

مطالعه رفتار کامپوزیت پلی آکریل آمید - روی اکسید به عنوان الکتروود در ابرخازن‌های الکتروشیمیایی

خدیدجه دیده‌بان، مینا اکبری

تهران، دانشگاه پیام نور، مرکز تهران شرق

هادی عادل‌خانی*⁺

تهران، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

چکیده: در این پژوهش، تهیه و مطالعه رفتار الکتروشیمیایی کامپوزیت پلی آکریل آمید - روی اکسید (Polyacrylamide-ZnO) انجام شد. نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید - روی اکسید با مقادیرهای گوناگون روی اکسید به روش پلیمریزاسیون شیمیایی تهیه شد. مورفولوژی، ساختار بلوری، پایداری گرمایی و مطالعه‌های پرتوسنجی این نانو کامپوزیت به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو-X (XRD)، تجزیه گرما وزنی (TGA) و پرتوسنجی تبدیل فوریه - فروسرخ (FT-IR) انجام شده است. ظرفیت الکتروشیمیایی به عنوان الکتروود در یک ابرخازن نانو کامپوزیت پلی آکریل آمید - روی اکسید با روش ولتامتری چرخه‌ای (CV) در محلول ۰/۱ مولار Na_2SO_4 مورد مطالعه قرار گرفت. پلی آکریل آمید به تنهایی هیچ گونه ظرفیت خازنی از خود نشان نداد. با افزودن روی اکسید (به میزان ۵٪، ۱۵٪، ۳۰٪ و ۵۰٪)، کامپوزیت، ظرفیت خازنی نشان داد. منحنی ولتامتری چرخه‌ای برای کامپوزیت‌ها نشان داد که این کامپوزیت‌ها از نظر الکتروشیمیایی رفتاری برگشت‌پذیر دارند که این رفتار در انتخاب آن‌ها به عنوان الکتروود، در یک ابرخازن الکتروشیمیایی، بسیار مهم است. نتیجه‌های این پژوهش بر این نکته تأکید دارد که اگر چه تعیین میزان حضور روی اکسید در بستر پلیمری این کامپوزیت بر رفتار الکتروشیمیایی کامپوزیت به دست آمده لازم است، اما مورفولوژی مناسب و پایداری گرمایی کامپوزیت، شرط کافی در ایجاد ظرفیت الکتروشیمیایی بالا برای این نوع کامپوزیت به عنوان الکتروود در یک ابرخازن است. به طوری که در کامپوزیتی با مقدار روی اکسید ۱۵٪ ظرفیت الکتروشیمیایی دیده شده بیش از کامپوزیتی با ۵٪ و ۳۰٪ و ۵۰٪ روی اکسید است. ایجاد ساختار نانومتری از کامپوزیت در حالت ۱۵٪ به عنوان دلیل‌های این ظرفیت بالای الکتروشیمیایی گفته شده است.

واژه‌های کلیدی: کامپوزیت پلی آکریل آمید - روی اکسید، خازن الکتروشیمیایی، ساختار نانومتری، ریخت شناسی، پایداری گرمایی.

KEY WORDS: Polyacrylamide - ZnO Composite; Electrochemical capacitor; Nano structure; Morphology; Thermal stability.

