

Ing. Peter Ondrejka

Autoreferát dizertačnej práce

**VÝVOJ A CHARAKTERIZÁCIA ŠTRUKTÚR NA BÁZE
SULFIDOV KOVOV PRE USKLADNENIE ENERGIE**

na získanie akademickej hodnosti doktor (philosophiae, PhD.)

v doktorandskom študijnom programe: elektronika a fotonika
v študijnom odbore elektrotechnika

Miesto a dátum:

Bratislava, júl 2023

**SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY**

Ing. Peter Ondrejka

Autoreferát dizertačnej práce

**VÝVOJ A CHARAKTERIZÁCIA ŠTRUKTÚR NA BÁZE
SULFIDOV KOVOV PRE USKLADNENIE ENERGIE**

na získanie akademickej hodnosti doktor (philosophiae, PhD.)

v doktorandskom študijnom programe:	elektronika a fotonika
v študijnom odbore	elektrotechnika

Miesto a dátum:

Bratislava, júl 2023

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia

Na Ústave elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave

Predkladateľ: Ing. Peter Ondrejka
Fakulta elektrotechniky a informatiky STU
Ústav elektroniky a fotoniky
Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava

Školiteľ: doc. Ing. Miroslav Mikolášek, PhD.
Fakulta elektrotechniky a informatiky STU
Ústav elektroniky a fotoniky
Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava

Oponenti: doc. RNDr. Stanislav Jurečka, PhD.
Fakulta elektrotechniky a informačných technológií UNIZA
Inštitút Aurela Stodolu
Komenského 843, 031 01 Liptovský Mikuláš

RNDr. Dagmar Gregušová, DrSc.,
Elektrotechnický ústav SAV
Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

Autoreferát bol rozoslaný:.....

Obhajoba dizertačnej práce sa koná:.....o. h.

na Fakulte elektrotechniky a informatiky STU v Bratislave, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava

Prof. Ing. Vladimír Kutiš, PhD.dekan FEI STU

Obsah

1	Úvod.....	4
2	Prehľad súčasného stavu	6
2.1	Uhlíkové materiály.....	6
2.2	Sulfidy na báze molybdénu a volfrámu	6
2.3	Sulfidy na báze niklu.....	7
2.4	Hydroxidy na báze niklu	7
2.5	Zhrnutie.....	7
3	Ciele dizertačnej práce	9
4	Dosiahnuté výsledky	10
4.1	Optimalizácia procesu prípravy materiálov a elektród pre SC	10
4.2	Sulfidy na báze molybdénu a volfrámu	13
4.3	Sulfidy na báze niklu.....	16
4.4	Hydroxidy na báze niklu	19
5	Hlavné prínosy dizertačnej práce	24
6	Záver	25
7	Summary	27
	Zoznam použitej literatúry	29
	Zoznam publikácií autora.....	32

1 Úvod

Čisté energetické technológie, ktoré zahŕňajú uskladnenie a premenu energie, budú hrať najdôležitejšiu úlohu pri trvalo udržateľnom rozvoji spoločnosti. Najperspektívnejšími kandidátmi na prechod k udržateľnému a dekarbonizovanému hospodárstvu sú zariadenia na elektrochemické uskladnenie energie ako batérie, superkapacity a palivové články. Na uspokojenie rastúceho dopytu po zariadeniach s oboma energetickou aj výkonovou hustotou je potrebný ďalší výskum a vývoj s cieľom prekonať hlavné prekážky v uvedení do komerčnej sféry, ku ktorým patria náklady na výrobu, environmentálna záťaž a životnosť týchto zariadení. Na zlepšenie vlastností týchto systémov sú výskumné aktivity zamerané na vývoj a zdokonaľovanie nových materiálov so schopnosťou poskytovať lepšie vlastnosti uskladnenia energie

Elektrochemické zariadenia na uskladnenie energie, najmä superkapacity, sú perspektívne zariadenia s veľmi dlhou životnosťou, veľkou energetickou a výkonovou hustotou [1]. V porovnaní s batériami majú superkapacity oveľa vyššiu špecifickú výkonovú hustotu (na jednotku hmotnosti) a dlhšiu životnosť.

V súčasnosti sa v komerčných superkapacitorových elektródach používajú najmä uhlíkové materiály. Uskladnenie náboja v uhlíkových materiáloch funguje na čisto elektrostatickom princípe vytvorenia elektrickej dvojvrstvy na rozhraní elektród a preto tento proces poskytuje nízku kapacitu v porovnaní s batériami. Predmetom výskumu sú nové progresívne materiály, ktorých proces uskladnenia náboja je založený na princípe reverzibilných faradaických reakcií. Tento proces, nazývaný aj pseudokapacita, poskytuje násobne vyššiu energetickú hustotu než uhlíkové materiály pri zachovaní vysokej výkonovej hustoty, za účelom rýchleho nabíjania a vybíjania.

V práci sa primárne venujeme trom typom perspektívnych materiálov pre použitie v superkapacitorových aplikáciách na báze pseudokapacity. Jedná sa o disulfidy na báze molybdénu a volfrámu (MoS_2 , WS_2), sulfidy na báze niklu (NiS , NiS_2) a hydroxidy na báze niklu a kobaltu (Ni(OH)_2 , Co(OH)_2).

Vďaka svojej jedinečnej 2D štruktúre podobnej grafénu [2] predstavujú MoS_2 a WS_2 perspektívne a silne skúmané materiály v aplikáciách pre superkapacity [3-5]. Ich štruktúra pozostáva z troch atómových vrstiev držaných pokope silnou kovalentnou väzbou, kde je vrstva atómov molybdénu alebo volfrámu vložená medzi dve vrstvy atómov síry. Tieto trojitie vrstvy sú podobné listom papiera naskladané na seba a držané pohromade slabými van der Waalsovými interakciami [6]. Štrukturálne výhody 2D disulfidov podobných listom papiera uľahčujú transport iónov počas cyklov rýchleho nabíjania a vybíjania, čo vedie k výnimočným elektrochemickým vlastnostiam [7, 8]. Ich energetické hustoty vykazujú výrazne vyššie hodnoty ako uhlíkové elektródy [9].

Superkapacity na báze disulfidov ešte stále nedosiahli maximálnu teoretickú kapacitu a mechanizmus ich funkcie stále nie je dostatočne vysvetlený. V prvej časti práce sa zameriavame na prípravu a charakterizáciu superkapacitorových elektród na báze MoS_2 a WS_2 , pripravených termálnou dekompozíciou. Výroba prášku WS_2 alebo MoS_2 priamym rozkladom zlúčenín volfrámu alebo molybdénu sa stala atraktívnou metódou s menším znečistením a nízkymi nákladmi [10]. Elektrochemická charakterizácia je poskytnutá za účelom skúmania typu uskladnenia energie a celkových vlastností elektród. Výsledky sa

porovnávajú a analyzujú vzhľadom na štruktúry založené na komerčne dostupných MoS₂ a WS₂.

NiS, NiS₂ boli predmetom intenzívnych štúdií vďaka ich vynikajúcej elektrickej vodivosti, rýchlemu nabíjaniu a vybíjaniu a pôsobivej životnosti [11, 12]. Vďaka pseudokapacitnému charakteru mechanizmu uskladnenia náboja pre takéto materiály je očakávaná vysoká energetická hustota [13].

Výkon všetkých elektrochemických zariadení závisí predovšetkým od materiálových vlastností ich štruktúr. Superkapacity vyžadujú veľký špecifický povrch a vhodnú stechiometriu, nakoľko je dej uskladnenia náboja pevne zviazaný s povrchom elektród. Príprava a inžinierstvo materiálových vlastností nanokryštálov a syntéza anizotropných štruktúr na úrovni nanometrov sú kľúčové pre dosiahnutie lepších vlastností energetických zariadení [14]. Je preto výhodné vytvoriť jednoduchú, lacnú a netoxickú metódu prípravy elektród so schopnosťou syntetizovať nanokryštály NiS_x s kontrolovaným tvarom a veľkosťou, ktoré môžu poskytnúť nanošupinky a iné komplikovanejšie 2D tvary prostredníctvom zmien v parametroch metódy prípravy, ako je reakčný čas a teplota.

V druhej časte práce uvádzame výrobu NiS_x pomocou jednozónovej sulfurizácie niklovej peny. Sulfurizácia je účinný spôsob výroby sulfidov prechodných kovov. Zmenou parametrov sulfurizácie je možné kontrolovať morfológiu a stechiometriu NiS_x a tým vyladiť elektrochemické vlastnosti pripravených elektród.

Tretia časť práce je venovaná Ni(OH)₂, ktorý je široko používaný v elektródach alkalických batérií, elektrochromických prvkoch a palivových článkoch [15, 16, 17]. Dôvody vysokej rozmanitosti aplikácií sú vysoká reverzibilita reakcií, vysoká vodivosť a polovodičové vlastnosti.

V práci sa venujeme použitiu Ni(OH)₂ ako elektródovému materiálu pre superkapacity. Špecifická kapacita tohoto materiálu pozostáva z pseudokapacity a vytvorenia elektrickej dvojvrstvy [18]. Preto pre úspešnú aplikáciu musia mať tieto materiály vysoký špecifický povrch. Prostredníctvom dvojkrokovej depozície sú vytvorené rôzne typy elektród na báze Ni(OH)₂ a je skúmaný vplyv pridaných materiálov a typu depozície na tvorbu nanoštruktúr Ni(OH)₂ na povrchu elektród.

Obsahom tejto práce je poskytnúť obraz o oblastiach technológií elektrochemického uskladnenia energie a o možných typoch a konfiguráciách superkapacitorov. Práca obsahuje komplexný opis princípov a činností superkapacitorov, založených na progresívnych materiáloch. Popisuje tiež najnovší pokrok dosiahnutý v materiáloch pre superkapacitorové elektródy. Všetky experimentálne výsledky naznačujú, že skúmané materiály sú sľubné pre použitie do superkapacitorových elektród.

2 Prehľad súčasného stavu

Na základe rôznych mechanizmov uskladnenia energie možno SC rozdeliť na kapacitory na báze tvorby elektrickej dvojvrstvy (EDLC) a pseudokapacity. V prípade EDLC závisia vlastnosti SC primárne od elektrickej dvojvrstvy, pričom elektrická dvojvrstva sa vytvorí na rozhraní medzi elektrolytom a elektródou. Z hľadiska zvyšovania kapacity v EDLC sú preto používané špeciálne štruktúrované elektródy s veľkým špecifickým povrchom. V porovnaní s EDLC, pseudokapacity uskladňujú energiu prostredníctvom kombinácie tvorby elektrickej dvojvrstvy a faradaického procesu, ktorý spočíva v prenose náboja medzi elektródou a elektrolytom. Tieto materiály môžu mať omnoho vyššie hodnoty špecifickej kapacity v porovnaní s EDLC, pričom mechanizmus ukladania náboja sa spolieha na rýchle reverzibilné redoxné reakcie.

Fyzikálno-chemické vlastnosti elektródových materiálov do značnej miery určujú elektrochemické vlastnosti SC. Materiály elektród pre SC, ktorým sa venujeme v tejto práci pozostávajú z troch typov: (1) uhlíkové materiály, (2) sulfidy prechodných kovov, (3) hydroxidy prechodných kovov.

2.1 Uhlíkové materiály

Materiály na báze uhlíka sú momentálne najviac používané materiály v komerčne dostupných SC [19], najmä kvôli ich vysokej chemickej a tepelnej stabilite a vynikajúcej elektrickej vodivosti [20, 21]. U uhlíkových materiálov môže nanoštruktúrovanie výrazne ovplyvniť ich vlastnosti. Porézne uhlíkové materiály s výhodami, ako je vysoký špecifický povrch, vysoká elektrická vodivosť, vynikajúca životnosť a nízka cena, sú široko používané ako elektródové materiály pre EDLC [22, 23]. Pórovitá štruktúra poskytuje kratšie difúzne dráhy pre transport nosičov náboja, zvyšuje počet aktívnych miest na ukladanie nosičov náboja a znižuje mechanické napätie v štruktúre vyvolané zmenou objemu [24]. Spektrum surovín na prípravu poréznych uhlíkových materiálov je extrémne široké, od minerálov až po syntetické materiály. Elektrochemické vlastnosti poréznych uhlíkových materiálov súvisia so špecifickým povrchom [25], distribúciou a veľkosťou pórov [26] a s povrchovo-funkčnými skupinami [27].

2.2 Sulfidy na báze molybdénu a volfrámu

V súčasnosti je zdokonaľovanie materiálov používaných v SC predmetom intenzívneho výskumu s cieľom naplniť neustále rastúci dopyt po riešení uskladnenia a dodávky energie vo veľkom meradle. 2D materiály sú materiály, ktoré majú potenciál splniť tieto požiadavky. Už skôr si grafén získal pozornosť vďaka svojim mimoriadnym vlastnostiam, ako veľký špecifický povrch, vysoká tepelná a elektrická vodivosť, vynikajúce optické a mechanické vlastnosti. Neskôr sa zistilo, že podobne ako grafén existujú aj iné materiály, ktoré vykazujú 2D štruktúru a tiež konkurujú výnimočným vlastnostiam grafénu. Do týchto materiálov spadajú MoS₂ a WS₂ známe ako disulfidy prechodných kovov.

Jednou z nevýhod SC je ich nižšia špecifická objemová kapacita pri použití hrubších vrstiev aktívnej látky. Tento fakt vyplýva z obmedzenej dostupnosti iónov v hrubých elektródových vrstvách.

2.3 Sulfidy na báze niklu

Vďaka jedinečným vlastnostiam sulfidov prechodných kovov (TMS) na báze Ni bolo publikovaných množstvo štúdií o ich výrobe a využití pre aplikácie na skladovanie a konverziu energie. V práci [12] boli NiS₂ v tvare mikrokvetov pripravené hydrotermálnou metódou. NiS₂ vykazoval vynikajúce elektrochemické vlastnosti v elektrolyte LiOH. Bola dosiahnutá vysoká špecifická kapacita 813 C g⁻¹ pri 1 A g⁻¹ a 580 C g⁻¹ pri 20 A g⁻¹ a zachovali si 93% svojej pôvodnej kapacity po 10000 cykloch. Následne bol vytvorený hybridný SC NiS₂/AC s mikrokvetmi NiS₂ ako kladnou elektródou a AC ako zápornou elektródou. SC pracoval stabilne pri napätovom okne až 1,8 V a dosiahol energetickú hodnotu 40 Wh kg⁻¹ pri 900 W kg⁻¹. Ďalšou sľubnou aplikáciou pre TMS na báze Ni je generácia vodíka. Použitie ušľachtilých kovov ako elektrokatalyzátorov bráni rozsiahlemu použitiu pri výrobe zeleného vodíka z dôvodu vysokej ceny týchto materiálov. Použitie dostupných prvkov na báze TMS je považované za sľubnú cestu za účelom aplikácií na štiepenie vody [28].

2.4 Hydroxidy na báze niklu

Práca sa zaoberá taktiež štúdiom SC elektród hydroxidu na báze niklu (Ni(OH)₂). Ni(OH)₂ je jedným z najľubnejších kandidátov v oblasti zvyšovania energetickej hustoty SC pre svoju vysokú teoretickú špecifickú kapacitu (2082 F g⁻¹). V práci Kachina a kol. [29] syntetizovali modifikované uhlíkové nanorúrky s kobaltom a Ni(OH)₂. Kompozity boli získané na základe matice viacstenných uhlíkových nanorúrok. Syntéza sa uskutočnila ako jednoduchá chemická depozícia. Boli skúmané fyzikálno-chemické vlastnosti získaných nanokompozitov so zameraním na ich použitie ako elektródových materiálov pre SC. Optimalizovaný materiál dosiahol špecifickú kapacitu 116 mF g⁻¹ získanú cyklickou voltametriou pre rýchlosti skenovania 10 – 80 mV s⁻¹.

2.5 Zhrnutie

Je možné zhrnúť, že existujú dva najbežnejšie spôsoby výroby elektród pre SC. Prvým spôsobom je priama tvorba elektrochemicky aktívnych látok na rôznych kolektoroch prúdu (substrátoch). Výhodou tohto prístupu sú elektródy pripravené na použitie, najčastejšie bez obsahu tzv. spojiva, ktoré znižuje pomer aktívnych látok prispievajúcich k špecifickej kapacite.

