Attachment No.3: extended summary of the doctoral dissertation in Polish and English

Extended Summary

The increasing demand for efficient electrical energy storage has driven the development of electrode materials that combine high charge-storage capacity with rapid charge and discharge, suitable rate response, and long-term electrochemical stability. Supercapacitors occupy an important position between conventional dielectric capacitors and rechargeable batteries because they can provide substantially higher power density than batteries while maintaining greater energy-storage capability than conventional capacitors. However, the practical performance of supercapacitors remains strongly dependent on the physicochemical and electrochemical properties of the electrode materials. Carbon-based materials offer accessible surface area and favorable interfacial properties, whereas transition-metal oxides and other electroactive compounds can provide additional Faradaic charge-storage contributions. Developing composite electrodes that combine these characteristics therefore remains an important research direction.

The present dissertation investigated graphene oxide-antimony sulfoiodide (GO-SbSI) binary composites and GO-SbSI-MnO_2 (GSM) ternary composites as potential electrode materials for supercapacitor applications by evaluating their structural, morphological, optical, electrical, and electrochemical properties across a systematically prepared series of compositions. Instead of limiting the investigation to a single composite, several GO-SbSI ratios and SbSI:MnO_2 ratios at fixed GO content were examined. This approach allowed the relative performance of the investigated formulations to be compared under similar experimental conditions and enabled the selection of compositions demonstrating the most suitable electrochemical response.

GO was synthesized from graphite using a chemical oxidation process based on the Hummers method. SbSI nanowires were prepared through a sonochemical route, while MnO_2 nanostructures were synthesized hydrothermally. GO-SbSI binary composites were subsequently produced by an in situ sonochemical process, whereas the GSM ternary materials were obtained using a sequential combination of hydrothermal and sonochemical procedures. The GO-SbSI series consisted of GO:SbSI compositions ranging from 70:30 to 30:70. In the ternary GSM series, the amount of GO was maintained at the selected fixed level while the relative SbSI and MnO_2 proportions were changed from 20:80 to 80:20. The synthesis procedure was experimentally optimized to obtain stable composite materials suitable for structural and electrochemical characterization.

Various analytical techniques were applied in order to characterize the prepared materials. Scanning electron microscopy (SEM), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were employed to investigate morphology and elemental composition. X-ray diffraction (XRD) was used to identify crystalline phases and examine diffraction-domain characteristics. X-ray photoelectron spectroscopy

(XPS) provided information regarding surface elemental composition and chemical states. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to identify characteristic bonding regions and functional groups, while UV-Visible spectroscopy (UV-Vis) was used to examine the optical response. Complex impedance measurements were additionally performed on compressed pellets to evaluate frequency-dependent impedance, dielectric response, and AC conductivity. Finally, the electrochemical properties were investigated using cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge measurements, electrochemical impedance spectroscopy, cycling tests, and charge-storage kinetic analysis.

Microscopic observations demonstrated differences among the prepared compositions. GO exhibited a sheet-like, wrinkled morphology, whereas SbSI was characterized mainly by elongated one-dimensional nanowire structures. In the GO-SbSI materials, both sheet-like and wire-like features were observed, with the visible contribution of the SbSI nanostructures becoming more pronounced in SbSI-rich compositions. The measured nanowire dimensions also differed among the binary formulations. TEM analysis provided additional confirmation of the coexistence of GO and SbSI and revealed crystalline lattice fringes of SbSI nanowires. The GSM materials displayed more complex morphologies due to the coexistence of GO, SbSI, and MnO_2. The relative occurrence of thinner nanostructures, thicker rod-type morphology, particulate regions, and interconnected structures differed across the series. EDX measurements detected the expected constituent elements.

