a preferential removal of carboxy- and hydroxy- functional groups with epoxy groups still present.

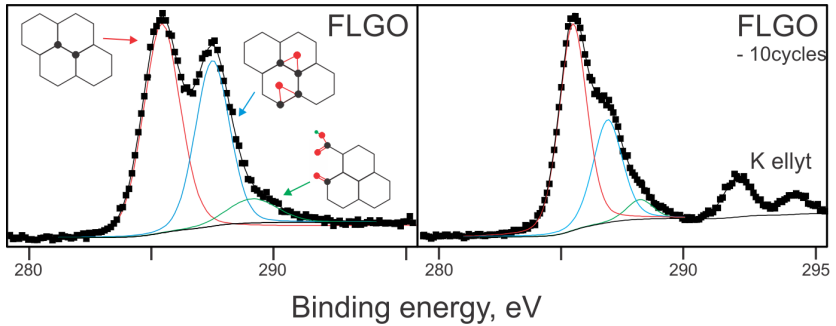


Figure 1: C1s XPS spectra of GO before (left) and after (right) electrochemical reduction. Presumed peaks of the carbon atoms in different chemical state are labeled by schematic structures. Peaks of the electrolyte remnants in the spectra of the treated GO are clearly visible, but do not interfere with the C1s band.

In **Appendix 2** [2], mainly nanocrystalline olivine-type LiFePO_4 (LFP) was used as the cathode material because of its low-cost, stability and availability [3]. To improve the conductivity and charge transfer in the active electrode material, some form of sp^2 -hybridized carbon should be added [2, 4, 5]. In the presented study carbon nanotubes, conductive carbon black and few-layer graphene oxide were compared as the conductive additive to olivine material.

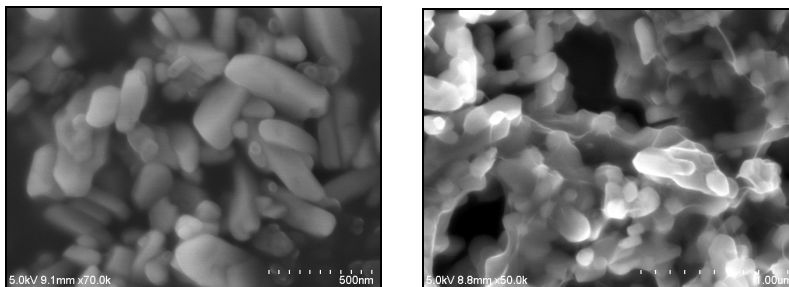


Figure 2: SEM image of pristine LFP crystals (left) and mixture LFP/GO (right).

Various voltammetric and amperometric measurements were performed to investigate the influence of the carbon material on the reversibility, cycle stability and capacity of the prepared electrodes. The composite of LFP and FLGO showed an intriguing evolution of capacities during the electrochemical treatment, when the charge/discharge cycling of this nanocomposite resulted in a progressive reduction of the FLGO, which in turns lead to its better conductivity and a gradual capacity increase of the tested composite of up to 90 mAh/g. To elucidate the observed behavior, Raman and IR spectroscopy were used for the characterization of the structural changes in the graphene oxide induced by electrochemical charge/discharge processes.

In Appendix 3 [6], a systematic Raman study of uniaxially deformed mono- and bilayer graphene samples embedded in the polymer matrix, using laser energies from the visible to the near-IR range, is presented. It was shown that the strain directly influenced the

double resonance bands, with the $2D_{11}$ component in the bilayer being more sensitive to the induced deformations, comparably to the 2D band in the monolayer. In terms of the mechanical stability, we observed that the interface failure or slippage of the bilayer occurs at lower tension levels compared to the monolayer part of the same flake and the stress transfer is zero on the edges of the flakes.

