Attachment No. 2: English Summary

Abstract

The development of electrode materials with high charge-storage capability, electrical response, and stable electrochemical performance remains an important requirement for advanced supercapacitor systems. In this work, graphene oxide-antimony sulfoiodide (GO-SbSI) binary composites and graphene oxide-antimony sulfoiodide-manganese dioxide (GO-SbSI-MnO_2, GSM) ternary composites were prepared at different concentrations to investigate the relationship between material composition, structural properties, electrical response, and electrochemical charge-storage behavior. GO was prepared using the Hummers method, SbSI nanowires were synthesized through a sonochemical route, and MnO_2 nanostructures were prepared by a hydrothermal method. The binary and ternary composites were subsequently produced using controlled sonochemical and combined hydrothermal-sonochemical procedures.

The prepared materials were investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning and field-emission scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis spectroscopy, complex impedance spectroscopy, and standard electrochemical techniques. The structural and morphological investigations showed the coexistence of GO sheets and SbSI nanowires in the binary composites, while the GSM materials contained contributions from GO, SbSI, and MnO_2, with morphology and structural response changing according to composition. The XRD results showed the characteristic crystalline reflections associated with SbSI and α-MnO_2, while XPS, EDS, and FTIR measurements supported the presence of the expected constituent elements and chemical environments, specifically verifying the active functional groups and oxidation states. The optical and frequency-dependent electrical measurements further showed that changes in composition influenced the absorption response, polarization, impedance, dielectric behavior, and AC electrical response of the prepared materials.

Electrochemical properties were evaluated through cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge, and electrochemical impedance spectroscopy, alongside cycling stability and charge-storage kinetic analyses. At a scan rate of 5 mV/s, GO and SbSI exhibited specific capacitances of 57.60 F/g and 52.82 F/g, respectively. The GO-SbSI (30:70 wt.%) composite reached the highest CV-derived specific capacitance of 320 F/g, outperforming the base materials. The GCD measurements showed a different compositional dependence, demonstrating that the optimum response depended on the applied measurement conditions rather than increasing continuously with SbSI concentration, owing to synergistic effects and structural trade-offs between electronic conductivity and active surface area.

A stronger compositional effect was observed in the GSM ternary series. The optimized ternary composition, labeled as GSM 1:80:20, produced the largest CV response and reached a specific capacitance of 1200 F/g at 5 mV/s under the three-electrode testing conditions. The same electrode

retained approximately 80% of its initial capacitance after 3000 charge-discharge cycles and exhibited a comparatively favorable impedance response among the investigated GSM compositions. These results identified GSM 1:80:20 as the most effective ternary composition within the investigated concentration range.

Selected GO-SbSI 30/70 and GSM 1:80:20 materials were further evaluated in two-electrode coin-cell configurations. The GSM 1:80:20 coin cell delivered a CV-derived specific capacitance of 400 F/g at 5 mV/s, decreasing to 77.86 F/g at 100 mV/s, while its coulombic efficiency remained approximately 89- 91% during most of the 3000-cycle test before decreasing toward the end of cycling. The coin-cell impedance and kinetic analyses indicated a substantial diffusion-related contribution to charge storage.

These findings demonstrate that the electrochemical and electrical behavior of GO-SbSI and GO-SbSI-MnO_2 materials is strongly composition-dependent, and that controlled incorporation of SbSI and MnO_2 into the GO-based system can substantially modify the charge-storage performance. Among the investigated materials, GSM 1:80:20 provided the strongest overall electrochemical response and showed its ability to operate in an assembled two-electrode supercapacitor configuration.

Keywords: Supercapacitor, Graphene oxide; SbSI nanowires; MnO_2 nanostructures; GO-SbSI binary composites; GO-SbSI-MnO_2 ternary composites; Supercapacitor electrodes; Electrochemical energy storage; Coin-cell devices.

Abstrakt

Opracowanie materiałów elektrodowych charakteryzujących się dużą zdolnością do magazynowania ładunku, korzystnymi właściwościami elektrycznymi oraz stabilnymi parametrami elektrochemicznymi pozostaje istotnym wymogiem w rozwoju zaawansowanych układów superkondensatorowych. W niniejszej pracy przygotowano dwuskładnikowe kompozyty tlenku grafenu i jodosiarczku antymonu (GO-SbSI) oraz trójskładnikowe kompozyty tlenku grafenu, jodosiarczku antymonu i dwutlenku manganu (GO-SbSI-MnO_2, GSM) o różnych stężeniach w celu zbadania zależności pomiędzy składem materiału, jego właściwościami strukturalnymi i elektrycznymi oraz elektrochemicznymi właściwościami magazynowania ładunku. GO otrzymano metodą Hummersa, nanodruty SbSI zsyntetyzowano metodą sonochemiczną, natomiast nanostruktury MnO_2 otrzymano metodą hydrotermalną. Następnie kompozyty dwu- i trójskładnikowe wytworzono z zastosowaniem odpowiednio kontrolowanej metody sonochemicznej oraz połączonych metod hydrotermalnej i sonochemicznej.