The structural investigations confirmed the presence of the expected constituent phases in the prepared materials. GO exhibited its characteristic carbon-related diffraction features, while SbSI showed reflections corresponding to its crystalline structure. In the GO-SbSI composites, the diffraction patterns were dominated by SbSI reflections together with a comparatively small contribution from the GO phase. Differences in peak intensity, width, and apparent position were observed among the investigated compositions. These differences were interpreted cautiously because overlapping reflections, preferred orientation, lattice strain, instrumental effects, and differences in phase fraction can all influence XRD profiles. The GSM ternary composites exhibited reflections attributable mainly to crystalline SbSI and α-MnO_2, together with a relatively GO-related contribution. XPS measurements on selected compositions confirmed the presence of C, O, Sb, S, I, and Mn and allowed their surface chemical states to be evaluated. The stronger Sb- and I-related signals in SbSI-rich materials and the stronger Mn- and O-related contribution in MnO_2-rich materials were consistent with their prepared compositions.

Optical spectroscopy showed that incorporation of SbSI and MnO_2 changed the absorption characteristics relative to the individual materials. GO displayed characteristic ultraviolet absorption associated with its carbon and oxygen-containing structure, whereas SbSI showed substantial absorption extending into the visible range. The binary and ternary composites displayed combined optical features arising from the contributions of their constituent phases. In the GSM series, the synthesized composites exhibited optical properties that resulted from the combined effects of their individual constituent

phases. These results demonstrated variations in the optical response across the prepared series, although the measurements did not establish a simple monotonic relationship between composition and all optical parameters.

The complex impedance investigation showed frequency-dependent electrical behavior in GO, SbSI, and the composite materials. The real and imaginary components of impedance, effective permittivity, dielectric loss, and AC conductivity varied among the samples, particularly in the lower-frequency region. At higher frequencies, several responses became comparatively more stable. Since the investigated specimens were compressed powder pellets containing particle-particle interfaces and residual porosity, the calculated dielectric quantities represent the effective electrical response of the pellets rather than the intrinsic bulk permittivity of ideal dense materials. Therefore, the impedance results were primarily used for comparative evaluation among samples prepared and measured under similar conditions.

The most important part of the work, the electrochemical testing of the materials. Three-electrode measurements demonstrated that the electrochemical response of the binary GO-SbSI electrodes depended strongly on the selected composition. GO delivered a CV-derived specific capacitance of 57.60 F/g at 5 mV/s, whereas SbSI exhibited 52.82 F/g under the corresponding testing conditions. Incorporation of SbSI into GO substantially altered the charge-storage response. At 5 mV/s, GO-SbSI 70/30 delivered 62.44 F/g, GO-SbSI 60/40 reached 109.09 F/g, GO-SbSI 50/50 gave 83.21 F/g, and GO-SbSI 40/60 reached 136.40 F/g. The highest value, 320.00 F/g, was obtained for GO-SbSI 30/70. This composition also maintained the highest CV-derived capacitance among the investigated binary composites over the applied scan-rate range.

The CV and GCD profiles of the binary electrodes were not characteristic of purely ideal electric double-layer behavior. Redox-related features and deviations from perfectly rectangular CV or triangular GCD curves indicated that Faradaic processes contributed together with surface-controlled charge storage. The response therefore reflected the combined electrochemical characteristics of GO and SbSI rather than the behavior of either component alone.

A substantially wider range of electrochemical responses was observed in the ternary GSM series. At 5 mV/s, GSM 1:20:80 produced a specific capacitance of 123.50 F/g, increasing to 270.00 F/g for GSM 1:30:70 and 478.95 F/g for GSM 1:40:60. Lower values of 245.45 and 210.00 F/g were obtained for GSM 1:50:50 and GSM 1:60:40, respectively. A pronounced increase was subsequently observed for the SbSI-richer compositions, with GSM 1:70:30 reaching 900.00 F/g and GSM 1:80:20 reaching the highest value of 1200.00 F/g. The sequence was therefore non-monotonic and demonstrated that the electrochemical response could not be described simply as a linear function of one constituent

concentration. Nevertheless, GSM 1:80:20 clearly provided the strongest CV-derived response among the investigated ternary formulations. At 100 mV/s, this electrode still delivered 194.67 F/g.

The GCD curves of GSM 1:80:20 also showed prolonged charge-discharge behavior, including a charge-discharge duration of approximately 3480 s at 0.5 A/g in the three-electrode measurement. As the current density increased, the duration shortened and the curve shape changed, showing the influence of kinetic and diffusion limitations. Cycling measurements showed that the electrode remained electrochemically active during 3000 repeated cycles, with approximately 80% capacitance retention reported for the selected ternary electrode. The kinetic analysis gave a b-value of approximately 0.70 for GSM 1:80:20 in the three-electrode system, indicating a mixed charge-storage response containing both diffusion-influenced and surface-controlled contributions.