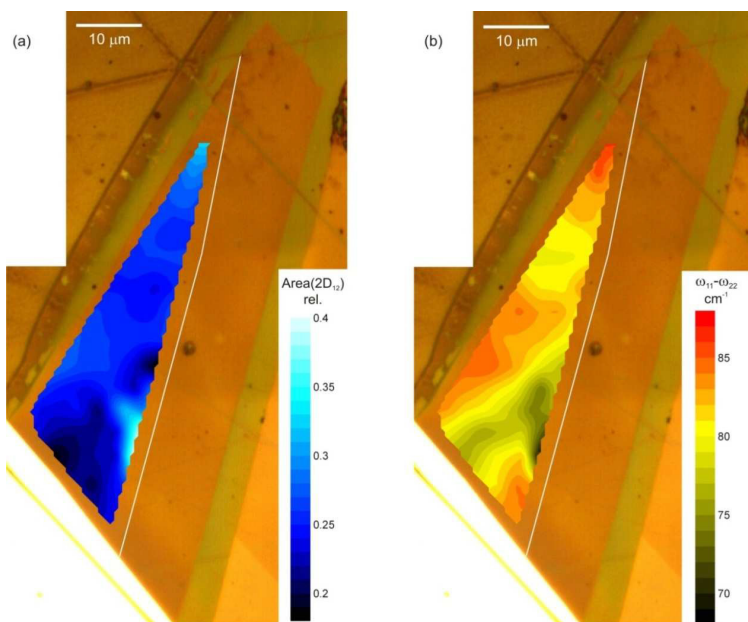


Figure 3: Maps of the fitted parameters acquired on the bilayer part of the graphene flake F1 (complementary to the map in Appendix 3), $2D_{12}$ component area (left) and difference in position of the $2D_{11}$ and $2D_{12}$ components.

Additionally, the Bernal-stacked two layers fully embedded in a matrix are locally susceptible to non-uniform strain field components, which induce a breaking of the bilayer inversion symmetry. This in turn leads to the activation of the infrared E_u mode and the appearance of a single broad 2D band.

In Appendix 4 [7], it was shown that the strain distribution across the uniaxially loaded graphene samples varies significantly, owing to the growth and transfer process, which induces wrinkles and faults in the CVD graphene. The vector analysis method uses the correlation of the G and 2D band frequencies to separate biaxial strain from charge doping in various graphene samples and can be modified for uniaxial as well as biaxial strain applied to the graphene flakes [8-10].

In simply supported specimens under uniaxial loading, the stress transfer efficiency is generally very low and the changes in Raman spectra were dominated by variations in the charge transfer originating from the realignment of the graphene domains on the substrate upon the application of strain. On the other hand, samples covered with an additional polymer layer revealed profoundly increased stress transfer efficiencies, and the changes of charge doping levels were negligible. Furthermore, it was also shown that the analysis performed on a single spot can be misleading and only large

area map investigations can provide comprehensive and reliable information about the stress and doping in the graphene samples.

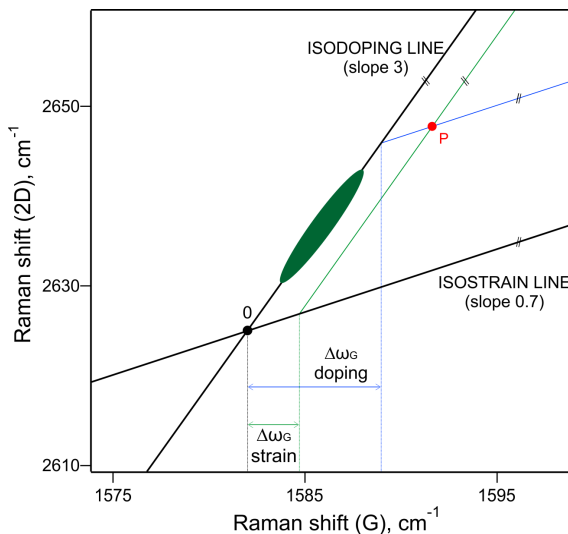


Figure 4: An example of the G-2D vector analysis of a graphene sample. P: G and 2D positions of the measured sample; 0: G and 2D zero position for freestanding graphene (no doping from substrate; 2D position depends on the excitation energy) [11]; $\Delta\omega_G$ strain: shift of the G band due to present strain; $\Delta\omega_G$ doping: shift induced by doping.

At the final stage of the thesis preparation, a combined method of “ μ -droplet spectroelectrochemistry” for mechanical experiment of

the 2D materials has been developed and tested in the first experiments. This technique allows, indeed, conducting highly localized spectroelectrochemical characterization of isolated 2D crystals upon strain loading together with in-situ Raman spectroscopic investigation. Controlled doping (shift of the Fermi level) and strain level (breaking the lattice symmetry, changing the chemical potential) can thus be studied on a microscale. By an electrochemical polarization and by bending of the sample, it is possible to determine the real zero level of Raman shifts for strain and doping when both are already present in the freshly made samples (common situation). This experimental setup also allows to control/measure the strain and the doping independently.