Druhým spôsobom je spájanie materiálov vo forme práškov pomocou fyzikálno-chemických metód a vytváranie homogénneho materiálu vo forme pasty. Takáto forma býva následne v ďalšom kroku nanosená na substrát, najčastejšie pomocou technológie tzv. "dr. blade". Výhodou tohto prístupu je oveľa širšie spektrum materiálov a metód prípravy jednotlivých práškov. Nevýhodou tohto spôsobu je vo väčšine prípadov nutné použitie spojív a vodivých prísad, ako sú materiály na báze uhlíka (PVDF, PTFE) alebo kovových zložiek. Pridanie iných zložiek vedie k zníženiu obsahu tých elektrochemicky aktívnych, čo má za následok pokles maximálnej novej dosiahnuteľnej kapacity.

Efektivita uskladnenia náboja v SC je silne závislá aj od použitého zberača prúdu (substrátu). Preto by mali substráty spĺňať určité parametre. Z hľadiska vysokej výkonovej hustoty je nutnosť použitia vysoko vodivých materiálov s veľkým špecifickým povrchom,

vysokou pórovitosťou a drsnosťou. Okrem toho by mali mať substráty relatívne malú hrúbku, aby sa eliminovali veľké nehomogenity prúdovej hustoty, čo by viedlo k zníženiu účinnosti.

Vlastnosti všetkých uvedených elektrochemických zariadení závisí predovšetkým od materiálových vlastností ich štruktúr. SC, ale aj senzory a štruktúry na generáciu vodíka vyžadujú veľký špecifický povrch a vhodnú stechiometriu. Príprava a inžinierstvo materiálových vlastností nanokryštálov a syntéza anizotropných štruktúr na úrovni nanometrov sú kľúčové pre dosiahnutie lepších vlastností energetických zariadení [14]. Je preto cieľom vytvoriť jednoduchý, lacný, netoxický postup prípravy so schopnosťou syntetizovať nanoštrukturované povrchy materiálov, s kontrolovaným tvarom a veľkosťou, ktoré môžu poskytnúť komplikovanejšie 2D tvary.

3 Ciele dizertačnej práce

Na základe potrieb vyplývajúcich z doterajšieho stavu problematiky v oblasti superkapacitorových štruktúr pre uskladnenie energie boli stanovené nasledovné ciele dizertačnej práce:

1. Navrhnuť a optimalizovať prípravu modelovej superkapacitorovej elektródy s využitím komerčného sulfidu kovu MoS_2 alebo WS_2 . Sledovať vplyv zloženia a prípravy aktívnej zmesi elektródy na schopnosť uskladnenia náboja.
2. Získať nové poznatky v oblasti prípravy vybraných sulfidov kovov metódou tepelne asistovanej konverzie a analyzovať ich vlastnosti vzhľadom na ich schopnosť uskladniť elektrický náboj.
3. Pripraviť superkapacitorové elektródy využívajúce sulfidy kovov získané tepelne asistovanou konverziou a charakterizovať ich mechanizmus uskladnenia elektrického náboja a jeho vzťah ku kapacite elektródy.
4. Pripraviť modelový superkapacitor s využitím sulfidu kovu a charakterizovať jeho správanie z hľadiska stability a kapacity.

4 Dosaiahnuté výsledky

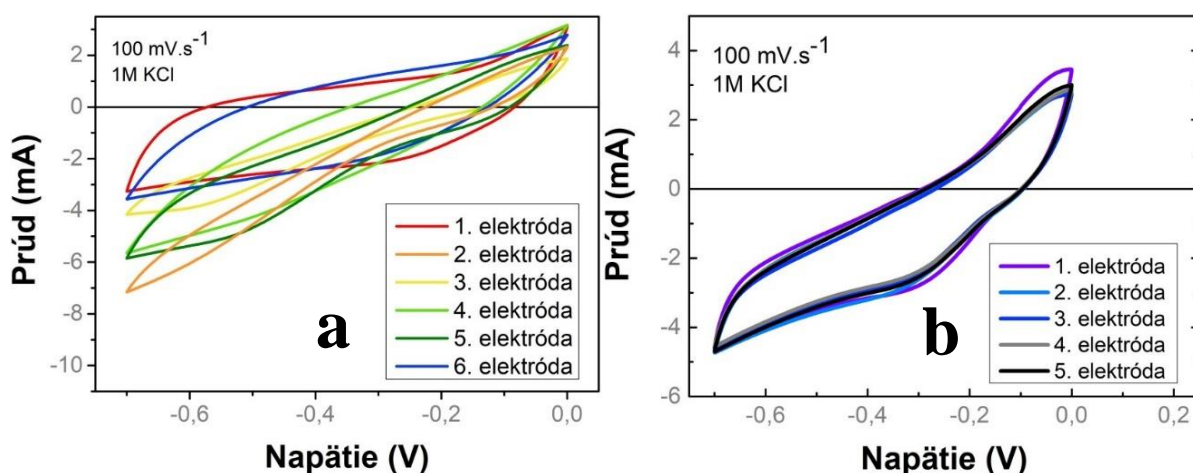
4.1 Optimalizácia procesu prípravy materiálov a elektród pre SC

Pri príprave SC bolo elementárnym cieľom dosiahnutie vysokej reprodukovateľnosti pripravených elektród. To bolo možné dosiahnuť iba za predpokladu celkovej homogenity výslednej aktívnej zmesi materiálov. Z tohto dôvodu bol v prvom kroku optimalizácie sledovaný vplyv použitého typu miešania na výsledné vlastnosti elektród. Boli medzi sebou porovnané ručné miešanie aktívneho materiálu a miešanie prostredníctvom hriadeľového miešadla spojeného s miešaním ponornou ultrazvukovou sondou. Spomenutými metódami boli zmiešané v hmotnostnom pomere 9:1 aktivovaný uhlík (AC) a poly-tetrafluóroetylén (PTFE). AC je bežne používaný materiál v komerčných superkapacitorových EDLC elektródach a PTFE slúži ako spojivo, ktoré zabezpečuje súdržnosť a adhéziu aktívneho materiálu na substráte. Zmiešaním týchto materiálov vznikla gélová hmota, ktorá bola následne nanosená na kovový substrát tzv. metódou „dr. blade“.

Po nanosení gélovej hmoty nasledovalo sušenie na vzduchu pri izbovej teplote po dobu 24 hodín. Z hotovej štruktúry boli pomocou lisu vyrezané kruhové elektródy o priemere 14 mm, ktorých veľkosť je vhodná na použitie do puzdra CR2032.

Pripravené elektródy boli charakterizované metódou cyklickej voltametrie (CV) za účelom zistenia elektrochemických a kapacitných vlastností. Merania boli uskutočnené v trojelektrodovom zapojení, kde boli pripravené elektródy pripojené ako pracovná elektróda, Pt elektróda ako pomocná elektróda a Ag/AgCl ako referenčná elektróda. Ako elektrolyt bol pre merania použitý 1M vodný roztok KOH.

Homogenita pripravených elektród bola testovaná na súbore 5 až 6 vzoriek. Obr. 4.1 a ukazuje významný rozptyl CV kriviek vzoriek pripravených z aktívneho materiálu miešaného len ručným miešaním, čo poukazuje na nedostatočnú homogenitu elektród pri tomto spôsobe spracovania aktívnej zmesi. Použitie hriadeľového miešadla v kombinácii s ponornou ultrazvukovou sondou (obr. 4.1b) výrazne zlepšili homogenitu pripravených elektród a bolo využívané pre prípravu všetkých vzoriek v nasledovných experimentoch.

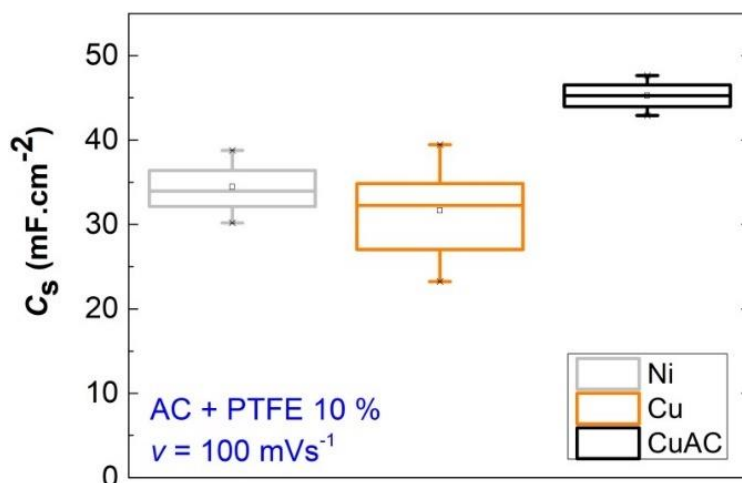


Obr. 4.1: Priebehy CV pri skenovacej rýchlosti 100 mV s^{-1} elektród pripravených **a)** ručným miešaním a **b)** hriadeľovým miešadlom v kombinácii s ponornou ultrazvukovou sondou.

Pri celkových elektrochemických vlastnostiach SC elektród zohráva úlohu nielen aktívny materiál, ale aj materiál substrátu. Kovový substrát musí spĺňať dôležité parametre

akými sú chemická stabilita v použítom elektrolyte, nízky prechodový odpor z hľadiska prenosu nosičov náboja z elektródy do externého obvodu a taktiež tvorí mechanickú pevnosť výsledných elektród.

Pri meraní vplyvu kovového substrátu boli porovnávané substráty niklu (Ni), medi (Cu) a medi s tenkou vrstvou aktívovaného uhlíka (CuAC). Tenká vrstva AC mala zabezpečiť zvýšenú adhéziu aktívneho materiálu na elektródach, čo bolo neskôr aj potvrdené. Po úspešnej optimalizácii prípravy a nanášania aktívneho materiálu, bola z hľadiska skúmania vplyvu substrátu použitá vrstva AC s PTFE v hmotnostnom pomere 9:1. Táto zmes vykazuje SC vlastnosti a môže byť teda použitá na optimalizáciu substrátu pre elektródy. Na obr. 4.2 sú ukázané výsledné rozptyly špecifických kapacít na skúmaných substrátoch, kde bolo pre každý substrát pripravených 10 elektród. Špecifické kapacity boli vypočítané z priebehov CV pri skenovacej rýchlosti 100 mV s^{-1} . Z výsledkov je zjavné, že najvyššia špecifická kapacita a najväčšia reprodukovateľnosť bola dosiahnutá na medenom substráte s tenkou vrstvou AC. Substrát CuAC bol taktiež jediný, ktorý poskytol dostatočnú chemickú stabilitu aktívnemu materiálu v použítom elektrolyte. Substráty Ni a Cu neposkytli dostatočnú chemickú stabilitu a vrstva aktívneho materiálu bola počas elektrochemického merania oddelená od substrátu.



Obr. 4.2: CV merania pri skenovacej rýchlosti $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ na rôznych substrátoch s vrstvou AC/Nafion, sušeného 6 hodín pri $170 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ďalším krokom v optimalizácii prípravy SC elektród bolo sledovanie vplyvu pomeru aktívnych materiálov disulfidu MoS_2 a AC. Elektródy boli pripravené pomocou metódy „dr. blade“ s rôznymi koncentraciami MoS_2 a AC, pričom spojivo (PTFE) tvorilo 10 % z celkovej hmotnosti materiálu. Bolo zvolených 5 možných pomerov od 100 % MoS_2 bez prítomnosti AC, až po nulovú koncentráciu MoS_2 , teda elektródu len s obsahom AC. Prostredníctvom elektrochemickej charakterizácie CV bol sledovaný vplyv pomerov MoS_2 a AC na špecifickú kapacitu pripravených elektród.

Najvyššie kapacity 54 mF cm^{-2} dosiahli elektródy pripravené s MoS_2 a AC v pomere 1:1. Z tohto dôvodu bol tento pomer použitý pri všetkých elektródach v nasledujúcich experimentoch.

V ďalšej časti práce bol skúmaný vplyv teploty dekompozície na výsledné vlastnosti elektród. Disulfidy MoS_2 boli pripravené termálnou dekompozíciou prekursora $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

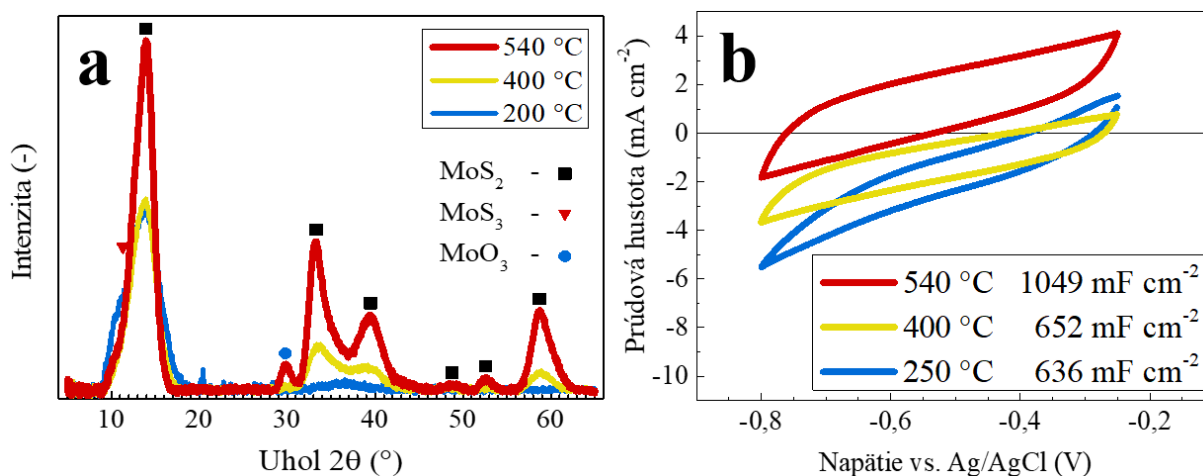
pri teplotách 250 °C, 400 °C a 540 °C v dusíkovej atmosfére. Termálna dekompozícia tiosolí za účelom získania MoS₂ zahŕňa dva kroky. Prvým je eliminácia amónnych kationov pre tvorbu MoS₃ a druhým redukcia kationov Mo⁶⁺ na Mo⁴⁺ a následná eliminácia síry. Proces odstránenia síry a reorganizovania mriežky je závislý od teploty [30].

Dekompozičná komora bola optimalizovaná pre podmienky experimentu a vytvorená priamo na našom pracovisku. Optimalizácia komory spočívala v upravení systému vŕhania dusíku a následného získania neinvazívneho prúdenia inertného plynu okolo jemného prášku prekursora. Teplota dekompozičnej komory bola nastavená v požadovanej teplote po dobu 2 hodín. Po dekompozícii boli disulfidy uložené po dobu niekoľkých hodín v dusíkovej atmosfére, až po ich vychladnutie na izbovú teplotu. Za účelom potvrdenia prítomnosti disulfidov bola vykonaná röntgenová difraktometria (obr. 4.3a).

V ďalšom kroku boli pripravené SC elektródy z pripravených materiálov. Pripravený disulfid, aktívovaný uhlík (AC) a poly-tetrafluóretylén (PTFE) boli zmiešané v hmotnostnom pomere 45:45:10 pomocou hriadeľového miešadla v kombinácii s ponornou ultrazvukovou sondou. Takto vzniknutá gélová zmes bola nanosená na substrát metódou „dr. blade“.

Pripravené elektródy boli podrobené štruktúrnym a elektrochemickým analýzám. Analýza prostredníctvom XRD ukázala prítomnosť MoS₂ v štruktúre. V závislosti od teploty termálnej dekompozície bol skúmaný krok rozkladu MoS₃ na MoS₂. Z priebehov v grafe na obr. 4.3 je viditeľný jasný vplyv teploty dekompozície na kryštalizáciu MoS₂, čo bolo potvrdené aj študovanou literatúrou [30]. Materiál pripravený dekompozičnou teplotou 200 °C vykazoval aj difrakčné maximá zodpovedajúce MoS₃ a kryštalického MoS₂. Pri vyššej teplote 400 °C už neboli pozorované difrakčné maximá pre MoS₂ a pri teplote 540 °C už bol zaznamenaný nárast kryštalickej fázy MoS₂ a difrakčné maximum MoO₃.