To extend the investigation beyond conventional three-electrode measurements, selected SbSI-rich binary and ternary compositions were assembled and investigated in two-electrode coin-cell configurations. This step was important because a complete two-electrode device provides a more practical evaluation of the electrode material under cell-level conditions.

The GO-SbSI 30/70 coin cell displayed a CV-derived specific capacitance of 225 F/g at 5 mV/s and 66.25 F/g at 100 mV/s. From GCD measurements, the cell delivered 256.25 F/g at 1 A/g and 162.50 F/g at 20 A/g, corresponding to approximately 63.4% retention of the initial GCD-derived capacitance over this current-density range. During 3000 cycling measurements, the coulombic efficiency changed from approximately 89% at the beginning of the evaluated interval to approximately 84-85% after 3000 cycles. The power-law analysis produced a b-value of 0.60, while the diffusion-related contribution remained dominant over the investigated scan-rate range.

The GSM 1:80:20 coin cell provided the stronger device-level response. Its CV-derived specific capacitance was 400.00 F/g at 5 mV/s and remained measurable at 77.86 F/g at 100 mV/s. The corresponding CV-derived energy density decreased from 55.56 Wh/kg at 5 mV/s to 10.81 Wh/kg at 100 mV/s. The GCD measurements gave 357.14 F/g at 1 A/g, while the measured values changed non-monotonically with applied current density and reached 375.0 F/g at 25 A/g. These values represent the actual response of the assembled device rather than an idealized monotonic rate-capability sequence. The associated calculated power density reached 8928.57 W/kg at 25 A/g. The coulombic efficiency remained approximately 89-91% through most of the 3000-cycle test before decreasing to around 84% at the end of cycling.

Charge-storage kinetic analysis of the GSM 1:80:20 coin cell yielded a b-value of 0.49, placing the response close to the diffusion-controlled limit. At low scan rates, the estimated diffusion-controlled contribution accounted for approximately 85-90% of the total current, whereas its relative contribution

decreased as the scan rate increased and the surface-controlled fraction became more significant. This analysis demonstrated that diffusion-related electrochemical processes played an important role in the device response.

Taken together, the electrochemical measurements demonstrate that combining GO, SbSI, and MnO_2 can generate substantially different charge-storage responses depending on the selected formulation. Among the binary compositions investigated, GO-SbSI 30/70 provided the highest CV-derived specific capacitance. Among the ternary materials, GSM 1:80:20 clearly exhibited the strongest electrochemical response, reaching 1200 F/g under three-electrode CV testing at 5 mV/s and 400 F/g when evaluated in the assembled coin-cell configuration at the same scan rate. These values are also comparable with, and in several cases higher than, specific-capacitance values reported for a number of carbon/metal-oxide and graphene-based composite electrodes discussed in the literature review of the dissertation. However, direct performance comparison between different published electrode systems must be made cautiously because electrolyte composition, voltage window, electrode loading, testing configuration, and calculation procedure can differ considerably between studies.

The work therefore demonstrates that the GSM system represents a promising direction for further supercapacitor research. The large differences observed among the investigated formulations show that selecting the relative amounts of SbSI and MnO_2 is important for obtaining a favorable electrochemical response. The particularly strong response of GSM 1:80:20 indicates that further refinement of the ternary system around the SbSI-rich composition range may be useful for identifying compositions with improved balance between capacitance, rate performance, resistance, and cycling stability.

In conclusion, the dissertation establishes a complete experimental route from synthesis and material characterization to three-electrode electrochemical testing and two-electrode device evaluation of GO-SbSI and GSM nanocomposites. It demonstrates that SbSI can be successfully incorporated into GO-based composite electrodes and that the inclusion of MnO_2 within the ternary system produces electrochemically active materials whose performance depends strongly on formulation. The identification of GO-SbSI 30/70 as the strongest investigated binary composition and GSM 1:80:20 as the strongest investigated ternary composition provides a clear basis for subsequent optimization of these materials. The successful operation of both selected compositions in coin-cell configurations further confirms that the materials are capable of functioning beyond individual-electrode testing and supports continued investigation of GSM composites for advanced electrochemical energy-storage applications.