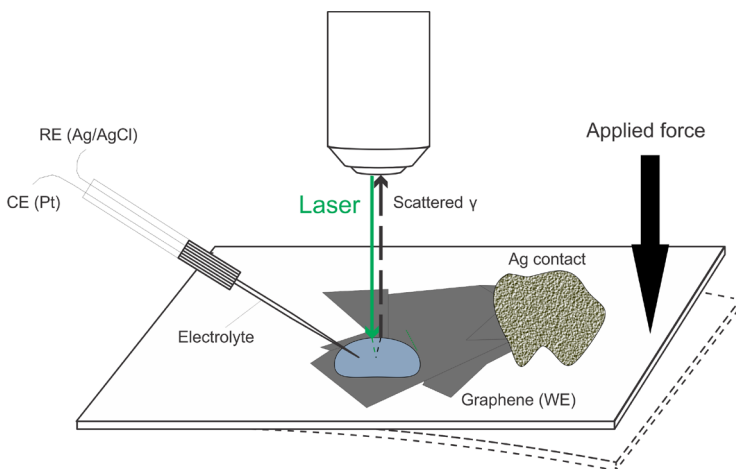


Figure 5: In-situ uniaxial deformation combined with μ -droplet Raman spectroelectrochemistry, scheme of basic instrumental setup.

2.4 Conclusions

The results, which are incorporated in the attached papers, can be organized into two main chapters. In the first one, electrochemical reduction of graphene oxide (GO) was studied by Raman microspectroscopy, and, furthermore, for the GO/LiFePO₄ (LFP) composite, a specific case (reduction or activation for GO and LFP, respectively) of reduced GO utilization in cathodic battery material was tested.

The second area of research in this work consisted of systematic Raman studies of mono- and bi-layer graphene under uniaxial in-plane loading which is important in terms of potential utilization of graphene as a component of flexible photovoltaic devices. Several angles of the graphene and its interface to a polymer substrate were examined: the comparison of behavior of strained mono- and bilayer graphene, the effect of cracks, grain boundaries and delaminated wrinkles on the interfacial shear stress transfer, the effect of the loss of periodicity in bilayer graphene, and, from a fundamental methodological point of view, the separation and quantification of both the strain and doping levels by modified vector analysis of Raman data sets.

3 Seznam příloh / List of appendices

- 1) Bousa M., Frank O., Jirka I., Kavan L., „In situ Raman Spectroelectrochemistry of Graphene Oxide“, *Physica Status Solidi (b)*, **2013**, 26, 57-61.
- 2) Bousa M., Frank O., Kavan L., „Progressive In Situ Reduction of Graphene Oxide Studied by Raman Spectroelectrochemistry: Implications for a Spontaneous Activation of LiFePO₄ (Olivine)“, *Electroanalysis*, **2014**, 250, 2662-2667.
- 3) Frank, O., Bousa, M., Riaz, I., Novoselov, K. S., Tsoukleri, G., Parthenios, J., Kavan, L., Papagelis, K., Galiotis, C., „Phonon and Structural Changes in Deformed Bernal Stacked Bilayer Graphene“, *Nano Letters*, **2012**, 12, 2, 687-693.
- 4) Bousa M., Anagnostopoulos G., del Corro E., Drogowska K., Pekarek J., Kavan L., Kalbac M., Parthenios J., Papagelis K., Galiotis C., Frank O., „Stress and Charge Transfer in Uniaxially Strained CVD Graphene“, *Physica Status Solidi (b)*, **2016**, 12, 2355-2361.

4 Curriculum Vitae

Milan Bouša

Born 15.12.1983

Education:

2003 - 2006	Charles University in Prague, Faculty of Science Bachelor Study of Natural Resources
2006 - 2009	Charles University in Prague, Faculty of Science Extending Master Study of Geochemistry
2008-2009	Universidad de Valencia, Facultad de Ciencias Biológicas, Spain
Since 2010	Charles University, Faculty of Science Ph.D. Studies of Inorganic Chemistry

Work experience:

Since 2010 Employed as a research assistant at the Department of electrochemical materials at J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the CR.

