

Autoreferat

do wniosku
o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego
w dziedzinie nauk chemicznych
w dyscyplinie technologia chemiczna

Krzysztof Fic

**Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej**

Poznań-Melbourne-Boston-Osaka
2017-2019

Skoro nie mogłam mieć Wszystkiego –
Nie dbałam o brak mniejszych Rzeczy
Jeśli nie zaszło nic większego
Niż Rozpad Słońca – Ostateczny
Katakлизм Globu - nic nie było
Tak wielkie - abym - na wieść o tym –
Podniosła z Ciekawości Czoło
Sponad Roboty.

Emily Dickinson, wiersz [985]
przekład: Stanisław Barańczak

O rzeczach strasznych i o sobie należy milczeć. Niewątpliwie, rzeczą niesłychanie kłopotliwą jest pisać o sobie i o sprawach, które człowieka zajmowały w ostatnim czasie; pisać - w charakterze osiągnięć. I o ile o elektrochemii, ramanowskich spektrach czy produktach przejściowych polaryzacji elektrod węglowych mógłbym rozprawiać bez końca, o tyle napisanie o rzekomych 'osiągnięciach' czy 'dokonaniach' wprawia mnie w głębokie zakłopotanie. Dzierżawczość tych dokonań jest bowiem czymś dla mnie niezrozumiałym. Będąc przez ostatnie lata członkiem zespołu, nie mogę bez zażenowania pisać o tym, czego udało się dokonać, stawiając siebie w pozycji 'lidera'. Owszem, można zgodzić się, że pewne pomysły czy koncepcje, wkład pracy z mojej strony w uzyskane rezultaty był istotny lub znaczący, jednakowoż praca zespołowa ma tę wspaniałą cechę i zaletę, że bez poszczególnych ludzi, ostateczny efekt byłby zupełnie inny. W każdej z publikacji wszystkie nazwiska mają swoje znaczenie i stoi za nimi pewna historia. O znaczeniu zwykle subiektywnym. I tym bardziej, rzetelna ocena ilościowa takiego wkładu jest niemożliwa. O ile wyliczenie pojemności elektrycznej elektrody nie sprawiało mi większych problemów, o tyle ten właśnie element nastroczył mi największych trudności i nadal nie ma we mnie na niego wewnętrznej zgody. Rozumiem jednak konieczność oceny. Nadal jednak uważam, że udział wszystkich moich Współpracowników był znaczący, bez względu na to jaką wartość liczbową „ustaliliśmy”. Liczby są abstrakcyjne i fizycznie nie istnieją, choć – to prawda - pozwalają opisać świat.

Z podziękowaniem dla tych, którzy już nie zapukają do moich drzwi, ale wiedzą, że o nich pamiętam. I dla tych wszystkich, których spotkałem na mojej drodze, prowadzącej właśnie tu.

1. Imię i nazwisko: **Krzysztof Fic**

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

Dyplom **doktora nauk chemicznych w zakresie technologia chemiczna**; stopień naukowy uzyskany na podstawie publicznej obrony (5 czerwca 2012r.) rozprawy

„**Granica faz elektroda/elektrod w elektrochemicznych systemach magazynowania i konwersji energii**”, której promotorem jest **prof. dr hab. Elżbieta Frąckowiak**,

nadany przez **Radę Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej**. Rozprawa uznana została za wyróżniającą.

Tytuł zawodowy **magistra inżyniera** w zakresie inżynierii chemicznej uzyskany na podstawie obrony pracy dyplomowej magisterskiej „**Modelowanie równowagi fazowej gaz-ciecz para-ciecz za pomocą sztucznych sieci neuronowych**”, której promotorem jest **dr inż. Maciej Staszak**.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

- 1.10.2012 – obecnie – Politechnika Poznańska, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, stanowisko: **adiunkt**
- 10.06.2008 – 30.09.2012 – Politechnika Poznańska, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, stanowisko: **asystent naukowy**
- 10.03.2008 – 09.06.2008 – Politechnika Poznańska, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, stanowisko: **starszy referent techniczny**

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789):

a) tytuł osiągnięcia naukowego:

Opis zjawisk pojemnościowych i typu redoks na granicy faz elektroda węglowa/elektrolit wodny w ujęciu *operando*

b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy),

Publikacje w recenzowanych czasopismach międzynarodowych:

H1.

Meller, M. (50%), **Fic, K. (50%)**
[Effect of benzoquinone additives on the performance of symmetric carbon/carbon capacitors – electrochemical impedance study](#)
(2018) Journal of Energy Storage (18) 340-348.
DOI: 10.1016/j.est.2018.05.017

H2.

Fic, K. (40%), Płatek, A. (15%), Piwek, J. (15%), Frackowiak, E. (30%)
[Sustainable materials for electrochemical capacitors](#)
(2018) Materials Today (21) 437-454.
DOI: 10.1016/j.mattod.2018.03.005

H3.

Fic, K. (30%), He, M. (25%), Berg, E.J. (25%), Novák, P. (10%), Frackowiak, E. (10%)
[Comparative operando study of degradation mechanisms in carbon-based electrochemical capacitors with LiSO₄ and LiNO₃ electrolytes](#)
(2017) Carbon (120) 281-293.
DOI: 10.1016/j.carbon.2017.05.061

H4.

Gorska, B. (30%), Bujewska, P. (30%), **Fic, K. (40%)**
[Thiocyanates as attractive redox-active electrolytes for high-energy and environmentally-friendly electrochemical capacitors](#)
(2017) Physical Chemistry Chemical Physics (19) 7923-7935.
DOI: 10.1039/c7cp00722a

- H5.
Fic, K. (70%), Meller, M. (10%), Menzel, J. (10%),
 Frackowiak, E. (10%)
[Around the thermodynamic limitations of
 supercapacitors operating in aqueous electrolytes](#)
 (2016) Electrochimica Acta (206) 496-503.
 DOI: 10.1016/j.electacta.2016.02.077
- H6.
 He, M. (30%), **Fic, K. (25%)**, Frackowiak, E. (10%),
 Novák, P. (10%), Berg, E.J. (25%)
[Influence of aqueous electrolyte concentration on
 parasitic reactions in high-voltage electrochemical
 capacitors](#)
 (2016) Energy Storage Materials (5) 111-115.
 DOI: 10.1016/j.ensm.2016.06.001
- H7.
 He, M. (30%), **Fic, K. (25%)**, Frackowiak, E. (10%),
 Novák, P. (10%), Berg, E.J. (25%)
[Ageing phenomena in high-voltage aqueous
 supercapacitors investigated by in situ gas analysis](#)
 (2016) Energy and Environmental Science (9) 623-
 633.
 DOI: 10.1039/c5ee02875b
- H8.
 Menzel, J. (30%), **Fic, K. (60%)**, Frackowiak, E.
 (10%)
[Hybrid aqueous capacitors with improved
 energy/power performance](#)
 (2015) Progress in Natural Science: Materials
 International (25) 642-649.
 DOI: 10.1016/j.pnsc.2015.12.001
- H9.
Fic, K. (70%), Meller, M. (20%), Frackowiak, E.
 (10%)
[Interfacial redox phenomena for enhanced aqueous
 supercapacitors](#)
 (2015) Journal of the Electrochemical Society (162)
 A5140-A5147.
 DOI: 10.1149/2.0251505jes
- H10.
Fic, K. (65%), Meller, M. (20%), Frackowiak, E.
 (15%)
[Strategies for enhancing the performance of
 carbon/carbon supercapacitors in aqueous
 electrolytes](#)
 (2014) Electrochimica Acta (128) 210-217.

DOI: 10.1016/j.electacta.2013.11.047

H11.