Trend nárastu kryštalickej fázy koreluje s nárastom dosiahnutej špecifickej kapacity. Najvyššia kapacita 1049 mF cm⁻² bola dosiahnutá na elektróde pripravenej pri najvyššej dekompozičnej teplote 540 °C. Vďaka tomuto výsledku bola v ďalších experimentoch použitá teplota termálnej dekompozície 540 °C.



Obr. 4.3: a) XRD záznam MoS₂ pripravených termálnou dekompozíciou pri rôznych teplotách a b) priebehy CV elektród na báze MoS₂ pripravených termálnou dekompozíciou.

4.2 Sulfidy na báze molybdénu a volfrámu

Príprava SC elektród prebiehala v dvoch krokoch. V prvom kroku boli pripravené prášky MoS_2 s WS_2 pomocou termálnej dekompozície prekursorov tetratiomolybdénanu amónneho - $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ a tetratiowolframanu amónneho - $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$.

Dekompozícia prebiehala v špeciálnej komore pri teplote $540\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodín v kontrolovanej atmosfére dusíku. Následne boli po dekompozícii jednotlivé prášky niekoľko hodín ponechané v dusíkovej atmosfére s postupným ochladením na izbovú teplotu.

Ako referencia boli takto pripravené disulfidy porovnané s komerčnými práškami disulfidov MoS_2 a WS_2 zakúpenými od spoločnosti Merck | Sigma Aldrich. V práci sú elektródy pripravené z komerčných práškov označené ako „KOM“ a elektródy pripravené pomocou termálnej dekompozície majú označenie „TD“.

Druhým krokom prípravy SC elektród bola príprava elektrochemicky aktívnej vrstvy z pripravených materiálov. Výsledkom termálnej dekompozície bol materiál v podobe jemného prášku. Vybraný pripravený alebo komerčný disulfid, AC a PTFE boli zmiešané pomocou hriadeľového a sonického miešadla. Pre porovnanie bola ako referencia pripravená SC elektróda s AC a PTFE v hmotnostnom pomere 90:10, teda bez prítomnosti disulfidu.

Materiály pripravené termálnou dekompozíciou boli skúmané pomocou Röntgenovej difraktometrie (XRD), za účelom potvrdenia prítomnosti MoS_2 a WS_2 . XRD záznam komerčných disulfidov potvrdil prítomnosť ostrých difrakčných maxim, čo je indikáciou vysokého rádu kryštalinity [31]. XRD záznam štruktúr pripravených termálnou dekompozíciou ukázal prítomnosť širších difrakčných maxim. Pre WS_2 sú charakteristické difrakčné maximá pozorované pri $13,2^\circ$ a $33,7^\circ$, ktoré korešpondujú s kryštalografiami (002) a (100). Pre MoS_2 sú charakteristické difrakčné maximá pri $13,2^\circ$; $25,6^\circ$ a $28,5^\circ$, ktoré korešpondujú s kryštalografiami (002), (004) a (100). Materiály pripravené termálnou dekompozíciou tiež ukázali difrakčné maximá oxidov WO_2 a MoO_3 prítomné v práškoch WS_2 a MoS_2 .

Ďalej bola práca venovaná charakterizácii SC elektród. Na zistenie kapacitných vlastností pripravených štruktúr boli uskutočnené elektrochemické merania cyklickej voltametrie pripravených SC elektród s komerčnými MoS_2 a WS_2 a disulfidmi pripravenými termálnou dekompozíciou. Výsledky odhalili významnú hysterézu všetkých priebehov, čo je indikáciou uskladnenia náboja v štruktúrach. Všetky elektródy na báze disulfidov odhalili väčšiu hysterézu v porovnaní s elektródami na báze aktivovaného uhlíka (AC), čo podporuje vysokú perspektívu disulfidov na prípravu SC s vysokou kapacitou. Pri porovnaní elektród s komerčnými a termálnou dekompozíciou pripravenými disulfidmi je pozorovaná vyššia hysteréza a tým aj vyššia špecifická kapacita pre elektródy pripravené prostredníctvom dekompozície.

Špecifická kapacita bola vypočítaná z priebehov CV voltametrie pri rôznych skenovacích rýchlostiach. Elektródy s materiálmi pripravenými pomocou termálnej dekompozície vykázali vysokú špecifickú kapacitu až 405 mF cm^{-2} a 396 mF cm^{-2} pri 10 mV s^{-1} . Tieto kapacity sú výrazne vyššie v porovnaní s 116 mF cm^{-2} a 180 mF cm^{-2} získanými na elektródach s komerčne zakúpenými MoS_2 a WS_2 , prípadne 59 mF cm^{-2} získanými na elektródach s AC.

Výsledky odhalili zvýšenie špecifickej kapacity pri nižších hodnotách skenovacích

rýchlostí pre všetky SC elektródy. Tento jav môže byť spojený s dvoma mechanizmami, kde prvým je pomalá difúzia iónov z elektrolytu na povrch elektród a do mikropórov v elektróde a druhým je Faradaický mechanizmus uskladnenia náboja založený na reverzibilných reakciách, ktorý je prezentovaný pre materiály s pseudokapacitnými vlastnosťami [32]. Menší nárast špecifickej kapacity pre štruktúru na báze AC pri poklese skenovacej rýchlosti je spôsobený dominantným mechanizmom uskladnenia energie formou elektrickej dvojvrstvy (EDLC). Mechanizmus EDLC je typicky prezentovaný pre SC elektródy s uhlíkovými materiálmi [33]. Pre takýto typ mechanizmu uskladnenia náboja samotná difúzia iónov ovplyvňuje špecifickú kapacitu len v malej mierke.

Obr. 4.5a znázorňuje prúd extrahovaný z priebehov CV vyneseny ako funkcia druhej odmocniny zo skenovacej rýchlosti. Takto získaný priebeh ponúka náhľad na spôsob mechanizmu uskladnenia náboja elektród na báze disulfidov. Lineárne správanie týchto priebehov odhalilo dominantný pseudokapacitný mechanizmus uskladnenia náboja pre pripravené SC elektródy s MoS_2 a WS_2 . To podporuje prítomnosť Faradaického mechanizmu uskladnenia náboja a jeho vplyv na vysoký nárast špecifickej kapacity pre materiály na báze disulfidov pozorovaný z prezentovaných výsledkov.

Dôležitým faktorom pre špecifickú kapacitu pri nízkych skenovacích rýchlostiach je morfológia povrchu a prítomnosť mikropórov v štruktúre. Póry s malými rozmermi sú v elektróde prístupné iónom len pri pomalých skenovacích rýchlostiach a to má za následok vyššiu hodnotu špecifickej kapacity, prípadne pomalé nabíjanie a vybíjanie. Prítomnosť pórov a celkový špecifický povrch aktívnej elektródy hrá preto dôležitú úlohu pri uskladnení elektrochemického náboja. To znamená, že veľký špecifický povrch maximalizuje aktívne miesta na uskladnenie náboja a dôsledkom toho sú vylepšené parametre SC elektród. Otázkou pre ďalšiu analýzu preto bolo, či zvýšenie špecifickej kapacity pozorované na elektródach s disulfidmi pripravenými termálnou dekompozíciou bolo spojené so zvýšením hustoty pórov v elektróde. Na tento účel bol vypočítaný morfológický faktor (ϕ) SC elektród.

Obr. 4.4b znázorňuje prúdovú hustotu ako funkciu rýchlosti skenovania. Túto závislosť možno korelovať s morfológiou poréznych štruktúr. Sú pozorované dva lineárne segmenty, ktoré predstavujú diferenciálnu kapacitu (C_d) a vonkajšiu diferenciálnu kapacitu ($C_{d,e}$) štruktúry. Morfológický faktor (ϕ) možno definovať ako pomer vnútorného (S_i) a celkového špecifického (S) povrchu [10], pričom diferenciálne kapacity $C_{d,i}$ a C_d predstavujú rozdielne kapacity tohto vnútorného a celkového špecifického povrchu štruktúry.

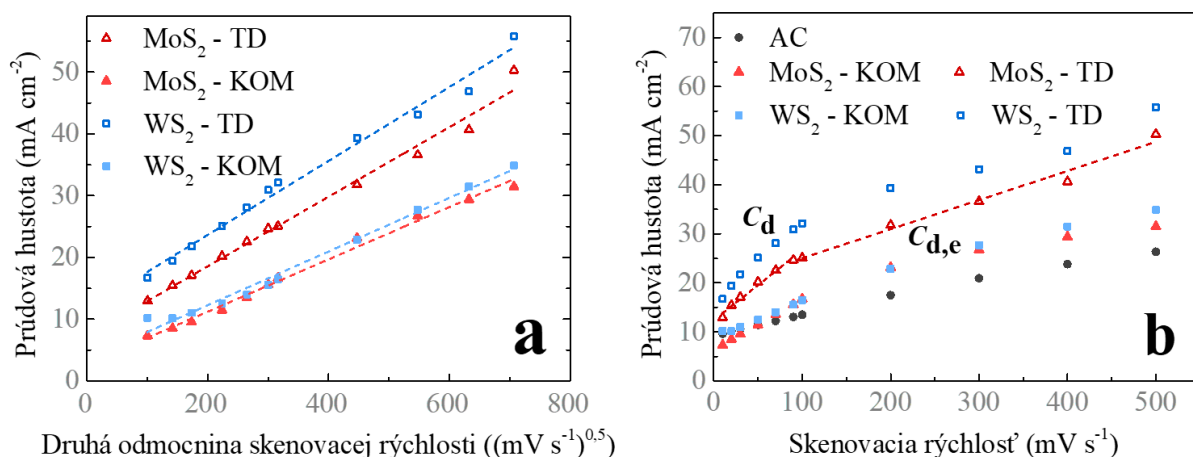
Vnútny povrch štruktúry (S_i) vyjadruje povrch ťažšie dostupný pre ióny z elektrolytu, ako napríklad mikropóry. Vonkajšia diferenciálna kapacita ($C_{d,e}$) teda vyjadruje rozdiel celkovej (C_d) a vnútornej diferenciálnej kapacity ($C_{d,i}$).

Morfológický faktor možno teda opísať ako pomer ťažko prístupných oblastí v štruktúre k celkovej topografii štruktúry, kde vyššie číslo znamená štrukturovanejší povrch.

Rozdiel v sklonoch priamok C_d a $C_{d,e}$ pozorovaných na Obr. 4.4b s meniacimi sa skenovacími rýchlosťami je spôsobený prítomnosťou povrchových oblastí umiestnených v ťažšie dostupných miestach pre ióny z elektrolytu. Tento efekt je spôsobený pomalým procesom iónového nabíjania v rámci vyšších skenovacích rýchlostí, kde ióny v elektrolyte nie sú schopné dosiahnuť ťažšie dostupné miesta štruktúry.

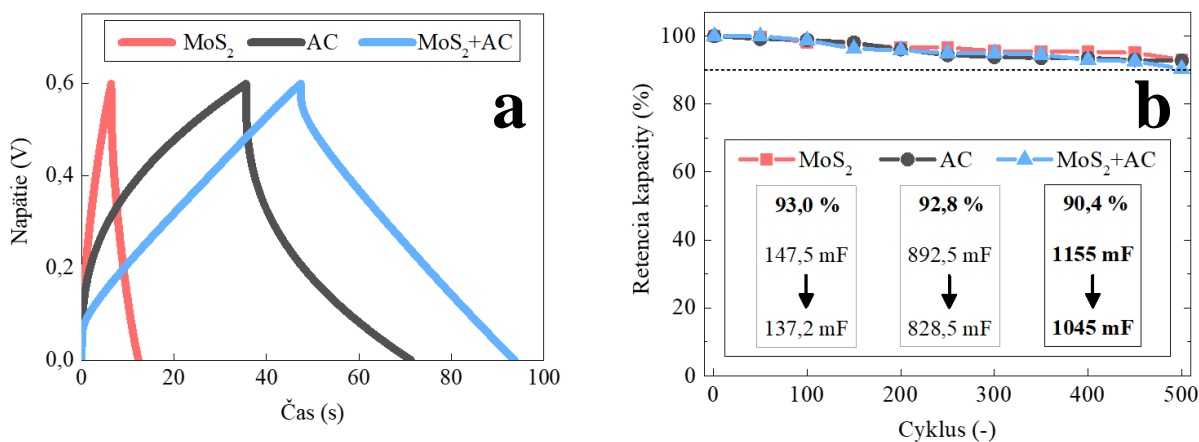
Všetky elektródy na báze disulfidov vykazovali vyšší morfológický faktor v porovnaní so štruktúrami na báze AC, čo naznačuje vyšší špecifický povrch a morfológiu týchto

elektrod. Nárast morfológického faktoru použitím termálnou dekompozíciou pripraveného WS_2 v porovnaní s komerčným indikuje vyšší počet ťažšie dostupných pórov v tejto štruktúre. Nebol však pozorovaný žiadny významný rozdiel v komerčných MoS_2 elektródach a tými pripravenými pomocou termálnej dekompozície. Okrem toho dosahovali elektródy s komerčným WS_2 napriek nižšiemu morfológickému faktoru $\phi = 0,335$ vyššiu špecifickú kapacitu 180 mF cm^{-2} v porovnaní s kapacitou 116 mF cm^{-2} extrahovanou pre komerčný MoS_2 s vysokým morfológickým faktorom $\phi = 0,650$. To naznačuje, že pozorovaný silný nárast špecifickej kapacity pri nízkych skenovacích rýchlostiach nemožno korelovať s morfológickými rozdielmi v štruktúrach.



Obr. 4.4: Prúdová hustota extrahovaná z cyklickej voltametrie ako funkcia **a)** druhej odmocniny rýchlosti skenovania, **b)** rýchlosti skenovania pre pripravené elektródy.

Za účelom analýzy cyklickej stability z hľadiska kapacity boli zostavené modelové SC. Boli pripravené SC v tzv. gombíkovom púzdre CR2032 s využitím elektród komerčného sulfidu MoS_2 s priemerom 14 mm. Zostavenie zariadenia v púzdre CR2032 je užitočný prístup na vyhodnotenie elektrochemických vlastností pre praktické aplikácie. Modelový SC bol zostavený v symetrickom zapojení, čo vyjadruje použitie rovnakých aktívnych materiálov pre kladnú aj zápornú elektródu.



Obr. 4.5: **a)** priebehy galvanostatického nabíjania a vybíjania symetrických SC pri použití rôznych aktívnych materiálov elektród, **b)** retencia kapacity rôznych aktívnych materiálov v závislosti od počtu cyklov.

Z priebehov meraní prostredníctvom CV pri použití čistého MoS₂, boli jasne viditeľné redoxné maximá poukazujúce na pseudokapacitný charakter uskladnenia náboja. Najväčšiu hysterézu korelujúcu s najvyššou dosiahnutou kapacitou až 1236 mF dosiahol SC na báze kombinácie materiálov MoS₂ s AC v hmotnostnom pomere 1:1. Tento výsledok ilustruje vysokú perspektívu hybridných kompozitných štruktúr, kombinujúcich vysokú vodivosť uhlíkových EDLC materiálov a vyššiu kapacitu pseudokapacitívnych materiálov na báze MoS₂.

Analýza cyklickej stability bola vyhodnocovaná prostredníctvom metódy galvanostatického nabíjania a vybíjania (GCD) pri použitom prúde 10 mA cm⁻² (obr. 4.5c, d). Rozdiely v zachovaní kapacít pripravených SC boli pri všetkých materiáloch minimálne, pričom najlepšiu retenciu kapacity až 93 % si po 500 cykloch zachoval SC na báze čistého MoS₂. Avšak SC na báze MoS₂ vykázal kapacitu vypočítanú z GCD len 147,5 mF. Vysokú kapacitu až 1155 mF dosiahol SC na báze kompozitu MoS₂ s AC.

Taktiež bola uskutočnená elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) na všetkých pripravených SC a bola analyzovaná prostredníctvom Nyquistovho znázornenia. EIS bola použitá na stanovenie ekvivalentného sériového odporu (ESR) elektród. Výsledky ukázali na nízky sériový odpor všetkých elektród v rozsahu 1,0 – 4,5 Ω. Hodnoty sériového odporu nesledujú trend kapacít rôznych materiálov. Merania GCD a tým aj kapacita vypočítaná z týchto meraní, nie sú významne ovplyvnené sériovým odporom. Preto je možné vyhodnotenú špecifickú kapacitu spojiť s elektrochemickými vlastnosťami pripravených SC.