Fields of research: Preparation and characterization of electrochemical-active nanomaterials such as graphene, C-nanotubes and metal oxides for use in Li-ion batteries or solar cells using various instrumental methods (SEM, EDX, Raman spectroscopy, electrochemistry).

Language skills:

Czech (mother tongue), English (level B1), Spanish (basics), German (basics)

5 Seznam publikovaných prací / List of publications

- 1) Bousa M., Laskova B., Zukalova M., Prochazka J., Chou A., Kavan., “Polycrystalline TiO₂ Anatase with a Large Proportion of Crystal Facets (001): Lithium Insertion Electrochemistry”, *Journal of Electrochemical Society*, **2010**, 157, A1108-A1112.
- 2) Frank O., Bousa M., Riaz I., Jalil R., Novoselov K.S., Tsoukleri G., Parthenios J., Kavan L., Papagelis K., Galiotis C., “Phonon and Structural Changes in Deformed Bernal Stacked Bilayer Graphene”, *NanoLetters*, 2012, 12 (2), 687-693.
- 3) Bousa M., Frank O., Jirka I., Kavan L., “In situ Raman spectroelectrochemistry of graphene oxide”, *Physica Status Solidi (b)*, **2013**, 250, 2662-2667.
- 4) Laskova B., Frank O., Zukalova M., Bousa M., Dracinsky M., Kavan L., “Lithium Insertion into Titanium Dioxide (Anatase): A Raman Study with ^{16/18}O and ^{6/7}Li Isotope Labeling”, *Chemistry of Materials*, **2013**, 25, 3710–3717.
- 5) Bousa M., Frank O., Kavan L., “Progressive In Situ Reduction of Graphene Oxide Studied by Raman Spectroelectrochemistry: Implications for a Spontaneous Activation of LiFePO₄ (Olivine)”, *Electroanalysis*, **2014**, 26, 57-61.
- 6) Hykrdova L., Bousa M., Jirkovsky J., “Intentional Hydrophilization of Aromatic Hydrocarbon Model Compounds: A Theoretical Study”, *Graphene*, **2014**, 2, 101-112.

- 7) Laskova B., Zukalova M., Zukal A., Bousa M., Kavan L., “Capacitive contribution to Li-storage in TiO₂ (B) and TiO₂ (anatase)”, *Journal of Power Sources*, **2014**, 246, 103-109.
- 8) Zukalova M., Bousa M., Bastl Z., Jirka I., Kavan L., “Electrochemical Doping of Compact TiO₂ Thin Layers”, *Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, 45, 25970-25977.
- 9) Bousa M., Anagnostopoulos G., del Corro E., Drogowska K., Pekarek J., Kavan L., Kalbac M., Parthenios J., Papagelis K., Galiotis C., Frank O., “Stress and charge transfer in uniaxially strained CVD graphene”, *Physica Status Solidi (b)*, **2016**, 1-7.
- 10) Civiš S., Bousa M., Zukal A., Knizek A., Kubelik P., Rojik P., Novakova J., Ferus M., “Spontaneous Oxygen Isotope Exchange between Carbon Dioxide and Oxygen-Containing Minerals: Do the Minerals "Breathe" CO₂?”, *Journal of Physical Chemistry. C*, **2016**, 120, 508-516.
- 11) Del Corro E., Pena-Alvarez M., Sato K., Morales-Garcia A., Bousa M., Mracko M., Kolman R., Pacakova B., Kavan L., Kalbac M., Frank O., “Fine tuning of optical transition energy of twisted bilayer graphene via interlayer distance modulation”, *Physical Review B*, **2017**, 95 (8).
- 12) Hajkova Z., Ledinsky M., Vetushka A., Stuchlik J., Muller M., Fejfar A., Bousa M., Kalbac M., Frank O., “Photovoltaic characterization of graphene/silicon Schottky junctions from local and macroscopic perspectives”, *Chemical Physics Letters*, **2017**, 676, 82-88.
- 13) Jirka I., Vandrovcova M., Plsek J., Bousa M., Brabec L., Dragounova H., Bacakova L., “Interaction of human osteoblast-like Saos-2 cells with stainless steel coated by silicalite-1 films”, *Material Science and*

Engeneering: C, **2017**, 76, 775-781.