+E-mail: hadelkhani@aeoi.org.ir , adelkhani@hotmail.com

*عهده دار مکاتبات

مقدمه

در ابرخازن‌های الکتروشیمیایی به عنوان سامانه ذخیره انرژی، همانند پیل‌های سوختی و باتری‌ها، با انجام یک واکنش الکتروشیمیایی، انرژی الکتریکی تولید می‌شود. خازن‌های متعارف از دو صفحه موازی رسانای الکتریسته تشکیل شده که به وسیله یک ماده دی‌الکتریک از یکدیگر جدا شده‌اند. فاصله دو الکتروود و کیفیت ماده دی‌الکتریک از جمله عامل‌های مؤثر بر ظرفیت یک خازن هستند. ماده‌ای که به عنوان الکتروود در ابرخازن‌های الکتروشیمیایی استفاده می‌شود، شامل گروه گسترده‌ای از مواد همانند اکسید و هیدرو اکسید های فلزی، مواد کربنی، پلیمرهای رسانا، و مواد کامپوزیتی است. کامپوزیت‌ها گروهی از مواد هستند که از دو یا چند جزء (فاز) گوناگون (مانند فلزها، سرامیک‌ها و پلیمرها) تشکیل شده‌اند. در کامپوزیت یک جزء به عنوان فاز پیوسته است که جزء دوم در آن توزیع شده است. بر این اساس کامپوزیت‌ها به کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی (CMC)، کامپوزیت‌های زمینه فلزی (MMC) و کامپوزیت‌های زمینه پلیمری (PMC) تقسیم‌بندی می‌شوند. از جمله ویژگی‌های یگانه نانو کامپوزیت‌ها می‌توان به وزن کمتر، استحکام مکانیکی بالاتر، مقاومت بیشتر در برابر عامل‌های شیمیایی و پایداری گرمایی بیشتر اشاره نمود. در کنار کاربردهای متنوع و گوناگون مواد کامپوزیتی، استفاده از آن‌ها در پیل‌های سوختی، باتری‌ها و ابرخازن‌های الکتروشیمیایی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. مطالعه‌ها نشان می‌دهد که نسبت فازهای گوناگون، پایداری گرمایی و ساختار کامپوزیت نقش بسیار مهمی در ظرفیت الکتروشیمیایی آن به عنوان الکتروود در یک ابرخازن با باتری دارد [۱۳-۱]. در این پژوهش کامپوزیت‌های پلی‌اکریل آمید - روی اکسید تهیه شده و عملکرد کامپوزیت به دست آمده، زمانی که در یک ابرخازن الکتروشیمیایی به عنوان الکتروود به کار رفته، مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

برای تهیه کامپوزیت، ۱ g اکریل آمید در ۲ mL آب مقطر حل شد و محلولی حاوی ۰/۱۲ g کراس لینکر (N, N- Methylene bis acrylamid) در ۶ mL آب مقطر به آن افزوده شد. سپس محلول دارای ۰/۱۲ g آغازگر (پتاسیم پرسولفات) در ۴ mL آب مقطر به آن افزوده شد. در زمان مخلوط نمودن، محلول با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در ادامه محلول روی اکسید (ZnO) در آب مقطر، که

به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار گرفت تا ذره‌های اکسید روی به‌طور کامل پخش شود، به همراه مقدار مشخصی کاتالیست اسلیتور (N,N,N, N, - tetra methyl ethylene diamine) به محلول مرحله پیشین افزوده شد. بعد از تشکیل کامپوزیت، مواد تهیه شده با آب مقطر شستشو داده شدند. بر حسب غلظت محلول دارای اکسید روی، کامپوزیت پلی‌اکریل آمید-ZnO با درصد‌های وزنی گوناگون به دست آمد.

مطالعه مورفولوژی کامپوزیت‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل AIS2100 و شناسایی ساختار بلوری کامپوزیت با دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Shimadzu-2000 انجام شد. آنالیز وزن سنجی گرمایی با دستگاه TGA-DSC مدل STE 1500، در اتمسفر نیتروژن در بازه‌ی دمایی °C ۷۰۰-۰ و نرخ دمایی °C/min ۱۰ انجام شد. پرتوسنجی تبدیل فوریه-فروسرخ (FT-IR) با دستگاه Shimadzu IR Prestige21 انجام شد. برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی کامپوزیت پلی‌اکریل آمید-اکسید روی از دستگاه پلاروگراف Metrohm-797 VA Computrace و روش ولتامتری چرخه‌ای در الکترولیت ۰/۱ مولار Na₂SO₄ استفاده شد. از مخلوطی دارای ۷۰٪ کامپوزیت پلی‌اکریل آمید-اکسید روی، ۲۰٪ گرافیت و ۱۰٪ استیلن بلک به عنوان ماده فعال در الکتروود کار استفاده شد. این مخلوط به صورت قرص فشرده بین یک میله و یک توری تیتانیومی قرار داده می‌شد. برای جلوگیری از نشت ماده به داخل الکترولیت، قرص در غلافی از جدا کننده پلیمری (Non-woven Poly Vinyl Alcohol (PVA)) قرار می‌گرفت. از پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد [۱۴].