Rozszerzone podsumowanie

Rosnące zapotrzebowanie na wydajne magazynowanie energii elektrycznej przyczyniło się do rozwoju materiałów elektrodowych łączących wysoką zdolność magazynowania ładunku z szybkim ładowaniem i rozładowaniem, odpowiednią charakterystyką przy różnych szybkościach ładowania i rozładowania oraz długoterminową stabilnością elektrochemiczną. Superkondensatory zajmują istotne miejsce pomiędzy konwencjonalnymi kondensatorami dielektrycznymi a akumulatorami, ponieważ mogą zapewniać znacznie wyższą gęstość mocy niż akumulatory, zachowując jednocześnie większą zdolność magazynowania energii niż konwencjonalne kondensatory. Jednak praktyczne właściwości użytkowe superkondensatorów pozostają w dużym stopniu zależne od właściwości fizykochemicznych i elektrochemicznych materiałów elektrodowych. Materiały węglowe zapewniają dostępną powierzchnię właściwą oraz korzystne właściwości międzyfazowe, natomiast tlenki metali przejściowych i inne związki elektroaktywne mogą wnosić dodatkowy wkład w magazynowanie ładunku związany z procesami faradajowskimi. Opracowywanie elektrod kompozytowych łączących te właściwości pozostaje zatem istotnym kierunkiem badań.

W niniejszej rozprawie zbadano dwuskładnikowe kompozyty tlenku grafenu i jodosiarczku antymonu (GO-SbSI) oraz trójskładnikowe kompozyty GO-SbSI-MnO_2 (GSM) jako potencjalne materiały elektrodowe do zastosowań w superkondensatorach, oceniając ich właściwości strukturalne, morfologiczne, optyczne, elektryczne i elektrochemiczne dla systematycznie przygotowanej serii składów. Przeanalizowano kilka stosunków GO:SbSI oraz SbSI:MnO_2 przy stałej zawartości GO. Takie podejście umożliwiło porównanie względnych właściwości badanych kompozycji w zbliżonych warunkach eksperymentalnych oraz wytypowanie składów wykazujących najkorzystniejszą odpowiedź elektrochemiczną.

GO otrzymano z grafitu w wyniku procesu chemicznego utleniania opartego na metodzie Hummersa. Nanodruty SbSI otrzymano metodą sonochemiczną, natomiast nanostruktury MnO_2 zsyntetyzowano metodą hydrotermalną. Dwuskładnikowe kompozyty GO-SbSI otrzymano następnie metodą sonochemiczną *in situ*, natomiast trójskładnikowe materiały GSM uzyskano poprzez sekwencyjne zastosowanie procedur hydrotermalnej i sonochemicznej. Seria GO-SbSI obejmowała kompozycje o stosunku GO:SbSI od 70:30 do 30:70. W trójskładnikowej serii GSM zawartość GO utrzymywano na ustalonym poziomie, natomiast względny stosunek SbSI do MnO_2 zmieniano od 20:80 do 80:20. Procedurę syntezy zoptymalizowano eksperymentalnie w celu otrzymania stabilnych materiałów kompozytowych odpowiednich do badań strukturalnych i elektrochemicznych.

Do charakterystyki otrzymanych materiałów zastosowano różnorodne techniki analityczne. Skaningową mikroskopię elektronową (SEM), skaningową mikroskopię elektronową z emisją polową (FESEM), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM) oraz spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii (EDS) wykorzystano do badania morfologii i składu pierwiastkowego. Dyfrakcję rentgenowską (XRD) zastosowano do identyfikacji faz krystalicznych oraz analizy charakterystyki domen dyfrakcyjnych. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS) dostarczyła informacji dotyczących składu pierwiastkowego powierzchni oraz stanów chemicznych obecnych pierwiastków. Spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) zastosowano do identyfikacji charakterystycznych zakresów drgań wiązań i grup funkcyjnych, natomiast spektroskopię optyczną (UV-Vis) wykorzystano do analizy odpowiedzi optycznej. Dodatkowo przeprowadzono pomiary impedancji zespolonej sprasowanych pastylek w celu oceny zależności impedancji od częstotliwości, odpowiedzi dielektrycznej oraz przewodnictwa zmiennoprądowego. Na koniec właściwości elektrochemiczne zbadano za pomocą woltamperometrii cyklicznej, galwanostatycznych pomiarów ładowania i rozładowania, elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, testów cyklicznych oraz analizy kinetyki magazynowania ładunku.