4.3 Sulfidy na báze niklu

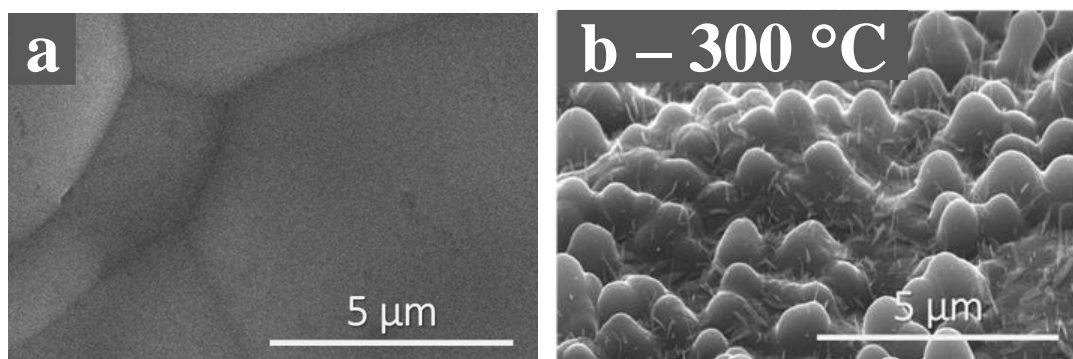
A Konvenčné spôsoby výroby nanoštruktúrovaných elektród NiS_x zahŕňajú niekoľko zložitých krokov s použitím viacerých prekursorov a techník. Je popísaná príprava elektród NiS_x jednoduchým jedнокrokovým procesom jednozónovej sulfurizácie niklovej peny. Je študovaný vývoj vysoko elektroaktívnych 2D-nanovločiek závislých od teploty sulfurizácie.

Sulfidy niklu (NiS₂, NiS) boli pripravené prostredníctvom jednozónového procesu sulfurizácie niklovej peny [34]. Niklová pena (1 cm x 2 cm) s pórovitosťou ≥95 %, 80-110 ppi bola očistená ponorením do 3 % vodného roztoku HCl na 30 minút a následne premytá deionizovanou vodou. Čistá niklová pena bola sulfurizovaná v špeciálne navrhnutej komore na chemické vylučovanie z plynnej fázy (CVD) [34]. Niklová pena bola umiestnená do stredu lodičky z oxidu hlinitého o dĺžke 10 cm na držiak vzorky vyrobený z kremeňa. Prášok síry (1,5 g) bol nanosený na oba konce lodičky. Schematické znázornenie sulfurizácie je uvedené v práci Sojkovej a spol. [35].

Elektródy na báze sulfidov niklu (NiS_x) boli pripravené sulfurizáciou niklovej peny v rozsahu teplôt od 200 °C do 400 °C. Čas sulfurizácie pre všetky elektródy bol 5 minút. Takto pripravené elektródy NiS_x boli charakterizované metódami skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM), röntgenovej spektroskopie difúzera energie (EDX) a Röntgenovej difraktometrie (XRD).

Metóda SEM bola uskutočnená za účelom preskúmania vplyvu parametrov sulfurizácie na morfológiu elektród. Je znázornený povrch niklovej peny pred (obr. 4.6a) a po sulfurizácii pri 300 °C po dobu 5 minút (obr. 4.6b). Makroskopická štruktúra niklovej peny zostáva po procese sulfurizácie nezmenená. Na povrchu niklovej peny boli úspešne narastené 2D-nanolupene NiS_x bez použitia spojiva prostredníctvom jednoduchej jednozónovej

sulfurizácie.



Obr. 4.6 SEM snímky **a)** substrátu niklovej peny a **b)** elektródy NiS_x sulfurizovanej po dobu 5 minút pri teplote 300 °C.

Bol skúmaný vplyv teploty termálnej dekompozície na štrukturálne a elektrochemické vlastnosti. Za týmto účelom boli analyzované elektródy čistej niklovej peny spolu s elektródami NiS_x pripravenými pri teplotách 200 °C, 250 °C, 300 °C, 375 °C a 400 °C. Na elektródach pripravených pri teplotách 250 °C, 300 °C a 375 °C je zreteľne pozorovaný hrbolčekovitý povrch s vysokou hustotou 2D nanolupienkov, pričom najvyššiu hustotu dosiahli pri 300 °C. Prítomnosť týchto nanolupienkov nebola pozorovaná pri teplotách sulfurizácie 200 °C a 400 °C. V rôznych publikovaných prácach [36-39] bolo uvedená, že 2D štruktúry založené na NiS_2 majú vysokú schopnosť uskladnenia energie. V porovnaní s inými NiS vrstvami boli publikované zlepšené kapacitné vlastnosti elektród s nanoštrukturovanými povrchmi, kde boli zlepšené vlastnosti spôsobené štruktúrou umožňujúcou ľahšiu (de)interkaláciu iónov elektrolytu do materiálu elektród znížením difúzneho odporu elektroaktívneho materiálu [40, 41].

Na bližšiu identifikáciu chemického zloženia elektród bola použitá metóda EDX. Síra a nikel boli zastúpené vo všetkých pripravených elektródach v rôznych koncentráciách. Pri nižšej teplote sulfurizácie nebola v elektródach prítomná takmer žiadna síra, čo naznačuje, že na získanie fázy sulfidu niklu je potrebná vyššia teplota sulfurizácie. So zvyšujúcou sa teplotou elektród z 200 °C na 400 °C pripravených prostredníctvom 5 minútovej sulfurizácie, sa atómový pomer Ni:S postupne znižoval. Najoptimálnejší stechiometrický pomer pre NiS_2 bol dosiahnutý na elektróde pripravenej pri 300 °C. Výsledky získané z EDX spolu so SEM odhalili, že rast nanolupienkov 2D- NiS_2 s vysokou hustotou je silne podporený pri teplotách sulfurizácie medzi 300 °C a 375 °C.

Za účelom identifikácie fáz pripravených NiS_x prítomných v elektródach bola uskutočnená analýza XRD. XRD záznamy pripravených elektród NiS_x ukázali, že pri 200 °C bola pozorovaná iba kovová fáza niklu. So zvýšenou teplotou sulfurizácie na 250 °C bolo pozorované aj malé difrakčné maximum korelujúce s NiS_2 fázou. Toto zvýšenie zodpovedá malému zvýšeniu 2D- NiS_2 nanolupienkov pozorovanému na obrázkoch zo SEM. Na XRD záznamoch elektród NiS_x pripravených pri vyšších sulfurizačných teplotách od 300 °C do 400 °C, boli pozorované výrazne vyššie difrakčné maximá NiS_x ako pri nižších teplotách. Difrakčné maximá korešpondujú s fázami síry, Ni_3S_2 , NiS_2 fáze a fáze NiS . Aj keď boli fázy NiS a NiS_2 prítomné v oboch elektródach pripravených pri 300 °C a 375 °C, najvyššia intenzita NiS_2 bola pozorovaná na elektróde pripravenej prostredníctvom sulfurizácie pri

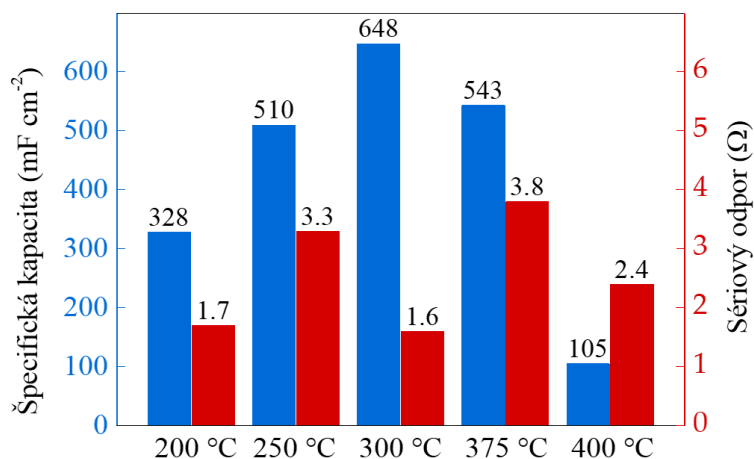
300 °C. Rovnakým spôsobom bola zvýšená koncentrácia 2D-NiS₂ pozorovaná prostredníctvom SEM, čo koreluje s výsledkami XRD, kde vrcholy intenzity pre NiS₂ boli vyššie na vzorke pripravenej pri 300 °C v porovnaní s 375 °C. Prostredníctvom pozorovaní týchto 2D-nanoštruktúr možno teda konštatovať, že zodpovedajú typu NiS₂. Toto tvrdenie bolo ďalej potvrdené elektródou pripravenou pri 400 °C, kde nebolo pozorované difrakčné maximum NiS₂ na XRD ani 2D-štruktúra prostredníctvom SEM.

Elektrochemické vlastnosti pripravených SC elektród na báze NiS_x boli charakterizované metódou cyklickej voltametrie (CV) v trojelektrodovom zapojení. Katodické a anodické lokálne maximá, prítomné vo všetkých elektródach, poukazujú na pseudokapacitný charakter mechanizmu uskladnenia náboja.

Bola uskutočnená elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) na všetkých elektródach NiS_x a bola analyzovaná prostredníctvom Nyquistovho znázornenia na stanovenie ekvivalentného sériového odporu (ESR) elektród. Bolo možné pozorovať, že priebehy EIS pri vysokých frekvenciách boli znázornené natiahnutým polkruhom. Odpor prenosu náboja, R_{CT}, je spojený s priemerom tohto polkruhu. Čím väčší je priemer polkruhu, tým väčšia je strata energie pri prenose náboja (nabíjanie/vybíjanie). Preto menšie polkruhy pre elektródy pripravené pri teplote sulfurizácie 250 °C, 300 °C a 375 °C vykreslené v Nyquistovom znázornení naznačili nižší odpor prenosu nosičov náboja, čo je prejavom vynikajúcich vlastností nanolupienkov 2D-NiS₂ oproti štruktúram NiS.

Špecifické kapacity a sériové odpory všetkých elektród na báze NiS_x vyhodnotené z priebehov CV nameraných pri rýchlosti skenovania a priebehov EIS sú zobrazené na Obr. 4.7. Medzi elektródami bol pozorovaný jasný trend. Elektródy pripravené pri 200 °C a 400 °C vykazovali nižšie špecifické kapacity 328 mF cm⁻² a 105 mF cm⁻². Tieto nižšie kapacity súhlasia s výsledkami dosiahnutými prostredníctvom SEM, EDX aj XRD, kde neboli pozorované žiadne 2D nanoštruktúry NiS₂ pre spomínané elektródy. Potvrdením tohto trendu sú aj elektródy s vyššími špecifickými kapacitami 510 mF cm⁻² (pre 250 °C) a 543 mF cm⁻² (pre 375 °C), kde boli pozorované 2D-nanovločky NiS₂. Maximálnu špecifickú kapacitu 648 mF cm⁻² dosiahli elektródy pripravené sulfurizáciou pri 300 °C. Na základe analýz SEM, XRD a EDX najvyššia hodnota špecifickej kapacity bola dosiahnutá na elektródach s najvyššou hustotou nanolupienkov 2D-NiS₂ na povrchu elektród. Bolo dokázané, že kapacitné vlastnosti 2D-štruktúr na báze NiS₂ sú výrazne vyššie v porovnaní s NiS [36-39]. Preto je vhodným predpokladom, že dominantný príspevok ku špecifickej kapacite elektród NiS_x pochádza z prítomnosti 2D nanolupienkov NiS₂.

Obr. 4.7 poukazuje na nízky sériový odpor všetkých elektród v rozsahu 1,7 - 3,8 Ω. Hodnoty sériového odporu nesledujú trend špecifických kapacít získaných pri rôznych teplotách sulfurizácie. Merania pri nízkych rýchlostiach skenovania a tým aj kapacita vypočítaná z týchto meraní, nie sú významne ovplyvnené sériovým odporom. Preto je možné špecifickú kapacitu spojiť so štrukturálnymi a morfológickými vlastnosťami elektród.



Obr. 4.7: Špecifické kapacity vypočítané z cyklickej voltametrie pri rýchlosti skenovania 5 mV s^{-1} a sériové odpory odčítané z meraní EIS elektród na báze NiS_x pripravených pri rôznych teplotách sulfurizácie.

Elektrody pripravené pri $300 \text{ }^\circ\text{C}$, ktoré dosahovali najvyššiu špecifickú kapacitu boli ďalej analyzované pomocou CV pri rôznych rýchlostiach skenovania. Výsledky odhalili posun polôh redukčných maxím smerom k záporným hodnotám napätia pri zvýšení rýchlosti skenovania. Tento proces môže byť spojený s pomalšou rýchlosťou difúzie OH^- iónov pri vyšších rýchlostiach skenovania [42, 43], čo naznačuje obmedzenú (de)interkaláciu iónov do mriežky. Dôsledkom toho je pozorovaný nárast špecifickej kapacity s klesajúcou rýchlosťou skenovania. Na plné využitie vysokej špecifickej kapacity pripravených SC elektród na báze NiS_x sú preto potrebné nižšie rýchlosti nabíjania a vybíjania.

Prostredníctvom CV bola meraná cyklická stabilita ako kritický parameter na určenie vlastností akumulácie energie pripravených elektród. Elektroda pripravená pri $300 \text{ }^\circ\text{C}$ si zachovala 90,7 % kapacity po 3000 CV cykloch oproti 89,4 % po iba 500 cykloch na elektróde pripravenej pri $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Tento výsledok ilustruje vynikajúcu elektrochemickú stabilitu 2D nanoštruktúr NiS_2 . Elektroda pripravená pri $300 \text{ }^\circ\text{C}$ je schopná získať 103 % a 100 % počiatočnej špecifickej kapacity po 500 a 1000 cykloch. Nárast kapacity v prvých 500 cykloch možno interpretovať prostredníctvom postupnej aktivácie elektrochemických procesov aktívnych látok sa na začiatku. Preto tieto výsledky demonštrujú perspektívne elektrochemické vlastnosti a vynikajúcu cyklickú stabilitu pripravených elektród NiS_x .

4.4 Hydroxidy na báze niklu

Pri skúmaní vlastností elektród na báze hydroxidu boli všetky elektródové materiály deponované na substrát niklovej peny (NF) s rozmermi. Na očistené elektródy boli následne deponované štyri typy aktívnych materiálov (čistý $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - označovaný ako $\text{Ni}(\text{OH})_2$, kompozit $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a PVP - označovaný ako $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -PVP, kompozit $\text{Ni}(\text{OH})_2$, PVP a elektrochemicky deponovaným $\text{Co}(\text{OH})_2$ - označovaný ako $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -PVP-elchem, a kompozit $\text{Ni}(\text{OH})_2$, PVP a chemicky deponovaným $\text{Co}(\text{OH})_2$ - označovaný ako $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -PVP-chem).

Prvým typom SC elektródy bol čistý $\text{Ni}(\text{OH})_2$ deponovaný na niklovú penu. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bol deponovaný na substrát jeho uvoľňovaním z nikel-amónneho komplexu a ukladaním na substrát. Proces prípravy tohto komplexu bol uskutočnený v dvoch krokoch, vytvorením

Ni(OH)₂ a jeho rozpustením pomocou NH₄OH. Získaný komplex bol filtrovaný a raz premytý roztokom KNO₃ cez filtračný papier. Posledným krokom bolo rozpustenie Ni(OH)₂ v NH₄OH. V dôsledku toho vznikol modrý priehľadný roztok nikel-amónneho komplexu. Niklová pena bola ponorená do nikel-amónneho komplexu na 48 hodín a dodatočne boli elektródy opláchnuté v deionizovanej vode, sušené na vzduchu po dobu 24 hodín a následne odvážené.