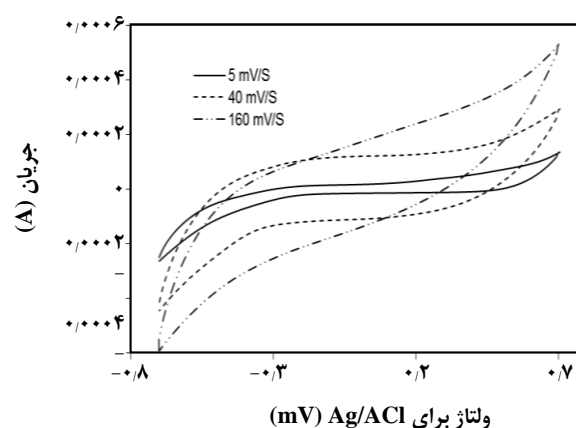
نتیجه‌ها و بحث

در شکل ۱ منحنی ولتامتری چرخه‌ای برای یک نمونه از کامپوزیت‌ها در سه سرعت روبش پتانسیل به نمایش در آمده است. دیده می‌شود که در کلیه سرعت‌ها، منحنی‌های آندی و کاتدی، به نسبت با یکدیگر موازی هستند که نشان از برگشت پذیر بودن واکنش‌های کاتدی و آندی در کامپوزیت دارد [۱۴]. با توجه به نتیجه‌های ولتامتری، ظرفیت الکتروشیمیایی هریک از (C, F/g) بر اساس جریان متوسط (i, A)، سرعت روبش پتانسیل (v, mV/S) و وزن ماده الکتروودی به کار رفته (m, g) طبق معادله (۱) محاسبه شد که نتیجه‌های آن در جدول ۱ ارایه شده است.

جدول ۱- ظرفیت الکتروشیمیایی.

| | | نرخ اسکن | | | | | | | |
|----------------------------------|-------------|----------|-----|----|----|----|----|----|-----|
| | | ۱ | ۲ | ۵ | ۱۲ | ۲۰ | ۴۰ | ۸۰ | ۱۶۰ |
| پلی آکریل آمید | ظرفیت (F/g) | ۱۱ | ۵ | ۲ | <۱ | <۱ | <۱ | <۱ | <۱ |
| ZnO(5%), PZ5 + پلی آکریل آمید | | ۱۱۲ | ۵۰ | ۲۲ | ۱۲ | ۸ | ۵ | ۳ | ۲ |
| ZnO (15%), PZ15 + پلی آکریل آمید | | ۲۰۰ | ۱۲۹ | ۷۵ | ۴۵ | ۳۳ | ۲۲ | ۱۴ | ۹ |
| ZnO (30%), PZ30 + پلی آکریل آمید | | ۱۷۹ | ۹۵ | ۵۱ | ۲۷ | ۲۰ | ۱۳ | ۸ | ۶ |
| ZnO (50%), PZ50 + پلی آکریل آمید | | ۱۲۴ | ۶۵ | ۲۹ | ۱۴ | ۱۰ | ۶ | ۳ | ۲ |