Obserwacje mikroskopowe wykazały różnice pomiędzy przygotowanymi kompozycjami. GO charakteryzował się pofałdowaną morfologią płatkową, natomiast SbSI był zbudowany głównie z wydłużonych, jednowymiarowych nanodrutów. W materiałach GO-SbSI obserwowano zarówno struktury płatkowe, jak i drutowe, przy czym widoczny udział nanostruktur SbSI stawał się większy w kompozycjach o wyższej zawartości SbSI. Wymiary zmierzonych nanodrutów również różniły się pomiędzy poszczególnymi kompozycjami dwuskładnikowymi. Analiza TEM dostarczyła dodatkowego potwierdzenia współistnienia GO i SbSI oraz ujawniła obecność prążków sieci krystalicznej nanodrutów SbSI. Materiały GSM wykazywały bardziej złożoną morfologię ze względu na współistnienie GO, SbSI i MnO_2. Względny udział cieńszych nanostruktur, grubszych struktur prętowych, obszarów cząsteczkowych oraz wzajemnie połączonych struktur różnił się w obrębie badanej serii. Pomiary EDS potwierdziły obecność oczekiwanych pierwiastków składowych.

Badania strukturalne potwierdziły obecność oczekiwanych faz składowych w otrzymanych materiałach. GO wykazywał charakterystyczne cechy dyfrakcyjne związane ze strukturą węglową, natomiast SbSI wykazywał refleksy odpowiadające jego strukturze krystalicznej. W kompozytach GO-SbSI obrazy dyfrakcyjne były zdominowane przez refleksy SbSI, przy stosunkowo niewielkim udziale pochodzącym od fazy GO. Pomiędzy badanymi kompozycjami obserwowano różnice w intensywności, szerokości i pozornym położeniu pików. Różnice te interpretowano ostrożnie, ponieważ nakładanie się refleksów, orientacja preferowana, naprężenia sieciowe, efekty instrumentalne oraz różnice w udziale

poszczególnych faz mogą wpływać na profile XRD. Trójskładnikowe kompozyty GSM wykazywały refleksy przypisywane głównie krystalicznym fazom SbSI i α-MnO_2, wraz ze stosunkowo niewielkim udziałem związanym z GO. Pomiary XPS wybranych kompozycji potwierdziły obecność C, O, Sb, S, I i Mn oraz umożliwiły ocenę ich powierzchniowych stanów chemicznych. Silniejsze sygnały związane z Sb i I w materiałach bogatych w SbSI oraz większy udział sygnałów Mn i O w materiałach bogatych w MnO_2 były zgodne z ich założonym składem.

Badania spektroskopii optycznej wykazały, że wprowadzenie SbSI i MnO_2 zmieniało charakterystykę absorpcji w porównaniu z poszczególnymi materiałami wyjściowymi. GO wykazywał charakterystyczną absorpcję w zakresie ultrafioletu związaną z jego strukturą węglową oraz obecnością grup zawierających tlen, podczas gdy SbSI charakteryzował się znaczną absorpcją rozciągającą się na zakres światła widzialnego. Kompozyty dwu- i trójskładnikowe wykazywały połączone cechy optyczne wynikające z udziału ich poszczególnych faz składowych. W serii GSM zsyntetyzowane kompozyty wykazywały właściwości optyczne będące rezultatem łącznego oddziaływania ich poszczególnych faz składowych. Wyniki te wykazały zróżnicowanie odpowiedzi optycznej w obrębie przygotowanej serii, chociaż przeprowadzone pomiary nie wykazały prostej monotonicznej zależności pomiędzy składem a wszystkimi parametrami optycznymi.