Menzel, J. (30%), **Fic, K. (35%)**, Meller, M. (20%),
Frackowiak, E. (15%)

[The effect of halide ion concentration on capacitor performance](#)

(2014) Journal of Applied Electrochemistry (44) 439-445.

DOI: 10.1007/s10800-013-0657-8

H12.

Fic, K. (35%), Frackowiak, E. (30%), Béguin, F. (35%)

[Unusual energy enhancement in carbon-based electrochemical capacitors](#)

(2012) Journal of Materials Chemistry (22) 24213-24223.

DOI: 10.1039/c2jm35711a

Rozdziały w monografiach naukowych:

H13.

Ślesiński, A. (40%), **Fic, K. (30%)**, Frackowiak, E. (30%)

[New Trends in Electrochemical Capacitors](#)

(2018) Advances in Inorganic Chemistry, 72, pp. 247-286.

DOI: 10.1016/bs.adioch.2018.05.003

H14.

Frackowiak, E. (40%), Lota, G. (30%), **Fic, K. (30%)**

[Carbon nanotubes for energy storage application](#)

(2014) Nanotechnology in Advanced Electrochemical Power Sources, pp. 249-280.

DOI: 10.4032/9789814303057

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Zasiadając do pracy naukowej, zwykle przejawia się w tym momencie ciekawość małego dziecka, które usilnie próbuje poznać i zrozumieć otaczający je świat. Z wiekiem, oprócz uporu by wiedzieć więcej, zdobywa się także pewien podstawowy zasób wiedzy, który pozwala selekcjonować i kategoryzować pewne informacje oraz koncentrować uwagę wokół własnych zainteresowań.

Ja swoją ciekawość naukową skoncentrowałem na elektrochemii, a konkretniej – elektrochemicznych źródłach magazynowania i konwersji energii. Z uwagi na inżynierski charakter wcześniejszych etapów edukacji i utylitarne podejście do wiedzy, wymarzyłem sobie, że zajmę się właśnie magazynowaniem energii. Temat wydawał się (i nadal wydaje) dość aktualny, choćby z uwagi na trend do cyfryzacji wszystkiego i wszędzie. Trend na pewno bardzo dynamiczny, choć uważam, że zerojedynkowy świat pozbawiony jest emocji i to jego największa wada.

Elektroniczne urządzenia osobiste, samochody elektryczne, komputery czy systemy awaryjnego zasilania – wszystkie wymagają magazynów energii. Tych - współczesna nauka oferuje całkiem sporo (ogniwa elektrochemiczne, hydrosiłownie czy magazyny cieplne, koła zamachowe, itp.), jednak wciąż pracuje się nad tym, aby je ulepszać. Ja zdecydowałem się podjąć takiego zadania w obszarze kondensatorów elektrochemicznych, wychodząc z założenia, że zastany przeze mnie stan rzeczy jest na poziomie użytkowym zadowalający, jednak należy rozpoznać i opisać przyczyny ich starzenia (utraty właściwości). Tym samym założyłem, że znając ‘chemizm’ starzenia, można będzie w przyszłości zaprojektować procesy które pozwolą go w najlepszym przypadku zahamować lub – co bardziej prawdopodobne – spowolnić. W tym celu, oprócz klasycznego instrumentarium elektrochemicznego, postanowiłem wykorzystać techniki, które pozwoliłyby na bezpośrednią obserwację zjawisk, tj. w trybie *operando*.

Kondensatory elektrochemiczne, nazywane często (i zgodnie z najnowszymi zaleceniami Advisory Board of

International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitor – mylnie lub co najmniej niewłaściwie) superkondensatorami, to grupa urządzeń elektrochemicznych służących magazynowaniu i konwersji energii. Energia w kondensatorach elektrochemicznych magazynowana jest w podwójnej warstwie elektrycznej, która powstaje na granicy faz elektroda/elektrolit. Stąd też ich kolejna nazwa – kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej (ang. Electric Double-Layer Capacitors, EDLCs). W przeciwieństwie do powszechnie znanych ogniw (i baterii), mechanizm akumulacji energii w typowych kondensatorach nie wykorzystuje procesów przeniesienia ładunku (jak np. reakcje utleniania-redukcji), ale typowo elektrostatyczny sposób oddziaływań pomiędzy jonami z elektrolitu i elektrodą.

Taki sposób akumulacji ładunku ma szereg zalet. Przede wszystkim - jest stosunkowo szybki, głównie z uwagi na brak znaczących obostrzeń o charakterze kinetycznym. Pozwala to klasyfikować kondensatory elektrochemiczne jako urządzenia do magazynowania energii o najwyższej mocy, co oznacza, że energia zakumulowana może być uwolniona (ale i zmagazynowana) bardzo szybko. To dość znacząca przewaga kondensatorów nad ogniwami (bateriami), w szczególności w kontekście czasu ładowania, który dla kondensatorów może sięgać rzędu milisekund, podczas gdy dla ogniw zwykle oscyluje on w zakresie minut i godzin. Tym samym, kondensatory elektrochemiczne mogą być ładowane prądami o wysokim natężeniu, bez znacznego uszczerbku na parametrach użytkowych.

Oczywiście, w aspekcie uwarunkowań kinetycznych i dyfuzyjnych można postulować, iż sama dyfuzja jonów do wnętrza porowatej elektrody, jak również ich mobilność w samym elektrolitycznym medium będzie odgrywać znaczącą rolę, ale jak się okazuje – tylko w czasie tzw. kondycjonowania, czyli pierwszych cykli ładowania/wyładowania.

Dodatkowo, oddziaływania elektrostatyczne nie powodują zmian teksturalnych i strukturalnych elektrody, a zatem trwałość cykliczna kondensatorów elektrochemicznych, co do zasady, jest niemal nieograniczona; w rzeczywistości sięga ona rzędu setek tysięcy cykli ładowań i wyładowań, a określenie przyczyny

takiego zachowania to główny cel naukowy prac prezentowanych w niniejszym autoreferacie.

Z uwagi na proporcjonalną zależność pojemności elektrody (C) od powierzchni granicy faz elektroda/elektrolit (S) i stałej dielektrycznej ośrodka (ϵ), oraz odwrotną jej proporcjonalność względem grubości podwójnej warstwy (d):

$$C = \frac{\epsilon \cdot S}{d}$$

jako materiał elektrodowy kondensatorów elektrochemicznych najczęściej wykorzystuje się porowate materiały węglowe, o silnie rozwiniętej powierzchni, sięgającej rzędu $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. W tym miejscu warto zaznaczyć, że zwykle oznaczana powierzchnia właściwa (np. za pomocą adsorpcji azotu), nie jest dokładnym odzwierciedleniem parametru S, choćby z uwagi na sam błąd metody wyznaczania powierzchni, dyskutowany w literaturze wielokrotnie, jak również fakt różnorodnej zwilżalności samej elektrody. Można zatem założyć, że rzeczywista powierzchnia granicy faz jest zawsze mniejsza aniżeli wartość powierzchni właściwej, wyznaczona za pomocą np. adsorpcji azotu. W literaturze tematu pojawiają się ciekawe doniesienia na temat różnorodnych metod wyznaczania powierzchni właściwej [1-5], jakkolwiek dla kondensatorów elektrochemicznych zakłada się, iż powinna być ona wyższa aniżeli $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

W pracy **H14** omówiono i przedstawiono wpływ powierzchni właściwej elektrody na wartości uzyskiwanych pojemności, ze szczególnym naciskiem na materiały mezoporowate, jakimi są wielościennie nanorurki węglowe (ang. Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs). Wykazano, że materiały te, o powierzchniach rzędu kilkuset $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, charakteryzują się umiarkowanymi wartościami pojemności właściwej, jednakże wykazują doskonałą propagację ładunku, co pozwala zachować właściwości pojemnościowe nawet w przypadku dużych obciążeń prądowych. Oczywiście, praca **H14** nie jest jedyną która taką zależność podaje - literatura tematu jest w tym zakresie dość obszerna [6-16]. Głównym celem tej pracy było jednak wykazanie, że **wielościennie nanorurki węglowe stanowią mogą doskonały nośnik dla innych materiałów pojemnościowych** i stanowią dla nich swego rodzaju konstrukcję przewodzącą, a z uwagi na umiarkowaną pojemność, **nie są optymalnym wyborem jako główny materiał aktywny elektrody**. Mój udział w jej

powstawaniu polegał na krytycznym porównaniu parametrów teksturalnych nanorurek węglowych i ich kompozytów z tlenkami metali przejściowych z ich charakterystyką elektrochemiczną.