14) Jirka I., Vandrovцова M., Plsek J., Bousa M., Bacakova L., “Interaction of silicalite-1 film with human osteoblast-like Saos-2 cells: The role of micro-morphology”, *Materials Letters*, **2017**, 190, 229-231.

Submitted papers

15) Pacakova B., Verhagen T., Bousa M., Hubner U., Vejpravova J., Kalbac M., Frank O., “Mastering the wrinkling of self-supported graphene”, *Scientific Reports*, **2017**, **submitted**.

16) Verhagen T., Pacakova B., Vales V., Drogowska K., Bousa M., Hubner U., Kalbac M., Vejpravova J., Frank O., “Tuning the interlayer interaction of a twisted multilayer wrinkle with temperature”, *Physica Status Solidi (b)*, **2017**, **submitted**.

Conference proceedings

1) Del Corro E., Pena-Alvarez M., Morales-Garsia A., Bousa M., Rahova J., Kavan L., Kalbac M., Frank O., “Experimental Study of PIB-based CVD Graphene Transfer Efficiency”, *Proceedings of Nanocon 2015*, **2015**.

2) Bousa M., Kalbac M., Jirka I., Kavan L., Frank O., “Experimental and Theoretical Comparative Study of Monolayer and Bulk MoS₂ under Compression”, *Proceedings of Nanocon 2015*, **2015**.

6 Použitá literatura / References

- [1] M. Bousa, O. Frank, I. Jirka, L. Kavan, In situ Raman spectroelectrochemistry of graphene oxide, *Phys Status Solidi B* 250 (2013) 2662-2667.
- [2] M. Bousa, O. Frank, L. Kavan, Progressive In Situ Reduction of Graphene Oxide Studied by Raman Spectroelectrochemistry: Implications for a Spontaneous Activation of LiFePO₄ (Olivine), *Electroanal* 26 (2014) 57-61.
- [3] J.B. Goodenough, K.S. Park, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *J Am Chem Soc* 135 (2013) 1167-1176.
- [4] L. Kavan, R. Bacsa, M. Tunckol, P. Serp, S.M. Zakeeruddin, F. Le Formal, M. Zukalova, M. Graetzel, Multi-walled carbon nanotubes functionalized by carboxylic groups: Activation of TiO₂ (anatase) and phosphate olivines (LiMnPO₄; LiFePO₄) for electrochemical Li-storage, *J Power Sources* 195 (2010) 5360-5369.
- [5] L. Wang, H.B. Wang, Z.H. Liu, C. Xiao, S.M. Dong, P.X. Han, Z.Y. Zhang, X.Y. Zhang, C.F. Bi, G.L. Cui, A facile method of preparing mixed conducting LiFePO₄/graphene composites for lithium-ion batteries, *Solid State Ionics* 181 (2010) 1685-1689.
- [6] O. Frank, M. Bousa, I. Riaz, R. Jalil, K.S. Novoselov, G. Tsoukleri, J. Parthenios, L. Kavan, K. Papagelis, C. Galiotis, Phonon and Structural Changes in Deformed Bernal Stacked Bilayer Graphene, *Nano Lett* 12 (2012) 687-693.
- [7] M. Bousa, G. Anagnostopoulos, E. del Corro, K. Drogowska, J. Pekarek, L. Kavan, M. Kalbac, J. Parthenios, K. Papagelis, C. Galiotis, O. Frank, Stress and charge transfer in uniaxially strained CVD graphene, *Phys Status Solidi B* 253 (2016) 2355-2361.
- [8] J.E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y.S. Lee, S. Ryu, Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene, *Nat Commun* 3 (2012).
- [9] F. Fromm, P. Wehrfritz, M. Hundhausen, T. Seyller, Looking behind the scenes: Raman spectroscopy of top-gated epitaxial graphene through the substrate, *New J Phys* 15 (2013).
- [10] O. Frank, J. Vejpravova, V. Holy, L. Kavan, M. Kalbac, Interaction between graphene and copper substrate: The role of lattice orientation, *Carbon* 68 (2014) 440-451.
- [11] S. Berciaud, X.L. Li, H. Htoon, L.E. Brus, S.K. Doorn, T.F. Heinz, Intrinsic Line Shape of the Raman 2D-Mode in Freestanding Graphene Monolayers, *Nano Lett* 13 (2013) 3517-3523.