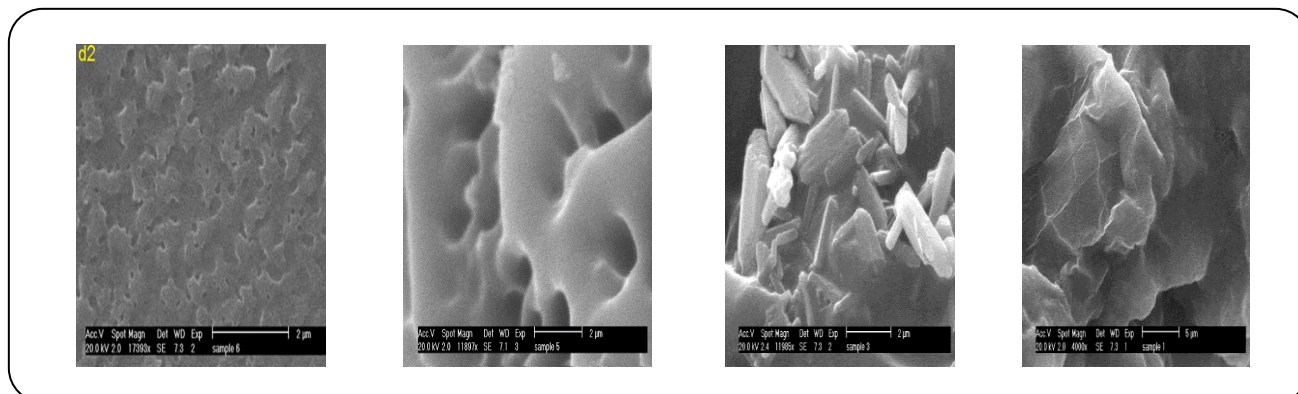
کامپوزیت‌ها به نمایش در آمده است. دیده می‌شود که نمونه PZ5، که دارای کمترین ظرفیت الکتروشیمیایی در بین کامپوزیت‌های تهیه شده است (۱۱۲ F/g در سرعت روبش ۱ mV/S)، دارای ساختاری صلب، یک پارچه و بدن خلل و فرج است (شکل ۲-الف). در PZ15 ساختارهای نانو میله‌ای شکل دیده می‌شود (شکل ۲-ب). در مقایسه با سایر نمونه‌ها، PZ15 ظرفیت الکتروشیمیایی بالاتری دارد. تفاوت در ظرفیت‌های الکتروشیمیایی دیده شده را می‌توان با میزان روی اکسید بیشتر و یا مورفولوژی آن مرتبط دانست. برای مشخص شدن این که کدام یک از این دو علت نقش مهم تری دارند، بهتر است به مورفولوژی PZ30 (شکل ۲-ج) توجه شود. در PZ30 نیز ساختار صلب است، اما وجود حفره‌ها در سطح، باعث ایجاد سطح فعال بیشتری می‌شود که نتیجه آن افزایش ظرفیت الکتروشیمیایی برای این نمونه است. مقایسه PZ15 و PZ30 نشان می‌دهد که با وجود کمتر بودن ماده روی اکسید در PZ15 نسبت به PZ30 (با نسبت ۱ به ۲)، به علت ساختار نانومتری PZ15، ظرفیت الکتروشیمیایی PZ15 و PZ30 به ترتیب برابر با ۲۰۰ F/g و ۱۷۹ F/g در سرعت روبش ۱ mV/S است. بنابراین می‌توان گفت که اگرچه حضور روی اکسید برای ایجاد ظرفیت الکتروشیمیایی لازم است، اما آن چه که در ظرفیت نهایی الکتروشیمیایی تاثیر دارد (شرط کافی) ساختار و مورفولوژی کامپوزیت پلی آکریل آمید- روی اکسید است که باعث ایجاد سطح در دسترس بیشتر در کامپوزیت و در نتیجه بهبود رفتار الکتروشیمیایی آن می‌شود. با توجه به مورفولوژی PZ50 (شکل ۲-د)، دیده می‌شود که در این نمونه به دلیل ایجاد نشدن ساختارهای نانومتری و ایجاد یک ساختار صلب، باوجود میزان روی اکسید زیاد (۵۰٪)، ظرفیت الکتروشیمیایی دیده شده چندان بالا نیست. در PZ5 به دو دلیل



شکل ۱- منحنی ولتامتری چرخه ای کامپوزیت پلی آکریل آمید - روی اکسید در سه سرعت روبش پتانسیل.

$$C = 1000 \frac{i}{mv} \quad (1)$$

بر اساس جدول ۱، ظرفیت الکتروشیمیایی در پلی آکریل آمید (بدون حضور روی اکسید) در تمامی سرعت های روبش بسیار پایین است. این امر نشان می‌دهد که هیدروژل پلی آکریل آمید به تنهایی از نظر الکتروشیمیایی فعال نیست و ظرفیت‌های الکتروشیمیایی به‌دست آمده به علت حضور روی اکسید در بستر ایجاد شده توسط این پلیمر و ایجاد کامپوزیت پلی آکریل آمید- روی اکسید است. بنابراین انتظار می‌رود که با افزایش میزان روی اکسید در این کامپوزیت، ظرفیت الکتروشیمیایی نیز افزایش یابد. اما نتیجه‌ها نشان می‌دهد که تنها حضور روی اکسید در ظرفیت الکتروشیمیایی نقش ندارد و سایر عامل‌ها مانند مورفولوژی کامپوزیت نیز در ایجاد ظرفیت الکتروشیمیایی نقش دارند. در شکل ۲، تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی



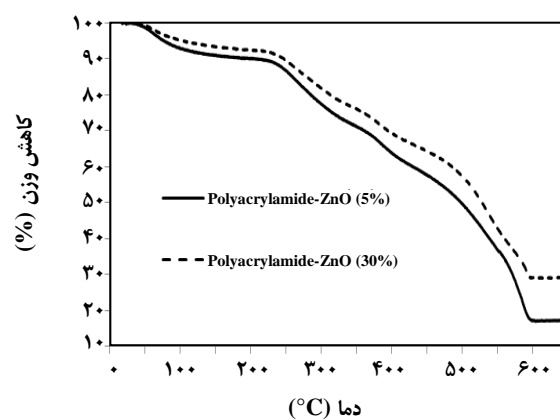
شکل ۲- مورفولوژی کامپوزیت های (الف) PZ5، (ب) PZ15، (ج) PZ30 و (د) PZ50.

وجود ندارد (به دلیل بالا بودن سرعت روبش پتانسیل)، ظرفیت الکتروشیمیایی کاهش می‌یابد [۱۶، ۱۵].

افزون بر مورفولوژی، پایداری ساختاری ماده الکترودی به کار رفته در ابر خازن ها نیز نقش مهمی بر رفتار الکتروشیمیایی و در نتیجه ظرفیت خازنی آن ماده دارد [۱۷]. برای بررسی این اثر برای PZ5 و PZ30 آنالیز تجزیه گرمایی انجام شد که نتیجه‌های آن در شکل ۳ ارائه شده است. بر اساس نتیجه‌ها، دمای آغاز تجزیه^(۱) (دمای که در آن وزن نمونه به ۵۰٪ وزن اولیه خود می‌رسد [۱۸]) برای PZ5 و PZ30 به ترتیب 394°C و 525°C است. این امر نشان می‌دهد که در نمونه‌های با ظرفیت الکتروشیمیایی بالاتر، پایداری گرمایی نیز بیشتر است که نشان از ساختار مناسب‌تر کامپوزیت دارد. این دمای بالای تجزیه را می‌توان بر حسب ساختار نانومتری PZ30 نیز توجیه نمود. چرا که در این نمونه ساختار نانو کپسول دیده شده (شکل ۲-ج) و این ساختار استحکام ساختمانی بیشتری را از خود نشان می‌دهد.

پرتو پراش اشعه X نانو کامپوزیت PZ30 در شکل ۴ به نمایش در آمده است. پیک‌های $2\theta = 31.6^{\circ}$ ، $2\theta = 34.4^{\circ}$ ، $2\theta = 36.8^{\circ}$ ، $2\theta = 47.4^{\circ}$ ، $2\theta = 56.4^{\circ}$ ، $2\theta = 62.7^{\circ}$ و $2\theta = 67.8^{\circ}$ ، به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۰۰)، (۱۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۱۱۲) و (۱۱۲) روی اکسید خواهد بود. با استفاده از رابطه شرر، اندازه متوسط ذره‌های روی اکسید ۶۵ نانومتر تعیین می‌شود.

به منظور بررسی گروه‌های عاملی نانو کامپوزیت آکریل آمید- روی اکسید از فناوری FT-IR استفاده شد که پرتو عبوری در شکل ۵ برای نانو کامپوزیت PZ30 به نمایش در آمده است. در ناحیه 3415 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن NH_2 را در هیدروژل آکریل آمید و نانو کامپوزیت آن نشان می‌دهد،

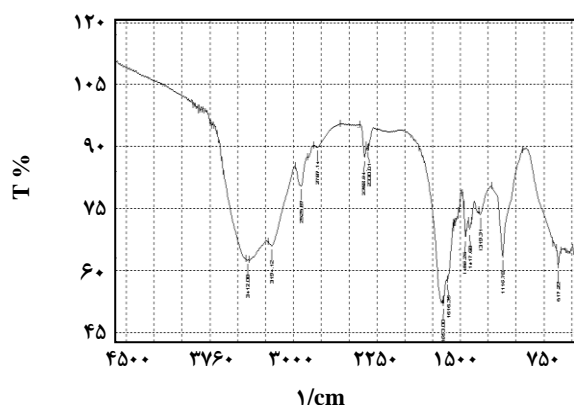


شکل ۳- منحنی تجزیه وزن گرمایی (TGA) برای PZ5 و PZ30.