W tym miejscu, warto nawiązać do samego pojęcia pojemności, którym w elektrochemii źródeł prądu zwykło się posługiwać, i związanymi z nim pewnymi nieścisłościami, które zapewne wynikają z niefortunnych, acz użytecznych skrótów myślowych, na które zwrócono uwagę w pracy [17]. Oczywiście, wartość pojemności podwójnej warstwy elektrycznej została określona na początku ubiegłego stulecia i oscyluje w granicach $20\text{--}50\text{ }\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. W tym sensie, wartość ta jest stała. Dodatkowo, zależność wiążąca pojemność (C) i energię (E) kondensatora wskazuje, że – z uwagi na zasadę zachowania energii, od której nie ma żadnych wyjątków – jest ona także stała niezależnie od stosowanego reżimu prądowego czy potencjałowego, a sama energia zależy tylko i wyłącznie od zastosowanego napięcia pracy (U):

$$E = \frac{1}{2} CU^2$$

Termodynamicznie, z uwagi na fakt, iż energia jest funkcją stanu, nie może być zatem jakichkolwiek zmian w wartości pojemności w zależności od tego w jaki sposób kondensator został naładowany/wyładowany. W praktyce okazuje się jednak, iż efekty związane przede wszystkim z dyfuzją, jak również niedoskonałości konstrukcyjne mogą powodować, że obserwuje się zależność pojemności od reżimu ładowania/wyładowania. Również w moich pracach taka zależność występuje, nie oznacza ona jednak, iż obserwowane są odstępstwa od reguł i praw termodynamiki. Związane jest to oczywiście z faktem, iż wydajność ładowania/wyładowania dla różnych reżimów jest różna, a wynikowa pojemność jest rezultatem operacji matematycznej, opierającej się głównie na bilansie ładunku dostarczonego i odebranego z systemu. Sytuację tą można porównać do pojemnika z wąskim otworem wlotowym (będącym odzwierciedleniem porów elektrody, czy wszelkich niedoskonałości konstrukcyjnych), którego pojemność jest zawsze stała, np. 100 mL. W zależności od tego czy napełniony zostanie strumieniem o niskim natężeniu przepływu (łagodne reżimy prądowe), czy wysokim (ostre reżimy prądowe), ilość płynu która znajdzie się w pojemniku będzie różna (część może się po prostu „rozlać” jeśli strumień będzie zbyt duży, a to przypadek strat np. oporowych). Nawet jeśli z bilansu płynu wynika, iż dostarczono (wydatkowano) 100 mL płynu, to odzysk może być mniejszy. Bez względu na to,

pojemność pojemnika pozostaje niezmienna, zmienia się tylko jego zawartość. I wydaje się, że pojemność „uzmienniana” w zależności od reżimu prądowego/potencjałowego jest właśnie taką „zawartością”. Z praktycznego punktu widzenia, jest to dogodny sposób wyznaczania parametrów użytkowych, choć rzeczywiście, z punktu widzenia termodynamiki, może budzić zastrzeżenia.

W kontekst tej dyskusji wpisują się poniekąd dane prezentowane w pracy **H1**, w której poruszono tematykę związaną z aktywnością redoks pary chinon / hydrochinon. W pracy tej zbadano wpływ położenia podstawnika hydroksylowego na aktywność elektrochemiczną trzech izomerów: hydrochinonu, katecholu oraz rezorcynolu, w których podstawnik -OH występuje w położeniach *para*, *orto* i *meta*. Okazało się, że elektrochemicznie aktywne są tylko izomery *orto* i *para*, natomiast nie zaobserwowano istotnej aktywności izomeru *meta*. Zaproponowano, iż ma to ścisły związek ze stabilizowaniem struktury aromatycznej poprzez położenie podstawnika i preferowane pozycje ataku pierścienia w trakcie polaryzacji. W pracy tej zaprezentowano również szereg wykresów przedstawiających zależność pojemności od częstotliwości prądu w trakcie pomiaru elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Naturalnie, pojemność co do zasady nie powinna zależeć również od częstotliwości. Autorzy prac [17, 18] zwracają uwagę, że pojemność kondensatora elektrochemicznego nie powinna być liczona wyłącznie w oparciu o część urojoną, ponieważ kondensator elektrochemiczny nie jest pozbawiony komponentu części rzeczywistej. Oczywiście, trudno się z tym argumentem nie zgodzić, jednak jest to praktyka częsta i poniekąd celowa. Tyle tylko, że w tym sensie ukazuje, jak silnie może zależeć ilość akumulowanej energii w zależności od napięcia układu i jak silnie jest to związane z mechanizmem akumulacji energii. W żadnym wypadku, **wartości pojemności uzyskiwane metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej nie powinny być traktowane jako wynik o znaczeniu ilościowym**, z wyłączeniem sytuacji, w której rzeczywista część impedancji jest pomijalnie mała. Praktyka wskazuje, że takie przypadki są jednak niezwykle rzadkie.

Pojęcie pojemności, bez względu na zawartości termodynamiczne, jest nierozdzielnie związane zarówno z elektrodą jak i elektrolitem, choćby dlatego, że to jony z elektrolitu formują podwójną warstwę elektryczną.

W praktyce komercyjnej, w zdecydowanej większości przypadków stosuje się elektrolity na bazie rozpuszczalników organicznych czy cieczy jonowych [19, 20]. Ma to ścisły związek z zależnością energii kondensatora od napięcia jego pracy, dyskutowanym powyżej. Elektrolity organiczne, na bazie acetonitrylu (ACN) czy węglanu propylenu (PC) charakteryzują się napięciem pracy ok. 2.7 V, podczas gdy ciecz jonowe pozwalają osiągnąć wartości rzędu 3.5 V [6, 21-25]. Mają jednak podstawową wadę – zwykle mają niskie przewodnictwo, dość dużą lepkość i mogą być niebezpieczne dla użytkownika w przypadku awarii (przegrzania urządzenia) [26, 27].

Interesującą alternatywą dla elektrolitów organicznych okazały się elektrolity wodne, na bazie roztworów soli nieorganicznych, np. Li_2SO_4 czy LiNO_3 . Formalnie, ich napięcie rozkładowe wynosi 1.23 V, jednak dla zoptymalizowanych układów, udało się osiągnąć napięcie rzędu 2.2 V. Wynik ten, podaliśmy w 2012 roku jako pierwsi, definiując maksymalne napięcie pracy elektrolitów wodnych [28]. Podobne obserwacje znaleźć można w pracach zespołu prof. François Béguin [29-35] oraz innych [36-44], publikowanych w podobnym czasie. Warto zaznaczyć, iż praca ta zainicjowała szereg innych, różnorodnych badań nad elektrolitami wodnymi w zastosowaniu kondensatorowym i po niemal dekadzie od jej opublikowania, koncepcje wodnych elektrolitów obojętnych są nadal rozwijane.