Badania impedancji zespolonej wykazały zależne od częstotliwości zachowanie elektryczne GO, SbSI oraz materiałów kompozytowych. Części rzeczywista i urojona impedancji, efektywna przenikalność elektryczna, straty dielektryczne oraz przewodnictwo zmiennoprądowe różniły się pomiędzy próbkami, szczególnie w zakresie niższych częstotliwości. Przy wyższych częstotliwościach część analizowanych charakterystyk stawała się stosunkowo bardziej stabilna. Ponieważ badane próbki miały postać sprasowanych pastylek proszkowych, zawierających granice kontaktu pomiędzy cząstkami oraz porowatość resztkową, wyznaczone wielkości dielektryczne reprezentują efektywną odpowiedź elektryczną pastylek, a nie wewnętrzną przenikalność elektryczną idealnych, litych materiałów. Z tego względu wyniki pomiarów impedancyjnych wykorzystano przede wszystkim do porównawczej oceny próbek przygotowanych i mierzonych w podobnych warunkach.

Najważniejszą część pracy stanowiły badania elektrochemiczne materiałów. Pomiary w układzie trójelektrodowym wykazały, że odpowiedź elektrochemiczna dwuskładnikowych elektrod GO-SbSI była silnie zależna od ich składu. Wyznaczona na podstawie pomiarów CV pojemność właściwa GO wynosiła 57,60 F/g przy szybkości skanowania 5 mV/s, natomiast dla SbSI w analogicznych warunkach pomiarowych uzyskano 52,82 F/g. Wprowadzenie SbSI do GO istotnie zmieniło charakterystykę magazynowania ładunku. Przy szybkości skanowania 5 mV/s dla GO-SbSI 70/30 uzyskano 62,44 F/g, dla GO-SbSI 60/40 109,09 F/g, dla GO-SbSI 50/50 83,21 F/g, a dla GO - SbSI 40/60 136,40 F/g. Najwyższą

wartość, wynoszącą 320,00 F/g, uzyskano dla GO-SbSI 30/70. Kompozycja ta zachowała również najwyższą pojemność właściwą wyznaczoną na podstawie pomiarów CV spośród badanych kompozytów dwuskładnikowych w całym zastosowanym zakresie szybkości skanowania.

Profile CV i GCD elektrod dwuskładnikowych nie wykazywały cech charakterystycznych dla czysto idealnego mechanizmu elektrycznej warstwy podwójnej. Obecność cech związanych z procesami redoks oraz odchylenia od idealnie prostokątnego kształtu krzywych CV i idealnie trójkątnego kształtu krzywych GCD wskazywały, że procesy faradajowskie współuczestniczyły w magazynowaniu ładunku wraz z procesami kontrolowanymi powierzchniowo. Obserwowana odpowiedź odzwierciedlała zatem połączone właściwości elektrochemiczne GO i SbSI, a nie zachowanie któregokolwiek z tych składników oddzielnie.

Znacznie szerszy zakres odpowiedzi elektrochemicznych zaobserwowano w trójskładnikowej serii GSM. Przy szybkości skanowania 5 mV/s dla GSM 1:20:80 uzyskano pojemność właściwą wynoszącą 123,50 F/g, która wzrosła do 270,00 F/g dla GSM 1:30:70 oraz 478,95 F/g dla GSM 1:40:60. Niższe wartości, odpowiednio 245,45 i 210,00 F/g, uzyskano dla GSM 1:50:50 i GSM 1:60:40. Następnie zaobserwowano wyraźny wzrost dla kompozycji o większej zawartości SbSI, przy czym GSM 1:70:30 osiągnął 900,00 F/g, natomiast dla GSM 1:80:20 uzyskano najwyższą wartość wynoszącą 1200,00 F/g. Zależność ta miała zatem charakter niemonotoniczny i wykazała, że odpowiedzi elektrochemicznej nie można opisać jako prostej liniowej funkcji stężenia jednego ze składników. Niemniej jednak GSM 1:80:20 wyraźnie wykazywał najsilniejszą odpowiedź wyznaczoną na podstawie pomiarów CV spośród badanych kompozycji trójskładnikowych. Przy szybkości skanowania 100 mV/s elektroda ta nadal wykazywała pojemność właściwą 194,67 F/g.