Elektródy Ni(OH)₂-PVP boli pripravené rovnakým spôsobom ako elektródy s čistým Ni(OH)₂ s pridaním zložky PVP do nikel-amónneho komplexu. PVP bol pridaný na základe povrchovo aktívnych vlastností, pre zlepšenie adhézie a mechanických vlastností deponovaných vrstiev aktívneho materiálu a tým aj ich elektrochemické vlastnosti [44, 45]. Pridaním PVP bola ovplyvnená morfológia usadenín Ni(OH)₂ a zloženie prostredníctvom tvorby kompozitu Ni(OH)₂/PVP.

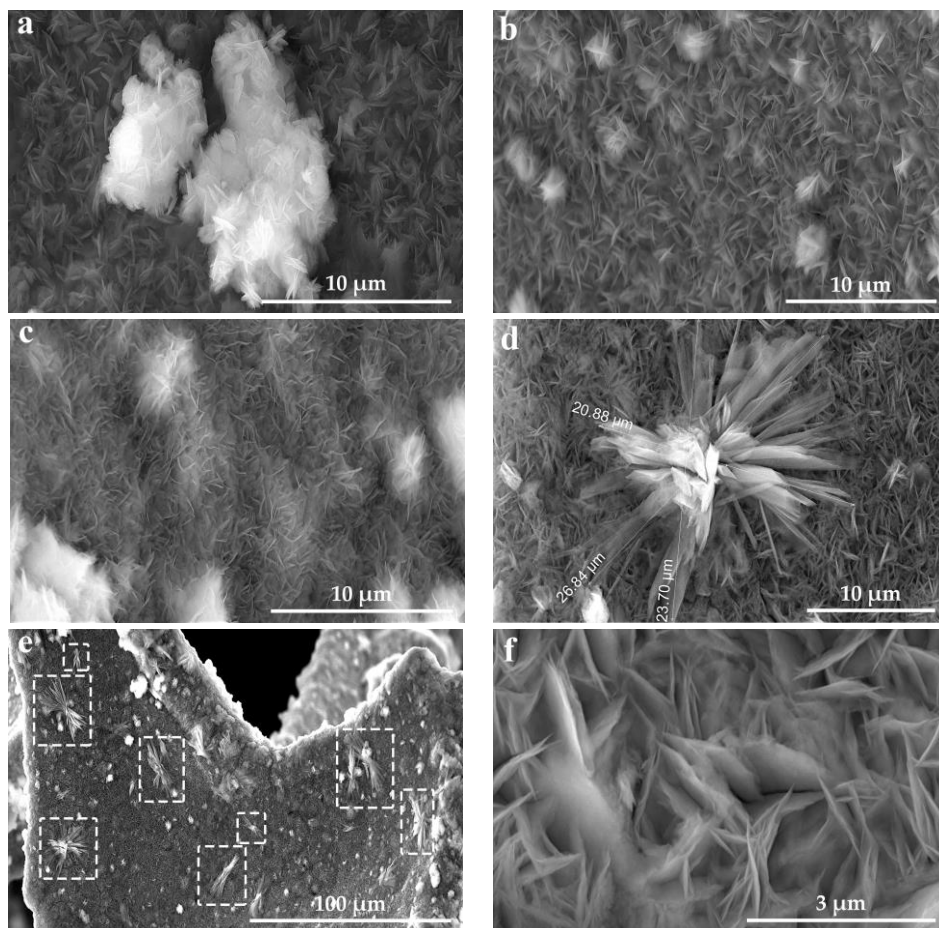
Elektródy Ni(OH)₂-PVP-Co-elchem boli pripravené dodatočnou modifikáciou elektród na báze Ni(OH)₂-PVP. Po depozícii Ni(OH)₂-PVP na povrch niklovej peny boli elektródy ďalej podrobené elektrochemickej depozícii Co(OH)₂. Co(OH)₂ bolo nanesené na substrát pomocou elektrolytického vylučovania z relatívne zriedeného roztoku dusičnanu kobaltnatého.

Elektródy Ni(OH)₂-PVP-Co-chem boli rovnako ako elektródy Ni(OH)₂-PVP-Co-elchem pripravené modifikáciou elektród na báze Ni(OH)₂-PVP. Po depozícii Ni(OH)₂-PVP na povrch niklovej peny boli následne elektródy podrobené chemickej depozícii v roztoku Co(NO₃)₂.

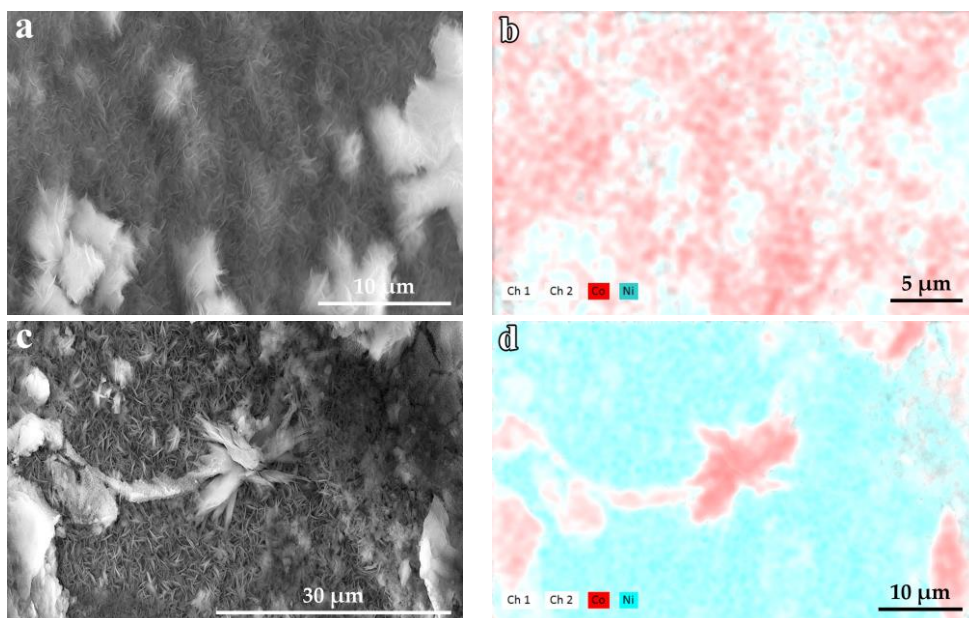
Elektródy na báze Ni(OH)₂ boli charakterizované pomocou techník XRD, optického mikroskopu, SEM a EDX. Pomocou röntgenovej difraktometrie bola vo všetkých pripravených elektródach identifikovaná prítomnosť kovovej fázy niklu a β-fázy Ni(OH)₂. Prítomnosť Co(OH)₂ nebola potvrdená metódou XRD, avšak túto skutočnosť bolo možné vysvetliť nižším množstvom Co(OH)₂.

Optický mikroskop bol použitý za účelom primárneho skúmania morfológie pripravených elektród. Elektródy čistého Ni(OH)₂ boli skúmané pred a po cyklovaní. Bola zistená prítomnosť Ni(OH)₂ (svetlo zelenej farby [46]) a nabitej (zoxidovanej) fázy NiOOH (čiernej farby [47]). Analýza elektródy pred cyklovaním jasne ukázala, že povrch elektródy je pokrytý vysoko rozvetvenými časticami Ni(OH)₂. Pri analýze elektródy podrobenej cyklovaniu bolo zrejme sčernenie elektroaktívneho materiálu Ni(OH)₂. Zároveň niekoľko častíc zostalo stále zelenej farby. Tento jav môže byť vysvetlený vysokým odporom v podobe veľkej dráhy nosičov náboja, čo spôsobilo neschopnosť elektrochemického procesu vo vzdialených častiach rozvetvených častíc Ni(OH)₂.

Analýza pomocou SEM bola vykonaná za účelom sledovania vplyvu rôznych depozičných metód na morfológiu elektród. SEM potvrdila dramatické zníženie veľkosti zhlukov kryštálov Ni(OH)₂ v elektródach pripravených pridaním PVP. Na elektróde pripravenej chemickou depozíciou Co(OH)₂ boli na povrchu, okrem nanolupienkov Ni(OH)₂, zreteľne viditeľné aj kvetové nanoštruktúry kryštálov Co(OH)₂. Špecifický povrch aktívnych látok je dôležitou vlastnosťou pre celkové vlastnosti SC elektród [48].



Obr. 4.8: SEM snímky elektród **a)** čistého $\text{Ni}(\text{OH})_2$, **b)** $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-PVP}$, **c)** $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-PVP-Co-elchem}$ a **d), e), f)** $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-PVP-Co-chem}$.



Obr. 4.9: SEM snímky a zodpovedajúca mapa distribúcie prvkov SC elektród pre: **a), b)** $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-PVP-Co-elchem}$ a **c), d)** $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-PVP-Co-chem}$ (kryštál podobný kvetu v strede).

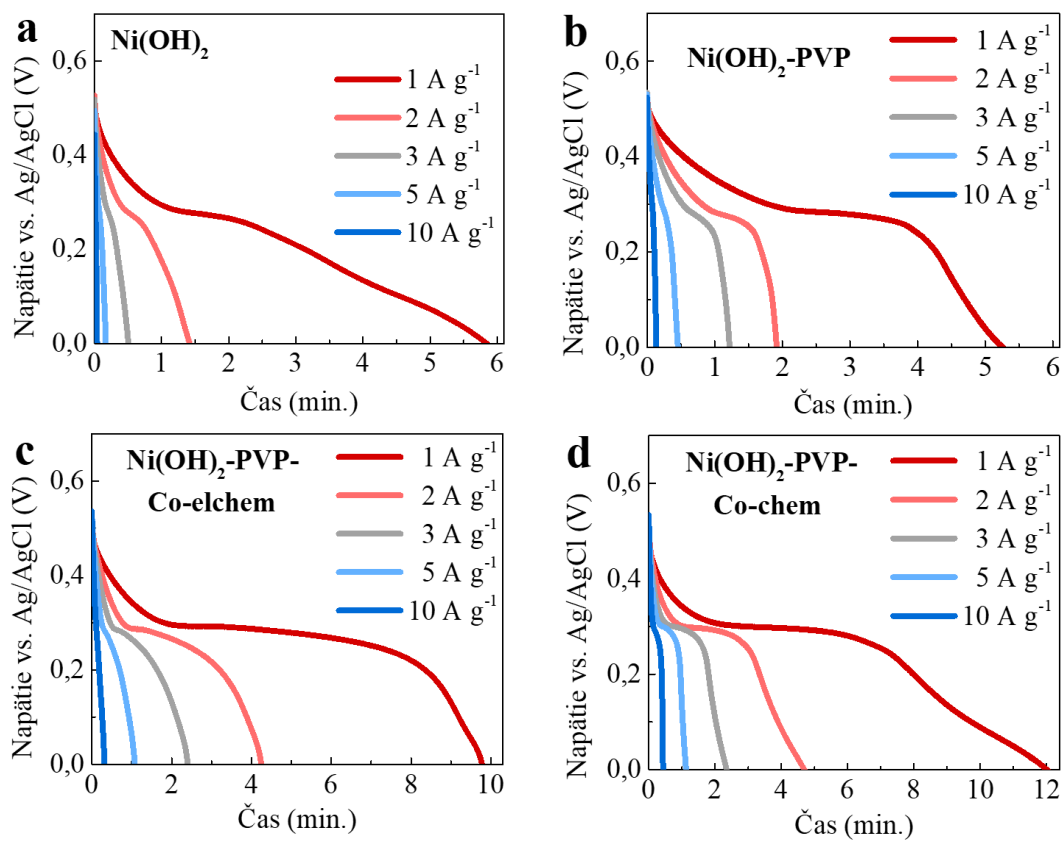
Na obr. 4.9 je znázornené mapovanie prvkov, použité primárne za účelom zistenia

distribúcie kryštálov Co(OH)_2 na povrchu elektród. Boli zistené dva rozdiely medzi chemickou a elektrochemickou metódou aktivácie Co(OH)_2 . Pre elektródy pripravené pomocou elektrochemickej aktivácie (Ni(OH)_2 -PVP-Co-elchem), bola distribúcia Co(OH)_2 rovnomerná, čo poukazuje na vysokú štruktúrovanosť povrchu Ni(OH)_2 . Elektródy pripravené pomocou výlučne chemickej aktivácie (Ni(OH)_2 -PVP-Co-elchem) dosiahli nerovnomernú distribúciu Co(OH)_2 , pričom došlo k formovaniu kryštálov podobných kvetom pozostávajúcich z Co(OH)_2 .

Metóda XPS bola vykonaná za účelom analýzy zloženia deponovaných materiálov na povrchu elektród. V závislosti od spôsobu prípravy pozostávalo zloženie elektród z draslíku, kyslíku, uhlíku a kobaltu, pričom len elektródy aktivované Co(OH)_2 obsahovali kobalt.

CV bola použitá za účelom identifikácie elektrochemických rozdielov v pripravených elektródach. Pri meraní všetkých CV bol použitý 1M elektrolyt KOH. Priebehy CV ukázali rozdiely medzi elektrochemickým vlastnosťami SC elektród. Lokálne maximá prúdovej hustoty v priebehoch CV predstavujú maximálne prúdové hustoty pre jednotlivé redoxné reakcie. Forma, poloha a prúdová hustota týchto redoxných maxim boli medzi rôzne pripravenými elektródami odlišné. Elektródy s prítomnosťou Co(OH)_2 vykazovali vyššie prúdové hustoty redoxných maxim v porovnaní s elektródami bez prítomnosti Co(OH)_2 . Elektródy Ni(OH)_2 bez PVP dosahovali spomedzi všetkých elektród najnižšie prúdové hustoty.

Ďalšou metódou elektrochemickej charakterizácie bolo GCD pripravených elektród. Na obr. 4.10 sú priebehy vybíjania elektród na báze Ni(OH)_2 pripravených a aktivovaných rôznymi metódami. Pri analýze uvedených priebehov bol jasne pozorovaný vplyv metódy prípravy elektród na výsledný tvar a čas vybíjania. Elektróda Ni(OH)_2 s PVP a Co(OH)_2 aktivovaným pomocou chemickej depozície ukázala najdlhšie vybíjacie časy, čo poukazuje na najväčšiu špecifickú kapacitu elektród. Špecifická kapacita elektródy Ni(OH)_2 -PVP bola vyššia než elektródy bez PVP pri vyšších prúdových hustotách, no pri nízkych prúdových hustotách bola kapacita takmer rovnaká. K tomuto javu došlo z dôvodu vyššieho prechodového odporu v zhlukoch kryštálov Ni(OH)_2 . Na povrchu elektród bez obsahu PVP sa vytvorilo väčšie množstvo zhlukov kryštálov, čo bolo potvrdené prostredníctvom SEM. Zhluky Ni(OH)_2 kryštálov tvoria veľmi rozvetvenú štruktúru kde je každá častica spojená s povrchom elektródy prostredníctvom koreňa, ktorý má malý prierez. Pri nízkych skenovacích rýchlostiach je úbytok napätia nízky z dôvodu malej prúdovej hustoty, no pri vysokých skenovacích rýchlostiach sa úbytok napätia násobne zvýši. Potlačenie vzniku príliš rozvetvených kryštálov je teda jedným zo základných kľúčov pre vývoj SC materiálov. Aktivácia povrchu Ni(OH)_2 prostredníctvom Co(OH)_2 oboma spôsobmi viedla k zvýšeniu špecifickej kapacity elektród. Co(OH)_2 pripravený prostredníctvom chemickej depozície vykázal vo všeobecnosti lepšie vlastnosti než ten pripravený elektrochemickou depozíciou.



Obr. 4.10: Priebiehy vybíjania pri rôznych prúdových hustotách pre elektródy: **a**) Ni(OH)_2 , **b**) $\text{Ni(OH)}_2\text{-PVP}$, **c**) $\text{Ni(OH)}_2\text{-PVP-Co-elchem}$ a **d**) $\text{Ni(OH)}_2\text{-PVP-Co-chem}$.