W tym miejscu należy zaznaczyć, że pomimo wielu zalet, takich jak wysokie przewodnictwo, zwykle przyjazny środowisku charakter i dość łatwy sposób konstrukcji (niewymagający np. skomplikowanego suszenia w celu usunięcia choćby śladów wilgoci), elektrolity wodne dość istotnie obniżają wartość możliwej do zakumulowania energii. Dodatkowo, pojawia się problem korozji elementów konstrukcyjnych (jak również samych elektrod), który znacznie ogranicza trwałość cykliczną tych urządzeń.

W pracach **H12** oraz **H13**, w których mój udział polegał zarówno na wykonaniu części eksperymentów jak również na napisaniu szkiców manuskryptu, opisane zostało zjawisko tzw. pseudopojemności, którego źródłem jest roztwór elektrolitu.

Pseudopojemność to zjawisko, którego podstawą są szybkie i odwracalne reakcje redoks, zachodzące na powierzchni elektrod o charakterze pojemnościowym. Pierwotnie obserwowane było dla elektrod zbudowanych z tlenków metali przejściowych (RuO_2 , MnO_2), w wyniku

dalszych badań okazało się, że w tej grupie związków znaleźć mogą się również polimery przewodzące (pANI, pEDOT). Ostatnio zaobserwować można trend przypisywania właściwości pojemnościowych innym tlenkom metali (np. CuO, NiO czy Fe₃O₄), jest to jednak nadużycie, a charakterystyka elektrochemiczna tych związków wskazuje na typowy, faradajowski sposób akumulacji ładunku [45-51].

Jak można się spodziewać, zastosowanie tlenków metali przejściowych zwykle powoduje wzrost energii (poprzez wzrost pojemności), jednak z uwagi na procesy przeniesienia ładunku, ograniczone zarówno kinetycznie jak i dyfuzyjnie, uzyskiwane moce są niższe.

Ciekawą koncepcją indukowania efektu pseudopojemności, zaobserwowaną po raz pierwszy dla wodnych roztworów jodków przez nasz zespół badawczy, jest zastosowanie elektrolitów wykazujących aktywność redoks [52-54].

Rozwinięcie tej tematyki, najpierw o roztwory jodków z różnymi kationami (LiI, NaI, RbI, CsI), opisane w pracy włączonej do mojego doktoratu [55] a potem o różne stężenia anionu jodkowego, opisane w pracy **H11**, otworzyło cały szereg możliwości „sterowania” właściwościami użytkowymi kondensatorów.

W pracy **H11**, w której mój udział polegał na zaplanowaniu i wykonaniu części eksperymentów jak również napisaniu części manuskryptu, wykazano, że **stężenie roztworu zawierającego anion aktywny redoks (zastosowano roztwór NaI), ma kluczowy wpływ na charakterystykę pojemnościową oraz propagację ładunku oraz że zależność ta nie jest liniowa**. Okazało się bowiem, że powstające w trakcie pracy układu **struktury polijodkowe (I₃⁻, I₅⁻ a nawet I₇⁻) mogą skutecznie blokować pory elektrody węglowej**, i o ile początkowo zwiększają jej pojemność (poprzez reakcje redoks zarówno w kierunku jodanów, IO₃⁻ jak i regeneracji jodu I₂), o tyle w końcowym efekcie dość skutecznie obniżają zarówno propagację ładunku (zapewne z uwagi na rozmiar) jak również trwałość cykliczną kondensatora. Z tego też względu, ich **stężenie winno być odpowiednio dobrane, tak aby aktywność pary redoks znajdowała się w odpowiednim zakresie potencjałów, preferowanym w tym wypadku przez elektrodę dodatnią kondensatora**. W wyniku tych prac okazało się, że roztwór o stężeniu 2 mol·L⁻¹ wykazuje najlepsze właściwości dla zastosowań kondensatorowych.

W pracach **H12** oraz **H10** wskazano, że możliwe jest sprzężenie dwóch par redoks, pod warunkiem, że potencjały ich aktywności są od siebie odpowiednio „daleko”.

W pracy **H12**, która ma także charakter przeglądowy, opisano, że **można dokonać sprzężenia aktywności pary jodek/jod z procesem elektrosorpcji wodoru (pochodzącego z częściowego rozkładu elektrolitu) na elektrodzie ujemnej**. Praca ta jest kontynuacją badań prezentowanych w pracy [56], gdzie wskazano, że parą bilansującą ładunek elektrody dodatniej na elektrodzie ujemnej może być para $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$. Jednakże zastosowanie wanadu postawiło wymagania związane z odseparowaniem roztworów dla poszczególnych elektrod, aby uniknąć efektu samoczynnego przemieszczania się poszczególnych jonów (ang. *shuttling*) i ich niekontrolowanej reakcji, powodującej szybkie samowyladowanie.

W pracy **H10**, w której mój udział polegał na zaplanowaniu i wykonaniu eksperymentu, opracowaniu koncepcji układu oscylacyjnego redoks, który można zastosować w kondensatorze, a także napisaniu manuskryptu, **zaproponowano sprzężenie par $\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$ oraz $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$** . Opisany układ, oprócz zwiększonej pojemności, wykazywał również tendencję do oscylacji, co pierwotnie miało na celu ograniczyć samowyladowanie. Jednakże, po pracy cyklicznej (5 000 cykli) oscylacje te zanikały a odpowiedź układu wykazywała bardzo oporowy charakter.

Praca **H9** to wstęp do aktywności, którą podejmuję z ogromnym zaciekawieniem do dziś. W pracy tej zaprezentowałem i opisałem jedną z metod spektroelektrochemicznych, mianowicie spektroskopię Ramana, w zastosowaniu do badań procesów pojemnościowych i faradajowskich na elektrodach węglowych pracujących w środowisku wodnym w trybie *operando*. Oznacza to, że spektra ramanowskie rejestrowane są w czasie pracy elektrody. Opracowanie tej techniki, w sensie eksperymentalnym, zajęło mi (oraz moim współpracownikom) nieco ponad trzy lata, przy ogromnej, początkowej pomocy prof. Ladislava Kavana i jego zespołu z Instytutu Chemii Fizycznej J. Heyrovský’ego Czeskiej Akademii Nauk w Pradze.

Zmiany strukturalne i teksturalne elektrod węglowych poddawanych polaryzacji elektrochemicznej mogą być badane na wiele sposobów, ale zwykle dokonuje się tego w trybie *post-mortem*. O ile analiza taka daje całe spektrum informacji na

temat zmian w materiale, o tyle ich dokładne przyczyny są najczęściej wynikiem dedukcji. W przypadku technik *operando*, zmiany obserwowane są w czasie rzeczywistym, a ich pochodzenie można ustalić w związku z tym natychmiast. Daje to pełną paletę informacji na temat poszczególnych etapów procesu zmiany.

W przypadku elektrod węglowych interesowało mnie kilka aspektów. W szczególności, chciałem wiedzieć, czy elektrochemiczna sorpcja wodoru jest procesem o naturze typowo chemicznej i czy dochodzi do wytworzenia wiązań chemicznych w trakcie procesu elektrosorpcji. Pierwotne prace w tym temacie [57-62] sugerowały, że w trakcie redukcji tworzy się słabe wiązanie matryca węglowa-wodór, o energii ok. $110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Taka energia wiązania sugeruje, że może to być słabe wiązanie chemiczne. Z punktu widzenia kondensatorów elektrochemicznych, ma to znaczenie o tyle, że wodór związany chemicznie z materiałem elektrody będzie w tej elektrodzie utrzymywany, a samowyładowanie tej elektrody będzie niewielkie. Dane eksperymentalne wskazywały jednak, że nie jest to słuszny wniosek – elektrody z zaadsorbowanym wodorem ulegały dość szybkiemu procesowi samowyładowania.