کم بودن میزان روی اکسید و سطح غیر متخلخل کمترین مقدار ظرفیت الکتروشیمیایی به دست آمده است. در PZ5 و PZ30 تنها سطح مواد می‌توانند در فرایند ایجاد ظرفیت الکتروشیمیایی مشارکت داشته باشند. گفتنی است که برای هر یک از نمونه‌ها، آنالیز عنصری به کمک تکنیک EDX انجام شد که حضور روی (Zn) با میزان مشخص شده را تأیید نمود.

بر اساس جدول ۱، کاهش ظرفیت الکتروشیمیایی با افزایش سرعت روبش امری عادی و توجیه پذیر است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در سرعت‌های روبش پایین، به دلیل این که تمام ماده (شامل سطح خارجی و سطوح در دسترس به علت تخلخل موجود در ساختار) در فرایند الکتروشیمیایی درگیر است، ظرفیت الکتروشیمیایی بالا به دست می‌آید. با افزایش سرعت روبش به دلیل این که تنها از سطح خارجی ماده در فرایند الکتروشیمیایی مشارکت خواهد شد و زمان لازم برای مشارکت سطح‌های داخلی

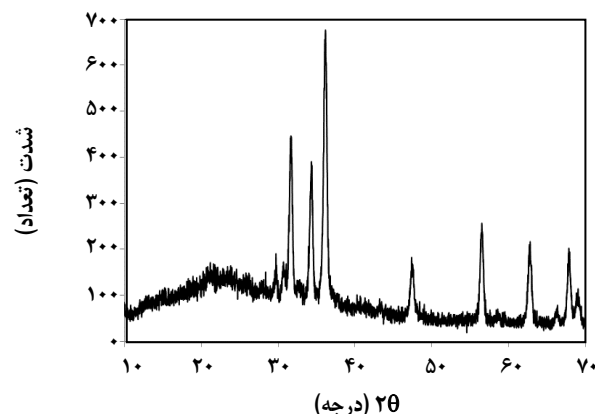
(1) The onset temperature



شکل ۵ - پرتو FT-IR نانو کامپوزیت Polyacrylamide-ZnO (30%).

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که زمانی که کامپوزیت به عنوان الکتروود در یک خازن الکتروشیمیایی به کار می‌رود، حضور روی اکسید در کامپوزیت شرط لازم برای ایجاد ظرفیت الکتروشیمیایی است. در کنار این شرط، ساختار و مورفولوژی کامپوزیت نیز تأمین کننده شرط کافی ایجاد ظرفیت الکتروشیمیایی هستند. به طوری که در ساختار صلب و بدون حفره، با وجود مقدار بیشتر روی اکسید، نسبت به ساختارهای متخلخل و نانومتری، ظرفیت الکتروشیمیایی کمتری دیده می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۱/۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۱۸



شکل ۴ - طیف پراش اشعه X نانو کامپوزیت PZ30.

هم چنین یک پیک جذبی در ناحیه 2931 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی CH - در زنجیر اصلی پلیمر می‌باشد. پیک جذبی در ناحیه 1452 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C-N می‌باشد. یک پیک جذبی در ناحیه 480 cm^{-1} دیده می‌شود که به ارتعاش‌های کششی ZnO نسبت داده می‌شود. در پرتو FT-IR هم چنین پیک‌هایی در بازه $1120 - 800 \text{ cm}^{-1}$ نیز دیده می‌شود که مطابق با ذره‌های روی اکسید می‌باشد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، نانو کامپوزیت های پلی آکریل آمید- روی اکسید با مقادیر متفاوت مشارکت روی اکسید شده است.