5 Hlavné prínosy dizertačnej práce

Na základe dosiahnutých výsledkov počas vypracovania dizertačnej práce zaoberajúcej sa vývojom a charakterizácií superkapacitorových štruktúr pre uskladnenie energie je možné prínosy zhrnúť v nasledovných bodoch:

- Navrhnutá a optimalizovaná príprava modelových superkapacitorových elektród s využitím komerčných sulfidov kovov MoS_2 a WS_2 , vzhľadom na sledovanie vplyvu zloženia a prípravy aktívnej zmesi elektród na schopnosť uskladnenia náboja.
- Získané nové poznatky v oblasti prípravy superkapacitorových elektród na báze sulfidov kovov MoS_2 a WS_2 získaných metódou tepelne asistovanej konverzie prostredníctvom dekompozície.
- Získané nové poznatky v oblasti prípravy superkapacitorových elektród na báze sulfidov kovov NiS_2 a NiS získaných metódou tepelne asistovanej konverzie prostredníctvom sulfurizácie.
- Získané nové poznatky v oblasti prípravy superkapacitorových elektród na báze hydroxidov prechodných kovov Ni(OH)_2 a Co(OH)_2 získané metódou tepelne asistovanej konverzie prostredníctvom chemickej depozície.
- Získané nové poznatky v oblasti charakterizácie a analýzy superkapacitorových elektród získaných vybranými metódami tepelne asistovanej konverzie z hľadiska mechanizmu uskladnenia elektrického náboja a jeho vzťah ku kapacite elektród.
- Získané nové poznatky v oblasti prípravy modelových superkapacitorov s využitím sulfidov prechodných kovov v púzdre CR2032 a ich charakterizácie z hľadiska stability a kapacity.

6 Záver

Dizertačná práca bola zameraná na štúdium, prípravu, charakterizáciu a optimalizáciu elektród na báze perspektívnych sulfidov a hydroxidov prechodných kovov pre superkapacitory. V práci bol uskutočnený prehľad aktuálneho stavu superkapacitorových štruktúr týchto materiálov a identifikované potreby v ich ďalšom výskume a vývoji. Jednou z hlavných výziev pre širšiu aplikáciu superkapacitorov v priemysle je zvyšovanie kapacity týchto prvkov využitím progresívnych materiálov so schopnosťou uskladnenia náboja na pseudokapacitnom princípe.

Prvotnou fázou práce bol preto návrh prípravy modelovej superkapacitorovej elektródy s využitím komerčných sulfidov prechodných kovov MoS_2 a WS_2 . V rámci tejto fázy boli zistené vplyvy rozličných parametrov na elektrochemické vlastnosti materiálov, na základe ktorých bol následne stanovený postup prípravy elektród. Výsledkom optimalizovaného postupu prípravy bolo dosiahnutie homogénnych vlastností superkapacitorových elektród v procese prípravy. U elektród na báze MoS_2 a WS_2 bol potvrdený pseudokapacitný mechanizmus uskladnenia náboja v štruktúre, ktorý je zodpovedný za dosiahnutie vyšších kapacitných vlastností disulfidov v porovnaní s klasickými uhlíkovými materiálmi.

Prostredníctvom nadobudnutých poznatkov v oblasti prípravy elektród tepelne asistovanou konverziou metódou dekompozície boli dosiahnuté výrazne lepšie kapacitné vlastnosti nami pripravených disulfidov až 405 mF cm^{-2} pri 5 mV s^{-1} , v porovnaní so 180 mF cm^{-2} dosiahnutých na komerčne zakúpených disulfidoch. Disulfidy MoS_2 a WS_2 preukázali vynikajúce elektrochemické vlastnosti a sú perspektívnymi materiálmi pre superkapacitorové aplikácie. Bola potvrdená možnosť aplikácie tepelne asistovanej konverzie metódou dekompozície pri tvorbe vysokokapacitných elektród, výsledkom čoho bolo publikovanie našich výsledkov vo vedeckej práci [49].

Na základe dosiahnutých výsledkov bol pripravený modelový superkapacitor v symetrickom zapojení elektród v púzde CR2032 s využitím MoS_2 . Výsledné superkapacitory dosahovali retenciu kapacity až 93 % po 500 cykloch galvanostatického nabíjania a vybíjania, s dosiahnutou kapacitou až 1155 mF. Dosiahnutá kapacita a cyklická stabilita dokazuje vysokú perspektívu použitia hybridných kompozitných štruktúr na báze disulfidov prechodných kovov.

V druhej fáze práce bola prezentovaná úspešná jednokroková príprava a charakterizácia nanoštruktúrovaných sulfidov na báze Ni. Elektródy boli pripravené tepelnou konverziou pomocou jednozónového procesu sulfurizácie niklovej peny pre aplikácie superkapacitorov bez použitia elektrochemicky menej aktívneho spojiva. Bolo ukázané, že zloženie sulfidov niklu a rast kryštálov je možné dobre kontrolovať nastavením teploty procesu sulfurizácie. Boli pripravené nanoštrukturované 2D- NiS_2 s optimálnou teplotou sulfurizácie pri $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Prítomnosť nanovločiek 2D- NiS_2 pri teplotách sulfurizácie 250, 300 a $375 \text{ }^\circ\text{C}$ bola potvrdená pomocou SEM, EDX a XRD metód. Na pripravených vzorkách superkapacitorových elektród bol potvrdený pseudokapacitný mechanizmus uskladnenia náboja. Prítomnosť štruktúr NiS_2 viedla k zvýšeným elektrochemickým vlastnostiam vyrobených elektród. Najvyššia špecifická kapacita 648 mF cm^{-2} pri 5 mV s^{-1} a retencia kapacity 90,7 % po 3000 cykloch bola dosiahnutá na elektródach pripravených pri teplote $300 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 minút. Vysoká kapacita týchto elektród koreluje s vysokou hustotou 2D-nanovločiek NiS_2 . Tieto dosiahnuté výsledky

ukázali, že teplota parametrov sulfurizácie môže mať veľký vplyv na elektrochemické vlastnosti sulfidov niklu. Dosiahnuté výsledky boli publikované v práci [50] a ukázali vysokú perspektívu použitia sulfurizácie pri tvorbe 2D-nanoštrukturovaných materiálov pre superkapacity s vysokou energetickou hustotou.

Tretou fázou práce bol návrh a aplikácia metódy prípravy pseudokapacitnej elektródy na báze materiálu $\text{Ni}(\text{OH})_2$. V rámci tejto fázy bol určený optimálny spôsob vytvorenia elektródy pomocou rozkladu komplexu niklu a amoniaku v prítomnosti PVP s následnou chemickou aktiváciou. Táto metóda je jednoduchá a nevyžaduje drahé činidlá ani vysoké teploty. Boli pripravené tzv. elektródy bez spojiva, čo zvýšilo hmotnostný pomer elektroaktívnych látok a tým aj kapacitu a stabilitu elektród. Výsledná špecifická kapacita elektród dosiahla až 1408 F g^{-1} pri 1 A g^{-1} . V rámci tejto fázy bol tiež diskutovaný vplyv PVP na vlastnosti elektród. Ukázalo sa, že prítomnosť PVP v komplexe niklu a amoniaku potláča tvorbu vysoko rozvetvených častíc na povrchu elektród. Súčasne sa ukázalo, že potlačenie tvorby vysoko rozvetvených častíc zvyšuje špecifickú kapacitu elektród pri vyšších prúdoch nabíjania a vybíjania. Tento mechanizmus bol spojený so zvýšením elektrickej vodivosti v štruktúre, najmä vo vysoko štrukturovaných častiach elektród.

Pri porovnaní výsledkov s existujúcimi technikami bol odhalený potenciál implementácie metódy pri tvorbe veľkoplošných elektród pre uskladnenie energie a výsledky tejto fázy práce boli publikované v práci [51].

Výsledkom tejto práce bolo okrem naplnenia všetkých tém aj vytvorenie nového technického a znalostného zázemia pre ďalší výskum v oblasti prípravy a elektrochemickej charakterizácie superkapacitorov. Za týmto účelom bolo vybudované nové pracovisko s viacerými úsekmi pre rôzne kroky prípravy superkapacitorových elektród a ich elektrochemickej charakterizácie.

7 Summary

The dissertation was focused on the study, preparation, characterization and optimization of electrodes based on promising sulfides and hydroxides of transition metals for supercapacitors. In the thesis, an overview of the current state of supercapacitor structures of these materials was carried out and the needs for their further research and development were identified. One of the main challenges for the wider application of supercapacitors in industry is increasing the capacity of these elements by using progressive materials with the ability to store charge on the pseudocapacitive principle.

Therefore, the initial phase of the work was a proposal for the preparation of a model supercapacitor electrode using commercial sulfides of transition metals MoS_2 and WS_2 . Within this phase, the effects of various parameters on the electrochemical properties of the materials were determined, on the basis of which the electrode preparation procedure was subsequently determined. The result of the optimized preparation procedure was the achievement of homogeneous properties of the supercapacitor electrodes in the preparation process. In MoS_2 and WS_2 -based electrodes, the pseudocapacitive mechanism of charge storage in the structure was confirmed, which is responsible for achieving higher capacitive properties of disulfides compared to classical carbon materials.

By means of the acquired knowledge in the field of preparation of electrodes by heat-assisted conversion by decomposition method, significantly better capacitance properties of disulfides prepared by us were achieved up to 405 mF cm^{-2} at 5 mV s^{-1} , compared to 180 mF cm^{-2} achieved on commercially purchased disulfides. MoS_2 and WS_2 disulfides have shown excellent electrochemical properties and are promising materials for supercapacitor applications. The possibility of applying heat-assisted conversion by the decomposition method in the formation of high-capacity electrodes was confirmed, resulting in the publication of our results in a scientific paper [49].

Based on the achieved results, a model supercapacitor was prepared in a symmetrical connection of electrodes in a CR2032 case using MoS_2 . The resulting supercapacitors achieved capacity retention of up to 93% after 500 cycles of galvanostatic charging and discharging, with a capacity of up to 1155 mF achieved. The achieved capacity and cyclic stability prove the high perspective of using hybrid composite structures based on transition metal disulfides.

In the second phase of the work, a successful one-step preparation and characterization of Ni-based nanostructured sulfides was presented. The electrodes were prepared by thermal conversion using a single-zone sulfurization process of nickel foam for supercapacitor applications without the use of an electrochemically less active binder. It has been shown that nickel sulfide composition and crystal growth can be well controlled by adjusting the temperature of the sulfurization process. Nanostructured 2D- NiS_2 with an optimal sulfurization temperature of $300 \text{ }^\circ\text{C}$ was prepared. The presence of 2D- NiS_2 nanoflakes at sulfurization temperatures of 250, 300 and $375 \text{ }^\circ\text{C}$ was confirmed using SEM, EDX and XRD methods. The pseudocapacitive charge storage mechanism was confirmed on the prepared samples of supercapacitor electrodes. The presence of NiS_2 structures led to increased electrochemical properties of the fabricated electrodes. The highest specific capacitance of 648 mF cm^{-2} at 5 mV s^{-1} and a capacitance retention of 90.7% after 3000 cycles was achieved

on electrodes prepared at 300 °C for 5 min. The high capacity of these electrodes is correlated with the high density of 2D NiS₂ nanoflakes. These achieved results showed that the temperature of sulfurization parameters can have a great influence on the electrochemical properties of nickel sulfides. The achieved results were published in [50] and showed a high perspective of using sulfurization in the creation of 2D-nanostructured materials for supercapacitors with high energy density.

The third phase of the work was the design and application of a method for preparing a pseudocapacitive electrode based on Ni(OH)₂ material. Within this phase, the optimal way to create an electrode was determined using the decomposition of the nickel and ammonia complex in the presence of PVP with subsequent chemical activation. This method is simple and does not require expensive reagents or high temperatures. The so-called electrodes without a binder, which increased the mass ratio of electro-active substances and thus the capacity and stability of the electrodes. The resulting specific capacity of the electrodes reached up to 1408 F g⁻¹ at 1 A g⁻¹. The influence of PVP on electrode properties was also discussed within this phase. It was shown that the presence of PVP in the nickel-ammonia complex suppresses the formation of highly branched particles on the electrode surface. At the same time, it was shown that the suppression of the formation of highly branched particles increases the specific capacity of the electrodes at higher charge and discharge currents. This mechanism was associated with an increase in electrical conductivity in the structure, especially in the highly structured parts of the electrodes.

When comparing the results with existing techniques, the potential of implementing the method in the creation of large-area electrodes for energy storage was revealed, and the results of this phase of the work were published in the paper [51].

The result of this work was, in addition to the fulfilment of all theses, the creation of a new technical and knowledge background for further research in the field of preparation and electrochemical characterization of supercapacitors. For this purpose, a new workplace was built with several sections for various steps in the preparation of supercapacitor electrodes and their electrochemical characterization.

Zoznam použitej literatúry

- [1] GONZÁLEZ, Ander, et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 1189-1206.
- [2] NASKAR, Pappu, et al. Chemical supercapacitors: a review focusing on metallic compounds and conducting polymers. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9.4: 1970-2017.
- [3] CHEN, Jun, et al. Electrochemical hydrogen storage in MoS₂ nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123.47: 11813-11814.
- [4] DING, Shujiang; CHEN, Jun Song; LOU, Xiong Wen. Glucose-assisted growth of MoS₂ nanosheets on CNT backbone for improved lithium storage properties. *Chemistry—A European Journal*, 2011, 17.47: 13142-13145.
- [5] SUN, Mingyong; ADJAYE, John; NELSON, Alan E. Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 263.2: 131-143.
- [6] BAIG, Mutawara Mahmood, et al. High-performance supercapacitor electrode obtained by directly bonding 2D materials: hierarchical MoS₂ on reduced graphene oxide. *Front. Mater.* 7: 580424. doi: 10.3389/fmats, 2020.
- [7] JI, Shan, et al. Cage-like MnO₂-Mn₂O₃ hollow spheres with high specific capacitance and high rate capability as supercapacitor material. *Electrochimica Acta*, 2016, 219: 540-546.
- [8] HAN, Yan, et al. Recent progress in 2D materials for flexible supercapacitors. *Journal of energy chemistry*, 2018, 27.1: 57-72.
- [9] ELGRISHI, Noémie, et al. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 2018, 95.2: 197-206.
- [10] LIU, Dachun, et al. Simulation of MoS₂ crystal structure and the experimental study of thermal decomposition. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 980.1-3: 66-71.
- [11] YANG, Liu, et al. Multi-heteroatom-doped carbon materials for solid-state hybrid supercapacitors with a superhigh cycling performance. *Energy & Fuels*, 2020, 34.4: 5032-5043.
- [12] DAI, Ziyang, et al. Construction of single-phase nickel disulfide microflowers as high-performance electrodes for hybrid supercapacitors. *Energy & Fuels*, 2020, 34.8: 10178-10187.
- [13] TONG, Liangyu, et al. Open and porous NiS₂ nanowrinkles grown on non-stoichiometric MoO_x nanorods for high-performance alkaline water electrolysis and supercapacitor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47.32: 14404-14413.
- [14] ZHAO, Yang, et al. Atomic/molecular layer deposition for energy storage and conversion. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50.6: 3889-3956.
- [15] Cui, Z., Kang, L., Li, L., Wang, L., & Wang, K. (2022). A hybrid neural network model with improved input for state of charge estimation of lithium-ion battery at low temperatures. *Renewable Energy*, 198, 1328-1340. doi:10.1016/j.renene.2022.08.123.
- [16] D.E. Djafri, A. Henni, D. Zerrouki, Electrochemical synthesis of highly stable and rapid switching electrochromic Ni(OH)₂ nanoflake array films as low-cost method, *Mater. Chem. Phys.* 279 (2022) 125704. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125704>.
- [17] M. Abd-Elsabour, A.G. Alhamzani, M.M. Abou-Krishna. "Fabrication of novel nickel-modified electrodes and their application for methanol oxidation in fuel cell." *Ionics* 28.4 (2022): 1915-1925, <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04447-0>.
- [18] P. Babar, M. G. Unde, R. J. Patil, "Hybrid Energy Control for an Electric Vehicle Using Super Capacitor and Battery." 2022 3rd International Conference on Electronics and Sustainable Communication Systems (ICESC). IEEE, (2022), 10.1109/ICESC54411.2022.9885431.
- [19] SHAH, Syed Shaheen, et al. Jute sticks derived and commercially available activated carbons for symmetric supercapacitors with bio-electrolyte: a comparative study. *Synthetic Metals*, 2021, 277: 116765. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116765>
- [20] SHAH, Syed Shaheen, et al. Polyaniline and heteroatoms-enriched carbon derived from Pithophora polymorpha composite for high performance supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 2020, 30:

101562. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101562>
- [21] SHANG, Zhen, et al. Houttuynia-derived nitrogen-doped hierarchically porous carbon for high-performance supercapacitor. *Carbon*, 2020, 161: 62-70. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.020>
- [22] CHENG, Junxia, et al. Green needle coke-derived porous carbon for high-performance symmetric supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 2021, 494: 229770. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229770>
- [23] XU, Jiang, et al. Activated carbon coated CNT core-shell nanocomposite for supercapacitor electrode with excellent rate performance at low temperature. *Electrochimica Acta*, 2019, 301: 478-486. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.021>
- [24] REN, Wenfeng, et al. Preparation of porous carbon microspheres anode materials from fine needle coke powders for lithium-ion batteries. *RSC advances*, 2015, 5.15: 11115-11123. <https://doi.org/10.1039/C4RA15321A>
- [25] PANDOLFO, Anthony G.; HOLLENKAMP, Anthony F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of power sources*, 2006, 157.1: 11-27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
- [26] QIE, Long, et al. Synthesis of functionalized 3D hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6.8: 2497-2504. <https://doi.org/10.1039/C3EE41638K>
- [27] CHEN, Zhimin, et al. Rice husk-based hierarchical porous carbon for high performance supercapacitors: the structure-performance relationship. *Carbon*, 2020, 161: 432-444. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.088>
- [28] AHN, In-Kyoung, et al. Metal-organic framework-driven porous cobalt disulfide nanoparticles fabricated by gaseous sulfurization as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Scientific reports*, 2019, 9.1: 1-10.
- [29] Kachina, E. V., et al. "Electrochemical Properties of the Composites Based on Multiwall Carbon Nanotubes Modified with Nanoparticles of Mixed Cobalt and Nickel Hydroxides." *Eurasian Chemico-Technological Journal* 24.2 (2022): 115-121, <https://doi.org/10.18321/ectj1323>.
- [30] WEISSER, Otto; LANDA, Stanislav. *Sulphide catalysts, their properties and applications*. Elsevier, 2013.
- [31] KRISHNAMOORTHY, Karthikeyan, et al. Nanostructured molybdenum oxide-based antibacterial paint: effective growth inhibition of various pathogenic bacteria. *Nanotechnology*, 2014, 25.31: 315101.
- [32] CHMIOLA, J., et al. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. *Journal of Power Sources*, 2006, 158.1: 765-772.
- [33] LUO, Xian-you; CHEN, Yong; MO, Yan. A review of charge storage in porous carbon-based supercapacitors. *New Carbon Materials*, 2021, 36.1: 49-68.
- [34] SOJKOVÁ, Michaela, et al. MoS₂ thin films prepared by sulfurization. In: *Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices XIV*. SPIE, 2017. p. 218-224.
- [35] SOJKOVÁ, Michaela, et al. Carbide-free one-zone sulfurization method grows thin MoS₂ layers on polycrystalline CVD diamond. *Scientific Reports*, 2019, 9.1: 1-11.
- [36] LIU, Yajun, et al. High-performance Quasi-Solid-State hybrid supercapacitor for Self-powered strain sensor based on poly(3, 4-propylenedioxythiophene)/NiS₂@Hollow carbon sphere composite and sulfonated cellulose hydrogel electrolyte. *Applied Surface Science*, 2023, 608: 154989.
- [37] ZHANG, Jiwei, et al. Targeted synthesis of NiS and NiS₂ nanoparticles for high-performance hybrid supercapacitor via a facile green solid-phase synthesis route. *Journal of Energy Storage*, 2020, 32: 101852.
- [38] ZHU, Xi; LIU, Shuangyi. Tremella-like 2D Nickel-Copper Disulfide with Ultrahigh Capacity and Cyclic Retention for Hybrid Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14.38: 43265-43276.
- [39] KACHMAR, Andrii; TOBIS, Maciej; FRĄCKOWIAK, Elżbieta. Electrochemical Capacitor Based on Reduced Graphene Oxide/NiS₂ Composite. *ChemElectroChem*, 2022, 9.21: e202200834.

- [40] YAN, Liqing, et al. Needle-like NiS_x@ MnCoO_x core-shell nanoarrays with high charge storage performance for application in hybrid supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 2022, 47: 103563.
- [41] CHEN, Jiawen, et al. Effect of the monolayer thickness on the mechanical behavior of layered nanostructure Ni fabricated by electrodeposition. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 848: 143498.
- [42] KARUPPAIAH, M., et al. Synthesis of self-assembled micro/nano structured manganese carbonate for high performance, long lifespan asymmetric supercapacitors and investigation of atomic-level intercalation properties of OH⁻ ions via first principle calculation. *Journal of Energy Storage*, 2020, 27: 101138.
- [43] CHAROEN-AMORNKITT, Patcharawat, et al. An approach to unify capacitance measurements of electric double layer capacitors using sinusoidal potential scan. *Journal of Energy Storage*, 2023, 66: 107522.
- [44] N.F. Andrade Neto, J.M.P. Silva, R.L. Tranquilin, E. Longo, M.R.D. Bomio, F.V. Motta, Stabilization of the γ -Ag₂WO₄ metastable pure phase by coprecipitation method using polyvinylpyrrolidone as surfactant: Photocatalytic property, *Ceram. Int.*, 46 (2020) 14864–14871. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.012>.
- [45] S.-M. Lam, M.-W. Kee, J.-C. Sin, Influence of PVP surfactant on the morphology and properties of ZnO micro/nanoflowers for dye mixtures and textile wastewater degradation,
- [46] T.M. Andrade, M. Danczuk, F.J. Anaissi, Effect of precipitating agents on the structural, morphological, and colorimetric characteristics of nickel hydroxide particles, *Colloid Interface Sci. Commun.*, 23 (2018) 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2018.01.003>.
- [47] C.-W. Hu, Y. Yamada, K. Yoshimura, Fabrication of nickel oxyhydroxide/palladium (NiOOH/Pd) nanocomposite for gasochromic application,
- [48] Kumar, Y.A., Das, H.T., Guddeti, P.R., Nallapureddy, R.R., Pallavolu, M.R., Alzahmi, S., Obaidat, I.M. Self-Supported Co₃O₄@Mo-Co₃O₄ Needle-like Nanosheet Heterostructured Architectures of Battery-Type Electrodes for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Nanomaterials* 12, (2022) 2330. <https://doi.org/10.3390/nano12142330>
- [49] ONDREJKA, Peter, et al. Supercapacitors and energy conversion structures based on WS and MoS disulfides. *Journal of Electrical Engineering*, 2021, 72.4: 256-261.
- [50] ONDREJKA, Peter, et al. Tuning the electrochemical properties of NiS₂ 2D-nanoflakes by one-zone sulfurization for supercapacitor applications. *Materials Research Express*, 2023.
- [51] KOTOK, Valerii, et al. A Facile Two-Step PVP-Assisted Deposition of Co-Activated Nanosized Nickel Hydroxide Directly on a Substrate for Large-Scale Production of Supercapacitor Electrodes. *Coatings*, 2023, 13.1: 84.

Zoznam publikácií autora

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

Počet záznamov: 7

- ADC 1 **ONDREJKA, Peter** - SOJKOVÁ, Michaela - KOTOK, Valerii - NOVÁK, Patrik - HOTOVÝ, Ivan - KEMÉNY, Martin - MIKOLÁŠEK, Miroslav. Tuning the electrochemical properties of NiS₂ 2D-nanoflakes by one-zone sulfurization for supercapacitor applications." *Materials Research Express* (2023); DOI: 10.1088/2053-1591/acdfaa.
- ADC 2 **ONDREJKA, Peter** - MIKOLÁŠEK, Miroslav. Thin Films and Coatings for Energy Storage and Conversion: From Supercapacitors and Batteries to Hydrogen Generators." *Coatings* 13.4 (2023): 742; DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings13040742>.
- ADC 3 KOTOK, Valerii - **ONDREJKA, Peter** - MIKOLÁŠEK, Miroslav - SOJKOVÁ, Michaela - NOVÁK, Patrik - GREGOR, Maroš - KOVALENKO, Vadym - SUKHYY, Kostyantyn. A Facile Two-Step PVP-Assisted Deposition of Co-Activated Nanosized Nickel Hydroxide Directly on a Substrate for Large-Scale Production of Supercapacitor Electrodes." *Coatings* 13.1 (2023): 84; DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings13010084>.
- ADC 4 KEMÉNY, Martin - **ONDREJKA, Peter** - MIKOLÁŠEK, Miroslav. Comprehensive Degradation Analysis of NCA Li-Ion Batteries via Methods of Electrochemical Characterisation for Various Stress-Inducing Scenarios." *Batteries* 9.1 (2023): 33; DOI: <https://doi.org/10.3390/batteries9010033>.
- ADC 5 SAHOO, Prangya - MIKOLÁŠEK, Miroslav - HUŠEKOVÁ, Kristína - DOBROČKA, Edmund - ŠOLTÝS, Ján - **ONDREJKA, Peter** - KEMÉNY, Martin - HARMATHA, Ladislav - MIČUŠÍK, Matej - FRÖHLICH, Karol. Si-based metal-insulator-semiconductor structures with RuO₂-(IrO₂) films for photoelectrochemical water oxidation. In *ACS Applied Energy Materials*. Vol. 4, Iss, 10 (2021), s. 11162-11172. ISSN 2574-0962 (2021: 6.959 - IF, Q1 - JCR Best Q, 1.613 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: CC: 000711236300077 ; WOS: 000711236300077 ; SCOPUS: 2-s2.0-85117754638 ; DOI: 10.1021/acsaem.1c02021.
- ADC 6 KEMÉNY, Martin - **ONDREJKA, Peter** - WEIS, Martin - HURAN, Jozef - ANDOK, Robert - HOTOVÝ, Ivan - MIKOLÁŠEK, Miroslav. Plasmonic enhanced photoelectrochemical water splitting on amorphous silicon structures. In *Optik*. Vol. 257, (2022), Art. no. 168769 [9] s. ISSN 0030-4026 (2021: 2.840 - IF, Q2 - JCR Best Q, 0.523 - SJR, Q2 - SJR Best Q). V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85125587235 ; WOS: 000783890200001 ; CC: 000783890200001 ; DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.168769.
- ADC 7 MIKOLÁŠEK, Miroslav - **ONDREJKA, Peter** - CHYMO, Filip - NOVÁK, Patrik - PAVÚK, Milan - NOVOTNÝ, Ivan - ŘEHÁČEK, Vlastimil - BREZA, Juraj - VINCZE, Andrej - HOTOVÝ, Ivan. Potentiostatic electrodeposition under light irradiation for preparation of highly photoactive Cu₂O for water splitting applications. In *Applied Surface Science*. Vol. 461, (2018), s. 196-201. ISSN 0169-4332 (2018: 5.155 - IF, Q1 - JCR Best Q, 1.115 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85048550261 ; CC: 000450528100034.

ADM Vedecké práce v zahraničných časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS

Počet záznamov: 2

- ADM 1 KOTOK, Valerii - KOVALENKO, Vadym - MIKOLÁŠEK, Miroslav - **ONDREJKA, Peter** - ZIMA, Oleksandra - ANATAICHUK, Inna - VODOPYAN, Dmitriy - SUKHYY, Kostyantyn. Characteristics investigation of composite electrochromic films based on Ni(OH)₂, polyvinyl alcohol, and polyvinylpyrrolidone. In *Eastern-european journal of enterprise technologies : Technology organic and inorganic substances*. Vol. 3, iss. 6 (117) (2022), s. 58-65. ISSN 1729-3774 (2021: 0.402 - SJR, Q2 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.15587/1729-4061.2022.259329 ; SCOPUS: 2-s2.0-85140373851.
- ADM 2 MIKOLÁŠEK, Miroslav - **ONDREJKA, Peter** - CHYMO, Filip - NOVÁK, Patrik - HARMATHA, Ladislav - ŘEHÁČEK, Vlastimil - HOTOVÝ, Ivan. Potentiostatic

electrodeposition of Cu₂O under light and dark for photoelectrochemical hydrogen generation applications. In *Advances in Electrical and Electronic Engineering*. Vol. 16, No. 3 (2018), s. 367-373. ISSN 1336-1376 (2018: 0.243 - SJR, Q3 - SJR Best Q). V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85054097014 ; WOS: 000454317100013.

ADN Vedecské práce v domácich časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS

Počet záznamov: 3

- ADN 1 **ONDREJKA, Peter** - KEMÉNY, Martin - DUBINA, Matúš - NOVÁK, Patrik - HOTOVÝ, Ivan - MIKOLÁŠEK, Miroslav. Supercapacitors and energy conversion structures based on WS₂ and MoS₂ disulfides. In *Journal of Electrical Engineering*. Vol. 72, No. 4 (2021), s. 256-261. ISSN 1335-3632 (2021: 0.840 - IF, Q4 - JCR Best Q, 0.200 - SJR, Q4 - SJR Best Q). V databáze: WOS: 000696957400005 ; DOI: 10.2478/jee-2021-0035.
- ADN 2 MIKOLÁŠEK, Miroslav - FRÖHLICH, Karol - HUŠEKOVÁ, Kristína - **ONDREJKA, Peter** - CHYMO, Filip - KEMÉNY, Martin - HOTOVÝ, Ivan - HARMATHA, Ladislav. Development and characterisation of photoelectrochemical MIS structures with RuO₂/TiO₂ gate stacs for water oxidation. In *Journal of Electrical Engineering*. Vol. 72, No. 3 (2021), s. 203-207. ISSN 1335-3632 (2021: 0.840 - IF, Q4 - JCR Best Q, 0.200 - SJR, Q4 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.2478/jee-2021-0028 ; WOS: 000681684100008.
- ADN 3 HOTOVÝ, Ivan - ŘEHÁČEK, Vlastimil - KEMÉNY, Martin - **ONDREJKA, Peter** - KOSTIČ, Ivan - MIKOLÁŠEK, Miroslav - SPIESS, Lothar. Preparation and gas-sensing properties of very thin sputtered NiO films. In *Journal of Electrical Engineering*. Vol. 72, No. 1 (2021), s. 61-65. ISSN 1335-3632 (2021: 0.840 - IF, Q4 - JCR Best Q, 0.200 - SJR, Q4 - SJR Best Q). V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85103272862 ; WOS: 000681642800009 ; DOI: 10.2478/jee-2021-0009.

AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

Počet záznamov: 1

- AFC 1 MIKOLÁŠEK, Miroslav - KEMÉNY, Martin - **ONDREJKA, Peter**. Analysis of Li-ion battery degradation mechanism by EIS, GITT and ICA and their possible utilization for SOH monitoring. In *ABAF 2022 : 23th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells. Brno, Czech Republic. August 21-24, 2022*. Brno : Brno University of Technology, 2022, S. 77-79. ISBN 978-80-214-6088-1.

AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

Počet záznamov: 15

- AFD 1 **ONDREJKA, Peter** - KEMÉNY, Martin - DUBINA, Matúš - NOVÁK, Patrik - HOTOVÝ, Ivan - MIKOLÁŠEK, Miroslav. MoS₂ disulfides based supercapacitors and water splitting structures. In *ADEPT 2021 : 9th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Podbanské, Slovakia. September 20-23.2021*. 1. vyd. Žilina : Vydavateľstvo EDIS, 2021, S. 139-142. ISBN 978-80-554-1806-3.
- AFD 2 **ONDREJKA, Peter** - SOJKOVÁ, Michaela - KOTOK, Valerii - ZIMA, Oleksandra - KEMÉNY, Martin - NOVÁK, Patrik - MIKOLÁŠEK, Miroslav. Sulfurization of Ni-foam as a binder-free supercapacitor electrode. In *ASDAM 2022 : 14th International conference on advanced semiconductor devices and microsystems. Smolenice, Slovakia. October 23-26, 2022*. 1. ed. Danvers : IEEE, 2022, S. 127-130. ISBN 978-1-6654-6977-7. V databáze: DOI: 10.1109/ASDAM55965.2022.9966779 ; IEEE: 9966779 ; SCOPUS: 2-s2.0-85144598203.
- AFD 3 **ONDREJKA, Peter** - KEMÉNY, Martin - ŘEHÁČEK, Vlastimil - DUBINA, Matúš - HOTOVÝ, Ivan - MIKOLÁŠEK, Miroslav. MoS₂ supercapacitors for energy storage applications: Evaluation of morphological factor. In *ASDAM 2020 : 13th International conference on advanced semiconductor devices and microsystems. Smolenice, Slovakia. October 11-14, 2020*. 1. ed. Danvers : IEEE, 2020, S. 23-26. ISSN 2474-9737. ISBN 978-1-7281-9776-0. V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85104509052 ; WOS: 000669651600006 ; IEEE: 9393834 ; DOI: 10.1109/ASDAM50306.2020.9393838.