W trakcie badań *operando* okazało się, że rzeczywiście – **w trakcie redukcji dochodzi do tworzenia się wiązania chemicznego pomiędzy wodorem a matrycą węglową, jednak po przekroczeniu pewnej wartości potencjału, zależnej od pH elektrolitu, zaadsorbowany wodór $<\text{C}>\text{H}_{\text{ad}}$ ulega rekombinacji do H_2 i opuszcza powierzchnię elektrody.** Dodatkowo, ujawniono dość istotny wpływ generowanego na przeciwnej elektrodzie tlenu, który **bardzo szybko powoduje utlenienie wodoru H_2 do wody.** O ile w konfiguracji trójelektrodowej manipulowanie odległością elektrody dodatniej jest możliwe, o tyle w przypadku rzeczywistych kondensatorów można to robić wyłącznie poprzez manipulowanie grubością separatora; w tym przypadku prawie zawsze ma to negatywny wpływ na parametry mocy.

Kolejną obserwacją była zmiana strukturalna elektrody węglowej w trakcie głębokiej polaryzacji katodowej. Wszak trudno mówić tutaj o korozji wodorowej, okazuje się jednak, że **w trakcie wydzielania wodoru następuje rozsuniecie warstw grafenowych w matrycy węglowej** (obserwowane poprzez przesunięcia pasm D i G). Z punktu widzenia aplikacyjnego, wniosek jest bardzo istotny, ponieważ wskazuje na konieczność stosowania dodatków zwiększających

elastyczność elektrody, pozwalającą utrzymać jej zwartość w trakcie zmian objętościowych.

W pracy tej (**H9**) wykazałem również, że **w środowisku kwaśnym nie dochodzi do elektrosorpcji znacznych ilości wodoru, i jest to głównie związane z bardzo niewielkim nadpotencjałem wydzielania tlenu na przeciwelektrodzie**. Praca ta jest potwierdzeniem wyników uzyskanych wcześniej [58].

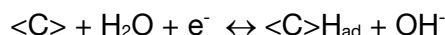
Kolejnym istotnym wnioskiem płynącym z tej pracy, jest fakt, że **elektroaktywność jodków (w szczególności obecność I_2 oraz I_3^-) powoduje istotne zablokowanie procesu sorpcji wodoru**. Prawdopodobnie (choć nie zostało to jednoznacznie dowiedzione), jod adsorbując się na powierzchni elektrody, blokuje miejsca aktywne dla sorpcji wodoru. Okazało się również, że do adsorpcji jodu dochodzi w szczególności na elektrodzie dodatniej (co nie powinno mieć znaczenia), aczkolwiek jego ilości w elektrodzie ujemnej są również znaczne.

Praca **H8**, w której mój udział dotyczył opracowania koncepcji, zaplanowania eksperymentów, wykonania części badań oraz napisania manuskryptu, to eksperymentalny dowód na doniesienia z pracy **H9**. Zastosowano bowiem elektrolit hybrydowy, w którym nie dochodzi do sorpcji wodoru (wykazałem to eksperymentalnie nieco później) i poprzez manipulację pH elektrolitu, zmieniono potencjały pracy poszczególnych elektrod. Dzięki temu, uzyskano napięcie pracy 1.8 V i znacznie zwiększono pojemność urządzenia, głównie z uwagi na elektroaktywność jodków.

Zastosowanie elektrochemicznej spektroskopii mas w trybie operando (OEMS) wprowadziło do badań nad kondensatorami elektrochemicznymi zdecydowanie nowe spojrzenie na procesy zachodzące na poszczególnych elektrodach. Koncepcja tego eksperymentu pojawiła się już w 2012 roku, jednak dopiero trzy lata później udało się nam uzyskać powtarzalne rezultaty. Prace **H7** i **H6** prezentują po raz pierwszy zastosowanie OEMS w aplikacji kondensatorowej, a wyniki te trudno przecenić. Mój udział w tej pracy polegał przede wszystkim na opracowaniu koncepcji eksperymentu (ośrodek w Szwajcarii nie miał doświadczenia w badaniu układów z elektrolitem wodnym, dysponował za to niezbędną aparaturą) oraz na interpretacji wyników oraz napisaniu części manuskryptu.

W trakcie badań wykazaliśmy, że zmiany, do których dochodzi w trakcie ładowania/wyładowania kondensatora operującego w 1 mol·L⁻¹ roztworze Li₂SO₄, mają różnorodny charakter, w zależności od reżimu ładowania, końcowego napięcia (H7) a także stężenia elektrolitu (H6). Prace te dowodzą, że **do reakcji pomiędzy elektrolitem a materiałem elektrodowym dochodzi już przy niewielkich polaryzacjach** (tj. przy niskich napięciach, powyżej 0.6 V), **produktem tych reakcji są najczęściej CO i CO₂, a ilość generowanego gazu zależy silnie od reżimu ładowania i jego charakteru** (polaryzacja stałoprądowa vs. stałonapięciowa). W przypadku wyższych napięć, dodatkowym gazem generowanym w systemie jest wodór (od strony elektrody ujemnej), zgodnie z oczekiwaniami. Zupełnym zaskoczeniem jednak okazał się brak tlenu, co oczywiście nie oznacza, że nie jest on generowany. Zgodnie z postulowanym w pracy mechanizmem, **tlen generowany na elektrodzie dodatniej prawdopodobnie natychmiast reaguje z elektrodą węglową, prowadząc do wytworzenia CO i CO₂**. Co ciekawe, gazy te mogą powstawać zarówno w wyniku kontaktu elektrody z elektrolitem (tj. już przy niskich napięciach), ale również pod wpływem polaryzacji elektrochemicznej. Ich ilość jest zatem znaczna i to one odpowiedzialne są za rejestrowane zmiany ciśnienia wewnętrznego w układzie. W pracy H6 wykazano dodatkowo, że zmiany w ilościach generowanych CO i CO₂ zależą od stężenia elektrolitu (roztwór Li₂SO₄) i powiązano je w tym wypadku z lepkością roztworu.

Praca H3, która jest kontynuacją badań z wykorzystaniem metody OEMS, ale włącza również badania wykonane metodą spektroskopii ramanowskiej *operando*, udowadnia, że **w roztworach zawierających anion azotanowy (V) NO₃⁻ nie dochodzi do elektrochemicznej sorpcji wodoru**. Ma to dość istotne znaczenie, z uwagi na fakt, że generowanie wodoru wiąże się z alkalizowaniem środowiska reakcji



a alkalizacja elektrolitu powoduje przede wszystkim obniżenie potencjału wydzielania tlenu, co może negatywnie wpływać na wartość napięcia pracy kondensatora. Dodatkowo, w przypadku jodków, alkalizowanie środowiska prowadzi do bezpośredniego utlenienia jodków do jodań, które są zwykle trudno rozpuszczalne i mogą powodować blokowanie porów elektrody w przypadku strącenia. Zjawisko to opisaliśmy

w pracach [63-65]. Dodatkowo, praca **H3** potwierdza moje wcześniejsze przypuszczenia, że **układy, których charakterystyka elektrochemiczna jest podobna a fizykochemia elektrolitów całkiem zbliżona (pH, przewodnictwo), mogą tracić swoje właściwości w zupełnie inny sposób i z zupełnie innych powodów.** O ile przypadek roztworu Li_2SO_4 został opisany powyżej, o tyle **w przypadku roztworu LiNO_3 wykazaliśmy, że głównymi produktami gazowymi są tlenki azotu NO_x .** Ma to także dość istotne znaczenie, choćby z uwagi na fakt, że potwierdza to dekompozycję elektrolitu, zmiany w składzie jonowym oraz generowanie gazu, który zmienia ciśnienie wewnętrzne w układzie. Wyniki te były również dość zaskakujące, o tyle, że anion azotanowy (V) postrzegany był pierwotnie jako dość stabilny elektrochemicznie, choć utleniający w stosunku do węgla. Praca ta wykazała jednoznacznie, że może on prowadzić do dość istotnych (i niekorzystnych) zmian w układzie, jeśli nie jest odpowiednio stabilizowany – w tym przypadku poprzez dobór optymalnego okna potencjałowego pracy.