مراجع

- [1] Halper M.S., Ellenbogen J.C., [Supercapacitors: A Brief Overview](#), The MITRE Corporation, McLean, Virginia, (2006)
- [2] Aravinda L.S., Udaya Bhat K., Ramachandra Bhat B., [Nano CeO₂/Activated Carbon Based Composite Electrodes for High Performance Supercapacitor](#), *Materials Letters*, **112**: 158-161 (2013).
- [3] Sebastian M., Nethravathi C., Rajamathi M., [Interstratified Hybrids of \$\alpha\$ -Hydroxides of Nickel and Cobalt as Supercapacitor Electrode Materials](#), *Mater. Res. Bull.*, **48**: 2715-2719 (2013).
- [4] Shi R., Jiang L., Chunxu P., [A Single - Step Process for Preparing Supercapacitor Electrodes from Carbon Nanotubes](#), *Soft Nanoscience Lett.*, **1**: 11-15 (2011).
- [5] Beidaghi M., Wang C., [Micro-Supercapacitors Based on Three Dimensional Interdigital Polypyrrole/C-MEMS Electrodes](#), *Electrochimica Acta*, **56**: 9508-9514 (2011).

- [6] Cong H.P., Ren X.C., Wang P., Yu S.H., [Flexible Graphene–Polyaniline Composite Paper for High-Performance Supercapacitor](#), *Energy Environ. Sci.*, **6**: 1185-1191 (2013).
- [7] Kazemi S.H., Kiani M.A., Mohamadi R., Eskandarian L., [Metal–Polyaniline Nanofibre Composite for Supercapacitor Applications](#), *Bull. Mater. Sci.*, **37**: 1001–1006 (2014).
- [8] Wang C., Zhang L., Zhang J., [A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors](#), *Chem. Soc. Rev.*, **41**: 797-828 (2012).
- [۹] عقل آرا حسن، ساخت خازن به ظرفیت پیکوفاراد با استفاده از پلی آنیلین رسانا، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، **۱۵**: ۳۵ تا ۴۳ (۱۳۸۱).
- [۱۰] جمشیدی راد روح اله، قائمی مهدی، حقیقت پژوه حمیدرضا، سنتز فیلم های نازک LiMn_2O_4 روی گرافیت و مطالعه ساختار بلوری، شکل شناسی و ویژگی های الکتروشیمیایی آن به عنوان کاتد در باتری های قابل شارژ لیتیومی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) **۲۷**: ۶۷ تا ۷۶ (۱۳۸۷).
- [۱۱] جعفری نژاد شهریار، ابوالقاسمی حسین، احمدی سید جواد، قربانیان سهرابعلی، ویژگی های مکانیکی نانوکامپوزیت های پلی پروپیلن - خاک رس تهیه شده با روش مخلوط مذاب، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) **۳۰**: ۶۱ تا ۶۷ (۱۳۹۰).
- [12] Simjoo M., Vafaie Sefti M., Dadvand Koochi A., Hasheminasab R., [Polyacrylamide Gel Polymer as Water Shut-off System: Preparation and Investigation of Physical and Chemical Properties in One of the Iranian Oil Reservoirs Conditions](#), *Iranian Journal Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **26**(4):99-108 (2007)
- [13] Sadeghi B., Sarraf-Mamoory R, Shahverdi H.R., [The Effect of \$\text{LiFePO}_4\$ Coating on Electrochemical Performance of \$\text{LiMn}_2\text{O}_4\$ Cathode Material](#), *Iranian Journal Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **31**(4): 29-34 (2012)
- [14] Adelhkhani H., Didehban Kh., Hayasi M., [Performance Evaluation of Polyacrylamide/Silver Composite as Electrode Material in Electrochemical Capacitor](#), *Current Applied Physics*, **13**: 522-525 (2013).
- [15] Adelhkhani H., [Functionalized Electrolytic Manganese Dioxide Nanostructure Prepared at Fixed pH for Electrochemical Supercapacitor](#), *J. Electrochem. Soc.*, **156**: A791-A795 (2009).
- [16] Yan J., Wei T., Fan Z, Qian W., Zhang M., Shen X., Wei F., [Supercapacitors Based on Graphene/ \$\text{MnO}_2\$ and Activated Carbon Nanofiber Electrodes with High Power and Energy Density](#), *Adv. Funct. Mater.*, **21**: 2366-2375 (2011).
- [17] Wei W., Cui X., Chen W., Ivey D.G., [Manganese Oxide-Based Materials as Electrochemical Supercapacitor Electrodes](#), *Chem. Soc. Rev.*, **40**: 1697-1721 (2011).
- [18] Monteiro P.J.M., Chong K.P., Larsen-Basse J., Komvopoulos K., “[Long Term Durability of Structural Materials](#)” Elsevier (2001).