Krzywe GCD dla GSM 1:80:20 również wykazywały wydłużony przebieg procesów ładowania i rozładowania, przy czym w układzie trójelektrodowym czas ładowania i rozładowania przy gęstości prądu 0,5 A/g wynosił około 3480 s. Wraz ze wzrostem gęstości prądu czas ten ulegał skróceniu, a kształt krzywych zmieniał się, wskazując na wpływ ograniczeń kinetycznych i dyfuzyjnych. Testy cykliczne wykazały, że elektroda pozostawała aktywna elektrochemicznie podczas 3000 kolejnych cykli, przy czym dla wybranej elektrody trójskładnikowej odnotowano zachowanie około 80% początkowej pojemności. Analiza kinetyczna wykazała dla GSM 1:80:20 w układzie trójelektrodowym wartość parametru *b* wynoszącą około 0,70, wskazującą na mieszany mechanizm magazynowania ładunku, obejmujący zarówno udział procesów zależnych od dyfuzji, jak i procesów kontrolowanych powierzchniowo.

W celu rozszerzenia badań poza konwencjonalne pomiary trójelektrodowe wybrane kompozycje dwu- i trójskładnikowe o wysokiej zawartości SbSI zastosowano w dwuelektrodowych ogniwach

guzikowych i poddano dalszym badaniom. Etap ten był istotny, ponieważ kompletne urządzenie dwuelektrodowe umożliwia bardziej praktyczną ocenę materiału elektrodowego w warunkach pracy pełnego ogniwa.

Ogniwo guzikowe GO-SbSI 30/70 wykazywało pojemność właściwą wyznaczoną na podstawie CV wynoszącą 225 F/g przy szybkości skanowania 5 mV/s oraz 66,25 F/g przy 100 mV/s. Na podstawie pomiarów GCD dla ogniwa uzyskano 256,25 F/g przy 1 A/g oraz 162,50 F/g przy 20 A/g, co odpowiadało zachowaniu około 63,4% początkowej pojemności właściwej wyznaczonej metodą GCD w tym zakresie gęstości prądu. Podczas 3000 cykli sprawność kulombowska zmieniła się z około 89% na początku analizowanego zakresu do około 84–85% po 3000 cyklach. Analiza prawa potęgowego wykazała wartość parametru *b* równą 0,60, natomiast udział procesów związanych z dyfuzją pozostawał dominujący w całym badanym zakresie szybkości skanowania.

Ogniwo guzikowe GSM 1:80:20 wykazało lepszą odpowiedź na poziomie kompletnego urządzenia. Pojemność właściwa wyznaczona na podstawie CV wynosiła 400,00 F/g przy szybkości skanowania 5 mV/s i 77,86 F/g przy 100 mV/s. Odpowiadająca tym wartościom gęstość energii wyznaczona na podstawie CV zmniejszyła się z 55,56 Wh/kg przy 5 mV/s do 10,81 Wh/kg przy 100 mV/s. Pomiary GCD wykazały pojemność właściwą 357,14 F/g przy 1 A/g, przy czym zmierzone wartości zmieniały się niemonotonicznie wraz ze wzrostem przyłożonej gęstości prądu i osiągnęły 375,0 F/g przy 25 A/g. Wartości te reprezentują rzeczywistą odpowiedź zmontowanego urządzenia, a nie wyidealizowaną, monotoniczną charakterystykę zdolności do pracy przy różnych gęstościach prądu. Odpowiadająca temu obliczona gęstość mocy osiągnęła 8928,57 W/kg przy 25 A/g. Sprawność kulombowska utrzymywała się na poziomie około 89–91% przez większą część testu obejmującego 3000 cykli, po czym pod koniec testu zmniejszyła się do około 84%.