Praca **H5** jest pracą koncepcyjną, w której starałem się udowodnić, że rola nadpotencjałów wydzielania tlenu i wodoru w procesie zwiększania maksymalnego napięcia pracy kondensatora jest znacząca i silnie zależy od pH. Oczywiście, w przypadku elektrod planarnych (metalicznych) wniosek ten może być dość oczywisty, o tyle w przypadku porowatych elektrod węglowych sytuacja przedstawia się nieco bardziej skomplikowanie, choćby z uwagi na lokalne zmiany stężeń w porach i nieregularną dystrybucję ładunku na powierzchni zdefektowanej elektrody węglowej. W pracy tej mój udział polegał na zaplanowaniu i wykonaniu eksperymentów oraz napisaniu manuskryptu.

W pracy wykazano, że pH-zależne potencjały wydzielania wodoru i tlenu pozostają niezmiennie także w przypadku porowatych elektrod węglowych. Koncepcja tej pracy zakładała zastosowanie elektrolitu o kwaśnym pH dla elektrody dodatniej, tj. z wysokim potencjałem wydzielania tlenu, oraz o pH alkalicznym – dla elektrody ujemnej, z potencjałem wydzielania wodoru przesuniętym w stronę ujemnych wartości. Rzeczywiście, dla pierwszych cykli w tym układzie udało się uzyskać efektywne energetycznie napięcie 2.1 V, jednak w trakcie pracy cyklicznej wydajność energetyczna zdecydowanie malała, co oznacza, że doszło do mieszania elektrolitów, wyrównania pH i przesunięcia wartości

potencjałów wydzielania. Zastosowanie membrany jonoselektywnej/jonowymiennej (Nafion® 117) w celu ograniczenia dyfuzji znacznie pogorszyło parametr mocy; rozwiązaniem pośrednim natomiast okazało się zastosowanie elektrolitu obojętnego ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$), w którym potencjał wydzielania wodoru pozostawał przesunięty w stronę ujemnych wartości.

Praca **H4** to propozycja zastosowania tzw. pseudohalogenków jako potencjalnych składników aktywnych redoks w elektrolicie. Aniony rodankowe, SCN^- , wybrane zostały z uwagi na ich bezpieczny charakter (w porównaniu z CN^-), doskonałą rozpuszczalność i wysokie przewodnictwo. Jestem autorem korespondencyjnym tej pracy, nadzorowałem wykonanie większości eksperymentów przez Współautorki oraz brałem aktywny udział w pracach koncepcyjnych.

Wykazaliśmy, że aniony rodankowe mogą być z powodzeniem stosowane jako źródło pseudopojemności, wskazując dodatkowo, że ich aktywność elektrochemiczna zależy od rodzaju kolektora prądowego. Był to wynik o tyle zaskakujący, że kolektor prądowy (jeśli prawidłowo dobrany), nie powinien mieć znaczącego wpływu na zachowanie elektrochemiczne elektrody. W tym wypadku okazało się, że każdy z nich miał inny wpływ na potencjał pary $\text{SCN}^-/(\text{SCN})-(\text{SCN})^-$. Co ciekawe, zastosowanie elektrolitów na bazie anionu rodankowego pozwoliło na uzyskanie doskonałej trwałości cyklicznej, rzędu 100 000 cykli pełnego ładowania/wyładowania, co świadczy o doskonałej odwracalności procesu redoks tej pary.

Tematyka ta jest w chwili obecnej kontynuowana, ze szczególnym uwzględnieniem wyników uzyskanych dla kolektorów na bazie złota.

Praca **H2**, pisana na zaproszenie Edytora czasopisma Materials Today, jest w pewnym sensie podsumowaniem dokonań poczynionych w obszarze materiałów elektrodowych w ostatnich latach, jak również prezentuje stanowisko Autorów w kontekście modnego ostatnio wykorzystania biomasy jako prekursora materiałów węglowych. Dodatkowo, zawiera komentarz na temat tzw. dobrych praktyk w obszarze raportowania danych elektrochemicznych dla kondensatorów elektrochemicznych. W pracy przedyskutowaliśmy, dlaczego energia nie może być wyrażana (i liczona) w odniesieniu do jednej elektrody, dlaczego nie każdy proces redoks jest procesem pseudopojemnościowym i dlaczego wysokie wartości pojemności powinny być najpierw zastanawiające a nie stanowić natychmiastowy powód do dumy. Wskazano

również, że prawda uniwersalna w elektrochemii i chemii materiałów nie istnieje, wnioski ogólne zwykle są dość wątpliwe, a rozsądek, naukowa rzetelność i argumenty w postaci danych eksperymentalnych powinny stanowić punkt wyjścia do opublikowania uzyskanych rezultatów.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

Oprócz badania fundamentalnych zjawisk zachodzących na granicy faz elektroda węglowa/elektrolit wodny, uczestniczyłem również w innych pracach związanych z poprawą funkcjonalności kondensatorów elektrochemicznych, w wyniku których udało się poczynić następujące ustalenia:

1. Grupy funkcyjne na powierzchni węgla, generowane w procesie adsorpcji amoniaku, mogą pełnić rolę buforową i do pewnego stopnia utrzymywać stałe pH, nawet jeśli polaryzacja elektrochemiczna wymusza jego zmianę [66].
2. Roztwory zawierające anion octanowy pozwalają na rozszerzenie okna pracy kondensatora powyżej napięcia rozkładowego wody z utrzymaniem dobrych parametrów pracy cyklicznej [67].
3. Nanostruktury na bazie krzemu są doskonałym kandydatem na materiał elektrody mikrocondensatorów operujących w roztworach cieczy jonowych, w szczególności w wysokich temperaturach [68].
4. Proces pre-litowania kondensatora hybrydowego można z powodzeniem prowadzić z użyciem samodegradującej elektrody pomocniczej na bazie litowanego tlenku niklowego. W takim samym układzie litowany tlenek renu (VII) może zostać zastosowany jako elektroda dodatnia kondensatora hybrydowego [69, 70].
5. Elektroaktywność redoks bromków można również wykorzystać w przypadku bromopochodnych benzochinonów [71] jako dodatku do elektrolitu kondensatora.
6. Chityna, jako naturalny biopolimer, może być stosowana jako lepsze materiały aktywne elektrody kondensatora [72].

7. Rodzaj niskotemperaturowej plazmy równowagowej i czas traktowania plazmą materiału węglowego znacząco wpływa na jego pojemność wodorową (w kontekście elektrosorpcji) [73].
8. Woltamperometria admitancyjna może być stosowana jako narzędzie do monitorowania zmian morfologicznych elektrod na bazie polimerów przewodzących [74].
9. Zmiany pojemności tlenku niklu NiO w funkcji potencjału elektrody można oznaczyć wykorzystując elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną [75].
10. Zmiany pojemności właściwej w trakcie pracy cyklicznej układów na bazie jodków wynikają z alkalizacji elektrolitu i przesunięcia aktywności pary redoks jodek/jod w stronę ujemną [65].
11. Ww. zmiany mogą być również spowodowane wytrącaniem trudno rozpuszczalnych soli na bazie jodanów, np. KIO₃ [64].

Znaczna część uzyskanych wyników znalazła swoje odzwierciedlenie w układach użytkowych, czego dowodem jest 39 zgłoszeń patentowych (i 16 uzyskanych patentów).