- AFD 4 MIKOLÁŠEK, Miroslav - KEMÉNY, Martin - **ONDREJKA, Peter** - NOVÁK, Matej. Electrical characterisation techniques for Li-ion battery degradation analysis and state of health estimation. In *ASDAM 2022 : 14th International conference on advanced semiconductor devices and microsystems. Smolenice, Slovakia. October 23-26, 2022*. 1. ed. Danvers : IEEE, 2022, S. 79-82. ISBN 978-1-6654-6977-7. V databáze: DOI: 10.1109/ASDAM55965.2022.9966792 ; IEEE: 9966792 ; SCOPUS: 2-s2.0-85144594139.
- AFD 5 MIKOLÁŠEK, Miroslav - KEMÉNY, Martin - **ONDREJKA, Peter**. Analysis of Li-ion battery degradation mechanism by advanced electrical characterization. In *ADEPT 2021 : 9th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Podbanské, Slovakia. September 20-23.2021*. 1. vyd. Žilina : Vydavateľstvo EDIS, 2021, S. 25-28. ISBN 978-80-554-1806-3.
- AFD 6 KEMÉNY, Martin - **ONDREJKA, Peter** - MIKOLÁŠEK, Miroslav. Impedance characterization of Li-ion batteries for ageing mechanism analysis. In *ADEPT 2021 : 9th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Podbanské, Slovakia. September 20-23.2021*. 1. vyd. Žilina : Vydavateľstvo EDIS, 2021, S. 111-114. ISBN 978-80-554-1806-3.
- AFD 7 MIKOLÁŠEK, Miroslav - KEMÉNY, Martin - CHYMO, Filip - **ONDREJKA, Peter** - HURAN, Jozef. Amorphous silicon PEC-PV hybrid structure for photo-electrochemical water splitting. In *Journal of Electrical Engineering : 19th Solid State Surfaces and Interfaces 2018. Smolenice, Slovakia. November 19-22, 2018*. Vol. 70, No. 7s (2019), s. 107-111. ISSN 1335-3632 (2019: 0.686 - IF, Q4 - JCR Best Q, 0.204 - SJR, Q3 - SJR Best Q). V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85073789117 ; WOS: 000489301300015 ; DOI: 10.2478/jee-2019-0050.
- AFD 8 MIKOLÁŠEK, Miroslav - MERI, Július - CHYMO, Filip - **ONDREJKA, Peter** - ŘEHÁČEK, Vlastimil - PREDANOCY, Martin - KOSTIČ, Ivan - HOTOVÝ, Ivan. Novel Cu₂O gas sensor prepared by potentiostatic electrodeposition on IDE electrodes. In *Journal of Physics: Conference Series : 29th Micromechanics and Microsystem Europe Workshop. Smolenice, Slovakia. August 26-29, 2018*. Vol. 1319, Iss. 1 (2019), Art. no. 012009 [6] s. ISSN 1742-6588 (2019: 0.227 - SJR, Q3 - SJR Best Q). V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85074878374 ; DOI: 10.1088/1742-6596/1319/1/012009.
- AFD 9 MIKOLÁŠEK, Miroslav - CHYMO, Filip - HARMATHA, Ladislav - **ONDREJKA, Peter** - MAREK, Juraj. Electrical and capacitance characterization techniques for power and optoelectronic devices. In *ADEPT 2019 : 7th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Štrbské Pleso, Slovakia. June 24-27, 2019*. 1. vyd. Žilina : Vydavateľstvo EDIS, 2019, S. 11-14. ISBN 978-80-554-1568-0.
- AFD 10 MIKOLÁŠEK, Miroslav - MERI, Július - CHYMO, Filip - **ONDREJKA, Peter** - ŘEHÁČEK, Vlastimil - PREDANOCY, Martin - KOSTIČ, Ivan - HOTOVÝ, Ivan. Novel Cu₂O gas sensor prepared by potentiostatic electrodeposition on IDE electrodes. In *MME 2018 [elektronický zdroj] : 29th Micromechanics and microsystems Europe workshop. Smolenice, Slovakia. August 26-29, 2018*. Bratislava : STU, 2018, S. 87-92. ISBN 978-80-973146-2-0.
- AFD 11 MIKOLÁŠEK, Miroslav - **ONDREJKA, Peter** - CHYMO, Filip - ŘEHÁČEK, Vlastimil - PREDANOCY, Martin - KOSTIČ, Ivan - HOTOVÝ, Ivan. Cu₂O based gas sensor prepared by electrodeposition. In *ASDAM 2018 : 12th International conference on advanced semiconductor devices and microsystems. Smolenice, Slovakia. October 21-24, 2018*. 1. ed. Danvers : IEEE, 2018, S. 221-224. ISBN 978-1-5386-7488-8. V databáze: IEEE: 8544520 ; WOS: 000468753600050 ; SCOPUS: 2-s2.0-85059989707.
- AFD 12 MIKOLÁŠEK, Miroslav - CHYMO, Filip - FRÖHLICH, Karol - HUŠEKOVÁ, Kristína - **ONDREJKA, Peter** - RACKO, Juraj - HOTOVÝ, Ivan - BREZA, Juraj - HARMATHA, Ladislav. MIS structures with RuO₂ Schottky contact for photoelectrochemical water splitting. In *ASDAM 2018 : 12th International conference on advanced semiconductor devices and microsystems. Smolenice, Slovakia. October 21-24, 2018*. 1. ed. Danvers : IEEE, 2018, S. 163-166. ISBN 978-1-5386-7488-8. V databáze: IEEE: 8544591 ; WOS: 000468753600036 ; SCOPUS: 2-s2.0-85059982835
- AFD 13 KEMÉNY, Martin - **ONDREJKA, Peter** - MIKOLÁŠEK, Miroslav. Incremental capacity

analysis for prediction of Li-Ion battery degradation mechanisms: simulation study. In *ASDAM 2020 : 13th International conference on advanced semiconductor devices and microsystems. Smolenice, Slovakia. October 11-14, 2020*. 1. ed. Danvers : IEEE, 2020, S. 19-22. ISSN 2474-9737. ISBN 978-1-7281-9776-0. V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85104567707 ; WOS: 000669651600005 ; IEEE: 9393834 ; DOI: 10.1109/ASDAM50306.2020.9393834.

AFD 14 CHYMO, Filip - FRÖHLICH, Karol - HARMATHA, Ladislav - HUŠEKOVÁ, Kristína - **ONDREJKA, Peter** - KEMÉNY, Martin - HOTOVÝ, Ivan - MIKOLÁŠEK, Miroslav. Development and characterization of photoelectrochemical MIS structures for hydrogen generation applications. In *ADEPT 2019 : 7th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Štrbské Pleso, Slovakia. June 24-27, 2019*. 1. vyd. Žilina : Vydavateľstvo EDIS, 2019, S. 103-106. ISBN 978-80-554-1568-0.

AFD 15 KEMÉNY, Martin - **ONDREJKA, Peter** - MIKOLÁŠEK, Miroslav. Incremental capacity analysis (ICA) via galvanostatic intermittent titration technique (GITT) data for battery degradation study. In *ASDAM 2022 : 14th International conference on advanced semiconductor devices and microsystems. Smolenice, Slovakia. October 23-26, 2022*. 1. ed. Danvers : IEEE, 2022, S. 21-24. ISBN 978-1-6654-6977-7. V databáze: DOI: 10.1109/ASDAM55965.2022.9966773 ; IEEE: 9966773 ; SCOPUS: 2-s2.0-85144596054.

AFE Abstrakty pozvaných príspevkov zo zahraničných konferencií

Počet záznamov: 1

AFE 1 MIKOLÁŠEK, Miroslav - FRÖHLICH, Karol - ĽAPAJNA, Milan - HUŠEKOVÁ, Kristína - NOVÁK, Patrik - RACKO, Juraj - ŘEHÁČEK, Vlastimil - **ONDREJKA, Peter** - CHYMO, Filip - HARMATHA, Ladislav. Perspective silicon and metal oxide based structures for photoelectrochemical water splitting. In *SURFINT - SREN V : 5th Conference on Progress in applied surface, interface and thin film science. Extended abstract book. Florence, Italy. November 20-23, 2017*. Bratislava : Comenius University, 2017, S. 94-95. ISBN 978-80-223-4411-1.

AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií

Počet záznamov: 8

AFG 1 **ONDREJKA, Peter** - KEMÉNY, Martin - DUBINA, Matúš - NOVÁK, Patrik - HOTOVÝ, Ivan - MIKOLÁŠEK, Miroslav. MoS₂ based structures for energy storage and conversion applications. In *SURFINT - SREN VII : 7th Conference on Progress in applied surface, interface and thin film science. Extended abstract book. November 22-24, 2021*. Bratislava : Comenius University, 2021, S. 41-42. ISBN 978-80-223-5296-3.

AFG 2 **ONDREJKA, Peter** - ŘEHÁČEK, Vlastimil - MIKULA, Milan - GEMEINER, Pavol - KOSTIČ, Ivan - HOTOVÝ, Ivan - ANDOK, Robert - MIKOLÁŠEK, Miroslav. Cu₂O based photocathodes for tandem photoelectrochemical water splitting systems. In *SURFINT - SREN VI : 6th Conference on Progress in applied surface, interface and thin film science. Extended abstract book. Florence, Italy. November 18-21, 2019*. Bratislava : Comenius University, 2019, S. 120-121. ISBN 978-80-223-4811-9.

AFG 3 **ONDREJKA, Peter** - ŘEHÁČEK, Vlastimil - MIKULA, Milan - GEMEINER, Pavol - KOSTIČ, Ivan - HOTOVÝ, Ivan - ANDOK, Robert - MIKOLÁŠEK, Miroslav. Cu₂O based photocathodes for tandem photoelectrochemical water splitting system. In *SURFINT - SREN VI : 6th Conference on Progress in applied surface, interface and thin film science. Extended abstract book. Florence, Italy. November 18-21, 2019*. Bratislava : Comenius University, 2019, S. 120-121. ISBN 978-80-223-4811-9.

AFG 4 KOTOK, Valerii - ZIMA, Oleksandra - KOVALENKO, Vadym - MIKOLÁŠEK, Miroslav - **ONDREJKA, Peter**. Capacitive properties of electrodes based on fto covered by silver nanowires. In *ECS Meeting Abstracts, Volume MA2022-01 : 242nd Electrochemical society Meeting. Atlanta, GA, USA. October 9-13, 2022*. Bristol : IOP Publishing, 2022, Art. no. 2477 [2] s. ISSN 2151-2043. V databáze: DOI: 10.1149/MA2022-0162477mtgabs.

AFG 5 KOTOK, Valerii - KOVALENKO, Vadym - SUKHYY, Kostyantyn - MIKOLÁŠEK, Miroslav - **ONDREJKA, Peter**. Flattening of the capacitance-current density curve. the

- effect of surface metallization of Ni(OH)₂ on the electrode for the hybrid supercapacitor. In *ECS Meeting Abstracts, Volume MA2022-01 : 242nd Electrochemical society Meeting. Atlanta, GA, USA. October 9-13, 2022*. Bristol : IOP Publishing, 2022, Art. no. 2549 [2] s. ISSN 2151-2043. V databáze: DOI: 10.1149/MA2022-0272549mtgabs.
- AFG 6 ZEHETNER, Johann - HOTOVÝ, Ivan - **ONDREJKA, Peter** - ŘEHÁČEK, Vlastimil - KOSTIČ, Ivan - MIKOLÁŠEK, Miroslav - SEYRINGER, Dana - DOHNAL, Fadi. Preparation of laser induced periodic surface structures on glass and their transfer into sensing elements. In *12th Solid State Surfaces and Interfaces conference : Extended Abstract Book. Smolenice, Slovak Republic. November 21-23, 2022*. Bratislava : Comenius University, 2022, S. 62-63. ISBN 978-80-223-5494-3.
- AFG 7 KEMÉNY, Martin - **ONDREJKA, Peter** - MIKOLÁŠEK, Miroslav. Advanced electrochemical characterisation and analysis of degradation mechanism in Li-ion battery. In *SURFINT - SREN VII : 7th Conference on Progress in applied surface, interface and thin film science. Extended abstract book. November 22-24, 2021*. Bratislava : Comenius University, 2021, S. 28. ISBN 978-80-223-5296-3.
- AFG 8 MIKOLÁŠEK, Miroslav - KEMÉNY, Martin - **ONDREJKA, Peter** - WEIS, Martin - HURAN, Jozef - ANDOK, Robert - HOTOVÝ, Ivan. Plasmonic enhanced photoelectrochemical water splitting. In *SURFINT - SREN VI : 6h Conference on Progress in applied surface, interface and thin film science. Extended abstract book. Florence, Italy. November 18-21, 2019*. Bratislava : Comenius University, 2019, S. 106. ISBN 978-80-223-4811-9.

AFH Abstrakty príspevkov z domácich konferencií

Počet záznamov: 4

- AFH 1 **ONDREJKA, Peter** - KEMÉNY, Martin - DUBINA, Matúš - NOVÁK, Patrik - HOTOVÝ, Ivan - MIKOLÁŠEK, Miroslav. MoS₂ based structures for energy storage and conversion applications. In *SURFINT - SREN VII : 7th Conference on Progress in applied surface, interface and thin film science. Extended abstract book. November 22-24, 2021*. Bratislava : Comenius University, 2021, S. 41-42. ISBN 978-80-223-5296-3.
- AFH 2 MIKOLÁŠEK, Miroslav - FRÖHLICH, Karol - CHYMO, Filip - **ONDREJKA, Peter** - KEMÉNY, Martin - ŘEHÁČEK, Vlastimil - HUŠEKOVÁ, Kristína. Silicon based water splitting IMIS photoanode with thin TiO₂ protection layers: transport mechanism. In *Solid State Surfaces and Interfaces : 11th conference, November 23-26, 2020, Smolenice, Slovak Republic*. 1. vyd. Bratislava : Comenius University, 2020, S. 61-62. ISBN 978-80-223-5018-1.
- AFH 3 MIKOLÁŠEK, Miroslav - KEMÉNY, Martin - CHYMO, Filip - **ONDREJKA, Peter** - HURAN, Jozef. Amorphous silicon based structures for photo-electrochemical and photovoltaic energy generation. In *SSSI 2018 : Extended abstract book : 10th International conference solid state surfaces and interfaces. Smolenice, Slovak Republic. November 19-22, 2018*. Bratislava : Comenius University, 2018, S. 55-56. ISBN 978-80-223-4606-1
- AFH 4 KEMÉNY, Martin - **ONDREJKA, Peter** - MIKOLÁŠEK, Miroslav. Advanced electrochemical characterisation and analysis of degradation mechanism in Li-ion battery. In *SURFINT - SREN VII : 7th Conference on Progress in applied surface, interface and thin film science. Extended abstract book. November 22-24, 2021*. Bratislava : Comenius University, 2021, S. 28. ISBN 978-80-223-5296-3.

BFA Abstrakty odborných prác zo zahraničných podujatí (konferencie...)

Počet záznamov: 1

- BFA 1 MIKOLÁŠEK, Miroslav - KEMÉNY, Martin - CHYMO, Filip - **ONDREJKA, Peter** - WEIS, Martin - HURAN, Jozef - HOTOVÝ, Ivan. Amorphous silicon based photocathodes with plasmonic Au and Ag nanoparticles for hydrogen generation. In *E-MRS 2019 spring meeting : Nice, France. May 27-31, 2019*. Strasbourg : EMRS, 2019, Art. no. H.P1.18 [1] s

Autor: Ing. Peter Ondrejka

Názov práce: Vývoj a charakterizácia štruktúr na báze sulfidov kovov pre uskladnenie energie