Analiza kinetyki magazynowania ładunku dla ogniwa guzikowego GSM 1:80:20 wykazała wartość parametru *b* równą 0,49, co wskazuje na odpowiedź zbliżoną do granicy procesu kontrolowanego dyfuzyjnie. Przy małych szybkościach skanowania oszacowany udział procesów kontrolowanych dyfuzyjnie odpowiadał za około 85–90% całkowitego prądu, natomiast wraz ze wzrostem szybkości skanowania jego względny udział malał, a bardziej znaczący stawał się udział procesów kontrolowanych powierzchniowo. Analiza ta wykazała, że procesy elektrochemiczne związane z dyfuzją odgrywały istotną rolę w odpowiedzi elektrochemicznej urządzenia.

Łączna analiza wyników pomiarów elektrochemicznych wskazuje, że połączenie GO, SbSI i MnO_2 może prowadzić do uzyskania istotnie zróżnicowanych charakterystyk magazynowania ładunku w zależności od zastosowanego składu. Spośród badanych kompozycji dwuskładnikowych GO-SbSI

30/70 wykazywał najwyższą pojemność właściwą wyznaczoną na podstawie pomiarów CV. Wśród materiałów trójskładnikowych GSM 1:80:20 wyraźnie charakteryzował się najlepszą odpowiedzią elektrochemiczną, osiągając 1200 F/g w pomiarach CV w układzie trójelektrodowym przy szybkości skanowania 5 mV/s oraz 400 F/g podczas badania zmontowanego ogniwa guzikowego przy tej samej szybkości skanowania. Wartości te są również porównywalne, a w kilku przypadkach wyższe od wartości pojemności właściwej raportowanych dla szeregu kompozytowych elektrod węglowych z tlenkami metali oraz elektrod kompozytowych na bazie grafenu, omówionych w przeglądzie literatury zawartym w rozprawie. Bezpośrednie porównywanie parametrów różnych opublikowanych układów elektrodowych należy jednak przeprowadzać ostrożnie, ponieważ skład elektrolitu, zakres potencjału lub napięcia, masa materiału aktywnego na elektrodzie, konfiguracja pomiarowa oraz sposób obliczania parametrów mogą się znacząco różnić pomiędzy poszczególnymi badaniami.

Przeprowadzone badania wskazują zatem, że układ GSM stanowi obiecujący kierunek dalszych badań nad superkondensatorami. Znaczne różnice obserwowane pomiędzy badanymi kompozycjami wskazują, że dobór względnych zawartości SbSI i MnO_2 ma istotne znaczenie dla uzyskania korzystnej odpowiedzi elektrochemicznej. Szczególnie dobre właściwości GSM 1:80:20 wskazują, że dalsza optymalizacja układu trójskładnikowego w zakresie kompozycji bogatych w SbSI może być użyteczna w identyfikacji składów zapewniających korzystniejszy kompromis pomiędzy pojemnością, zdolnością do pracy przy różnych szybkościach ładowania i rozładowania, rezystancją oraz stabilnością cykliczną.

Podsumowując, w rozprawie przedstawiono kompletną ścieżkę eksperymentalną obejmującą syntezę i charakterystykę materiałów, badania elektrochemiczne w układzie trójelektrodowym oraz ocenę nanokompozytów GO-SbSI i GSM w dwuelektrodowych urządzeniach elektrochemicznych. Wykazano, że SbSI może być skutecznie wprowadzany do elektrod kompozytowych na bazie GO, a zastosowanie MnO_2 w układzie trójskładnikowym prowadzi do otrzymania materiałów aktywnych elektrochemicznie, których właściwości w znacznym stopniu zależą od składu. Zidentyfikowanie GO-SbSI 30/70 jako najlepszej spośród badanych kompozycji dwuskładnikowych oraz GSM 1:80:20 jako najlepszej spośród badanych kompozycji trójskładnikowych stanowi jednoznaczną podstawę do dalszej optymalizacji tych materiałów. Skuteczne działanie obu wybranych kompozycji w konfiguracji ogniw guzikowych dodatkowo potwierdza, że materiały te mogą funkcjonować również poza badaniami pojedynczych elektrod i uzasadnia kontynuowanie badań nad kompozytami GSM pod kątem zaawansowanych zastosowań w elektrochemicznym magazynowaniu energii.