Wyniki tych prac prezentowałem na wielu konferencjach o zasięgu światowym, w postaci 35 komunikatów ustnych (w latach 2013-2018). Liczba komunikatów których byłem współautorem (nie referując bezpośrednio) to ok. 40 kolejnych pozycji.

W latach 2012 – 2018 byłem kierownikiem 6 projektów finansowanych przez instytucje zewnętrzne (Narodowe Centrum Nauki, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, Fundacja na rzecz Nauki Polskiej, Europejska Rada ds. Badań Naukowych, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego). Liczba ta nie uwzględnia projektów którymi kierowałem w ramach tzw. Dotacji Statutowej Młodych Naukowców, przekazywanej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2010-2015. Byłem także opiekunem naukowym projektów, pozyskiwanych przez młodych naukowców z Narodowego Centrum Nauki (Preludium, Fuga).

Poza działalnością naukową, w latach 2012 – 2017 miałem również możliwość prowadzenia zajęć dydaktycznych dla studentów pierwszego i drugiego stopnia kierunku „Technologia Chemiczna” oraz „Technologie Ochrony Środowiska”, w wymiarze 240 godzin rocznie. Zajęcia te obejmowały:

- Wykład „Inżynieria środowiska” – 30 godzin
- Wykład „Wstęp do ekologii” – 15 godzin
- Wykład „Selected aspects of modern chemistry” – 15 godzin (+laboratorium)
- Wykład „Gospodarka energetyczna i odnawialne źródła energii” - 15 godzin
- Wykład „Zjawiska powierzchniowe i kataliza przemysłowa” - 15 godzin
- Wykład „Surface phenomena and catalysis” – 4 godziny
- Projekt „Technological project” – 45 godzin
- Wykład „Characterization techniques of the materials” - 4 godziny
- Wykład „Nanocarbons and carbon/polymer composites” – 4 godziny (+laboratorium)

Obecnie, moja aktywność dydaktyczna to 30 godzin rocznie i realizowana jest w ramach prac dyplomowych magisterskich i inżynierskich.

Moja aktywność organizacyjna koncentruje się na inicjatywach podejmowanych przez Akademię Młodych Uczonych Polskiej Akademii Nauk – od 2016 jestem współorganizatorem Kuźni Młodych Talentów AMU, w 2018 roku współorganizowałem konferencję „Komercjalizacja badań – wyzwania dla młodych naukowców”.

Kuzytof Tr

Literatura:

- [1] F. Stoeckli, T.A. Centeno, On the determination of surface areas in activated carbons, *Carbon*, 43 (2005) 1184-1190.
- [2] T.A. Centeno, O. Sereda, F. Stoeckli, Capacitance in carbon pores of 0.7 to 15 nm: a regular pattern, *Phys Chem Chem Phys*, 13 (2011) 12403-12406.
- [3] F. Stoeckli, T.A. Centeno, Pore size distribution and capacitance in microporous carbons, *Phys Chem Chem Phys*, 14 (2012) 11589-11591.
- [4] J. Jagiello, J.P. Olivier, Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 19 (2013) 777-783.
- [5] J. Jagiello, J.P. Olivier, 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, *Carbon*, 55 (2013) 70-80.
- [6] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors, *Advanced Materials*, (2014).
- [7] A. Vlad, A. Balducci, Supercapacitors: Porous materials get energized, *Nat Mater*, 16 (2017) 161-162.
- [8] M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaïke, Carbon materials for electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 7880-7903.
- [9] Y. Soneda, Carbons for Supercapacitors, 2013, pp. 211-222.
- [10] E. Frackowiak, Electrode Materials with Pseudocapacitive Properties, *Supercapacitors 2013*, pp. 207-237.
- [11] P. Simon, Y. Gogotsi, Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems, *Acc Chem Res*, 46 (2013) 1094-1103.
- [12] F. Béguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013.
- [13] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Materials science. Where do batteries end and supercapacitors begin?, *Science*, 343 (2014) 1210-1211.
- [14] Z.N. Yu, L. Tetard, L. Zhai, J. Thomas, Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions, *Energy & Environmental Science*, 8 (2015) 702-730.
- [15] B. Dyatkin, E. Mamontov, K.M. Cook, Y. Gogotsi, Capacitance, charge dynamics, and electrolyte-surface interactions in functionalized carbide-derived carbon electrodes, *Prog Nat Sci-Mater*, 25 (2015) 631-641.
- [16] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, 2016.
- [17] A. Lewandowski, P. Jakobczyk, M. Galinski, Capacitance of electrochemical double layer capacitors, *Electrochimica Acta*, 86 (2012) 225-231.
- [18] A. Lewandowski, P. Jakobczyk, M. Galinski, G. Lota, Limiting ac frequency and dc current of electrochemical double layer capacitors, *Journal of Power Sources*, 280 (2015) 289-292.
- [19] J.R. Miller, A.F. Burke, Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications, *Electrochemical Society Interface*, 17 (2008) 53-57.
- [20] J.R. Miller, Introduction to Electrochemical Capacitor Technology, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 26 (2010) 40-47.
- [21] A. Balducci, U. Bardi, S. Caporali, M. Mastragostino, F. Soavi, Ionic liquids for hybrid supercapacitors, *Electrochemistry Communications*, 6 (2004) 566-570.

- [22] A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci, S. Passerini, Ionic liquids in supercapacitors, *Mrs Bulletin*, 38 (2013) 554-559.
- [23] A. Balducci, Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors: A perspective article, *Journal of Power Sources*, 326 (2016) 534-540.
- [24] A. Balducci, *Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries*, 2017.
- [25] J. Krummacker, C. Schutter, L.H. Hess, A. Balducci, Non-aqueous electrolytes for electrochemical capacitors, *Curr Opin Electroche*, 9 (2018) 64-69.
- [26] J.P. Zheng, J. Huang, T.R. Jow, The limitations of energy density for electrochemical capacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 2026-2031.
- [27] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, D. Sun, X. Han, J. Qiao, J. Zhang, *Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors*, CRC Press, New York, 2016.
- [28] K. Fic, G. Lota, M. Meller, E. Frackowiak, Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 5842-5850.
- [29] M.P. Bichat, E. Raymundo-Pinero, F. Beguin, High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte, *Carbon*, 48 (2010) 4351-4361.
- [30] V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, F. Beguin, A new type of high energy asymmetric capacitor with nanoporous carbon electrodes in aqueous electrolyte, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 4234-4241.
- [31] L. Demarconnay, E. Raymundo-Pinero, F. Beguin, Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/MnO₂ supercapacitor, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 580-586.
- [32] Q. Gao, L. Demarconnay, E. Raymundo-Pinero, F. Beguin, Exploring the large voltage range of carbon/carbon supercapacitors in aqueous lithium sulfate electrolyte, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 9611-9617.
- [33] Q. Gao, Optimizing carbon/carbon supercapacitors in aqueous and organic electrolytes, *Chemistry*, Université d'Orléans, CRMD - Centre de Recherche sur la Matière Divisée, 2013, pp. 1-155.
- [34] E. Raymundo-Pinero, Q. Gao, F. Beguin, Carbons for supercapacitors obtained by one-step pressure induced oxidation at low temperature, *Carbon*, 61 (2013) 278-283.
- [35] Q. Abbas, P. Ratajczak, F. Beguin, Sodium molybdate - an additive of choice for enhancing the performance of AC/AC electrochemical capacitors in a salt aqueous electrolyte, *Faraday Discuss*, 172 (2014) 199-214.
- [36] J.H. Chae, G.Z. Chen, 1.9 V aqueous carbon-carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances.
- [37] V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, F. Beguin, Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2 V in aqueous medium, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 183-190.
- [38] J.H. Chae, G.Z. Chen, 1.9 V aqueous carbon-carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances, *Electrochimica Acta*, 86 (2012) 248-254.
- [39] S. Makino, T. Ban, W. Sugimoto, Electrochemical Capacitor Behavior of RuO₂ Nanosheets in Buffered Solution and Its Application to Hybrid Capacitor, *Electrochemistry*, 81 (2013) 795-797.
- [40] S. Vaquero, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla, Mass-Balancing of Electrodes as a Strategy to Widen the Operating Voltage Window of Carbon/Carbon Supercapacitors in Neutral Aqueous Electrolytes, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013) 10293-10307.