Otrzymane materiały scharakteryzowano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), skaningowej mikroskopii elektronowej, skaningowej mikroskopii elektronowej z emisją polową, spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS), transmisyjnej mikroskopii elektronowej, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), spektroskopii w podczerwieni (FTIR), spektroskopii UV-Vis spektroskopii impedancyjnej oraz standardowych metod elektrochemicznych. Badania strukturalne i morfologiczne wykazały współistnienie płatków GO i nanodrutów SbSI w kompozytach dwuskładnikowych, natomiast materiały GSM zawierały składniki pochodzące od GO, SbSI i MnO_2, a ich morfologia i właściwości strukturalne zmieniały się w zależności od składu. Wyniki badań XRD wykazały charakterystyczne piki dyfrakcyjne pochodzące od faz krystalicznych SbSI i α-MnO_2, natomiast pomiary XPS, EDS i FTIR potwierdziły obecność oczekiwanych pierwiastków składowych oraz odpowiadających im stanów chemicznych, w szczególności potwierdzając obecność aktywnych grup funkcyjnych i określonych stopni utlenienia. Pomiary właściwości optycznych oraz elektrycznych wykazały ponadto, że zmiany składu wpływały na charakterystykę absorpcji, polaryzację, impedancję, właściwości dielektryczne oraz odpowiedź elektryczną w zmiennym polu elektrycznym.

Właściwości elektrochemiczne wyznaczono za pomocą woltamperometrii cyklicznej, galwanostatycznego ładowania i rozładowania oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, a także na podstawie badań stabilności cyklicznej i analizy kinetyki magazynowania ładunku. Przy szybkości skanowania wynoszącej 5 mV/s GO i SbSI wykazywały pojemności właściwe odpowiednio 57,60 F/g i 52,82 F/g. Kompozyt GO-SbSI (30:70% wag.) osiągnął najwyższą pojemność właściwą wyznaczoną na podstawie pomiarów CV, wynoszącą 320 F/g, przewyższając pod tym względem wartości dla materiałów wyjściowych. Pomiary GCD wykazały odmienną zależność od składu, wskazując, że optymalna odpowiedź zależała od zastosowanych warunków pomiarowych, a nie wzrastała w sposób ciągły wraz ze zwiększaniem zawartości SbSI. Wynikało to z efektów

synergistycznych oraz kompromisu pomiędzy przewodnictwem elektrycznym a dostępną powierzchnią aktywną, wynikającego ze zmian strukturalnych.

Wyraźniejszy wpływ składu zaobserwowano w przypadku trójskładnikowej serii GSM. Zoptymalizowany skład trójskładnikowy, oznaczony jako GSM 1:80:20, wykazywał największą odpowiedź w pomiarach CV i osiągnął pojemność właściwą 1200 F/g przy szybkości skanowania 5 mV/s w układzie trójelektrodowym. Ta sama elektroda zachowała około 80% swojej początkowej pojemności po 3000 cyklach ładowania i rozładowania oraz wykazywała stosunkowo korzystne właściwości impedancyjne na tle pozostałych badanych kompozytów GSM. Wyniki te wskazują, że GSM 1:80:20 był najefektywniejszym składem trójskładnikowym w badanym zakresie stężeń.

Wybrane materiały GO-SbSI 30/70 oraz GSM 1:80:20 poddano dalszym badaniom w dwuelektrodowych ogniwach typu coin cell. Ogniwo GSM 1:80:20 osiągnęło pojemność właściwą wyznaczoną na podstawie pomiarów CV wynoszącą 400 F/g przy szybkości skanowania 5 mV/s, która zmniejszyła się do 77,86 F/g przy 100 mV/s. Jednocześnie jego sprawność kulombowska utrzymywała się na poziomie około 89-91% przez większość testu obejmującego 3000 cykli, po czym uległa obniżeniu pod koniec badania cyklicznego. Analiza impedancyjna i kinetyczna ogniwa typu coin cell wskazała na znaczący udział procesów związanych z dyfuzją w magazynowaniu ładunku.

Uzyskane wyniki wskazują, że właściwości elektrochemiczne i elektryczne materiałów GO-SbSI oraz GO-SbSI-MnO_2 są silnie zależne oed ich składu oraz że kontrolowane wprowadzanie SbSI i MnO_2 do układu opartego na GO może w istotny sposób modyfikować właściwości magazynowania ładunku. Spośród badanych materiałów GSM 1:80:20 wykazywał najlepszą ogólną odpowiedź elektrochemiczną oraz zdolność do pracy w skonstruowanym dwuelektrodowym układzie superkondensatora.

Słowa kluczowe: superkondensator, tlenek grafenu; nanodruty SbSI; nanostruktury MnO_2; dwuskładnikowe kompozyty GO-SbSI; trójskładnikowe kompozyty GO-SbSI-MnO_2; elektrody superkondensatorów; elektrochemiczne magazynowanie energii; ogniwa typu coin cell.