- [41] J.W. Campos, M. Beidaghi, K.B. Hatzell, C.R. Dennison, B. Musci, V. Presser, E.C. Kumbur, Y. Gogotsi, Investigation of carbon materials for use as a flowable electrode in electrochemical flow capacitors, *Electrochimica Acta*, 98 (2013) 123-130.
- [42] K.B. Hatzell, M. Beidaghi, J.W. Campos, C.R. Dennison, E.C. Kumbur, Y. Gogotsi, A high performance pseudocapacitive suspension electrode for the electrochemical flow capacitor, *Electrochimica Acta*, 111 (2013) 888-897.
- [43] G. Hasegawa, K. Kanamori, T. Kiyomura, H. Kurata, T. Abe, K. Nakanishi, Hierarchically Porous Carbon Monoliths Comprising Ordered Mesoporous Nanorod Assemblies for High-Voltage Aqueous Supercapacitors, *Chemistry of Materials*, 28 (2016) 3944-3950.
- [44] N. Batisse, E. Raymundo-Pinero, A self-standing hydrogel neutral electrolyte for high voltage and safe flexible supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 348 (2017) 168-174.
- [45] K.K. Lian, C. Li, Asymmetrical Electrochemical Capacitors Using Heteropoly Acid Electrolytes, pp. 127-132.
- [46] T. Brousse, D. Belanger, J.W. Long, To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, *Journal of the Electrochemical Society*, (2015).
- [47] L. Guan, L.P. Yu, G.Z. Chen, Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage, *Electrochimica Acta*, 206 (2016) 464-478.
- [48] W. Zuo, R. Li, C. Zhou, Y. Li, J. Xia, J. Liu, Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects, *Adv Sci (Weinh)*, 4 (2017) 1600539.
- [49] C. Costentin, T.R. Porter, J.-M. Savéant, How Do Pseudocapacitors Store Energy? Theoretical Analysis and Experimental Illustration, *Acs Appl Mater Inter*, 9 (2017) 8649-8658.
- [50] Y. Gogotsi, R.M. Penner, Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like?, *ACS Nano*, 12 (2018) 2081-2083.
- [51] P.R. Bueno, Nanoscale origins of super-capacitance phenomena, *Journal of Power Sources*, 414 (2019) 420-434.
- [52] G. Lota, E. Frackowiak, Striking capacitance of carbon/iodide interface, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 87-90.
- [53] B. Akinwolemiwa, C. Peng, G.Z. Chen, Redox Electrolytes in Supercapacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, 162 (2015) A5054-A5059.
- [54] G.Z. Chen, Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores, *International Materials Reviews*, 62 (2017) 173-202.
- [55] G. Lota, K. Fic, E. Frackowiak, Alkali metal iodide/carbon interface as a source of pseudocapacitance, *Electrochemistry Communications*, 13 (2011) 38-41.
- [56] E. Frackowiak, K. Fic, M. Meller, G. Lota, Electrochemistry serving people and nature: high-energy ecocapacitors based on redox-active electrolytes, *ChemSusChem*, 5 (2012) 1181-1185.
- [57] K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Beguin, Electrochemical storage of hydrogen in activated carbons, *Fuel Processing Technology*, 77 (2002) 415-421.
- [58] K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Beguin, Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbon materials, *Appl Phys a-Mater*, 78 (2004) 981-987.
- [59] F. Beguin, K. Jurewicz, M. Friebe, E. Frackowiak, Advantages of electrochemical hydrogen storage over gas adsorption in nanoporous carbons, *Ann Chim-Sci Mat*, 30 (2005) 531-539.
- [60] F. Béguin, M. Friebe, K. Jurewicz, C. Vix-Guterl, J. Dentzer, E. Frackowiak, State of hydrogen electrochemically stored using nanoporous carbons as negative electrode materials in an aqueous medium, *Carbon*, 44 (2006) 2392-2398.

- [61] K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Beguin, Nanoporous H-sorbed carbon as anode of secondary cell, *Journal of Power Sources*, 188 (2009) 617-620.
- [62] G. Lota, K. Fic, K. Jurewicz, E. Frackowiak, Correlation of hydrogen capacity in carbon material with the parameters of electrosorption, *Central European Journal of Chemistry*, 9 (2011) 20-24.
- [63] M. Meller, K. Fic, J. Menzel, E. Frackowiak, Electrode/Electrolyte Interface with Various Redox Couples, *ECS Transactions*, 61 (2014) 1-8.
- [64] M. Meller, J. Menzel, K. Fic, D. Gastol, E. Frackowiak, Electrochemical capacitors as attractive power sources, *Solid State Ionics*, 265 (2014) 61-67.
- [65] E. Frackowiak, M. Meller, J. Menzel, D. Gastol, K. Fic, Redox-active electrolyte for supercapacitor application, *Faraday Discuss*, 172 (2014) 179-198.
- [66] A. Slesinski, C. Matei-Ghimbeu, K. Fic, F. Beguin, E. Frackowiak, Self-buffered pH at carbon surfaces in aqueous supercapacitors, *Carbon*, 129 (2018) 758-765.
- [67] J. Piwek, A. Platek, K. Fic, E. Frackowiak, Carbon-based electrochemical capacitors with acetate aqueous electrolytes, *Electrochimica Acta*, 215 (2016) 179-186.
- [68] A. Platek, J. Piwek, K. Fic, T. Schubert, P. Gentile, G. Bidan, E. Frackowiak, Electrochemical performance of silicon nanostructures in low-temperature ionic liquids for microelectronic applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 22708-22716.
- [69] P. Jezowski, K. Fic, O. Crosnier, T. Brousse, F. Beguin, Use of sacrificial lithium nickel oxide for loading graphitic anode in Li-ion capacitors, *Electrochimica Acta*, 206 (2016) 440-445.
- [70] P. Jezowski, K. Fic, O. Crosnier, T. Brousse, F. Beguin, Lithium rhenium(VII) oxide as a novel material for graphite pre-lithiation in high performance lithiumion capacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 12609-12615.
- [71] D. Gastol, J. Walkowiak, K. Fic, E. Frackowiak, Enhancement of the carbon electrode capacitance by brominated hydroquinones, *Journal of Power Sources*, 326 (2016) 587-594.
- [72] A. Kolodziej, K. Fic, E. Frackowiak, Towards sustainable power sources: chitin-bound carbon electrodes for electrochemical capacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 22923-22930.
- [73] G. Lota, K. Lota, R. Kapica, J. Tyczkowski, K. Fic, E. Frackowiak, Influence of Plasma Treatment on Hydrogen Electrosorption Capacity by Carbon Electrodes, *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (2015) 4860-4872.
- [74] J.S. Shayeh, P. Norouzi, M.R. Ganjali, M. Wojdyla, K. Fic, E. Frackowiak, Continuous fast Fourier transform admittance voltammetry as a new approach for studying the change in morphology of polyaniline for supercapacitors application, *Rsc Advances*, 5 (2015) 84076-84083.
- [75] K. Darowicki, K. Andrearczyk, P. Slepski, A. Sierczynska, G. Lota, K. Fic, K. Lota, Determination of Pseudocapacitance Changes of Nickel Oxide NiO Electrode with the Use of Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy, *International Journal of Electrochemical Science*, 9 (2014) 1702-1714.

Keyhof Tr