

EFEK PENYISIPAN Mn^{7+} TERHADAP KONDUKTIVITAS DAN KAPASITANSI KARBON NANOPORI DARI BAHAN TEMPURUNG KELAPA

EFFECTS OF Mn^{7+} INSERTION ON THE CONDUCTIVITY AND CAPACITANCE OF NANOPOROUS CARBON FROM COCONUT SHELL

Lina Aisyah Al Baroroh¹, IP Handayani², Memoria Rosi³
Prodi S1 Teknik Fisika, Fakultas Teknik Elektro, Universitas Telkom

¹aisyahaab@students.telkomuniversity.ac.id, ²iphandayani@telkomuniversity.ac.id,
³memoriarosi@telkomuniversity.ac.id

Abstrak

Karbon nanopori sebagai elektroda superkapasitor memiliki beberapa sifat menarik antara lain luas permukaan spesifik yang tinggi, murah dan mudah dibuat. Karbon nanopori dapat dibuat dari bahan dasar tempurung kelapa melalui proses karbonisasi pada temperature 500 °C selama 60 menit dan aktivasi menggunakan KOH pada temperature 800 °C selama 30 menit. Karbon nanopori yang telah dibuat kemudian dimodifikasi dengan pemberian penyisipan Mn^{7+} . Karakterisasi I-V dan *Cyclic Voltammetry* dilakukan untuk mengeksplorasi sifat listrik dan elektrokimia. Konduktivitas listrik untuk sampel karbon nanopori diperoleh sebesar 0,0204 S/m sedangkan konduktivitas maksimum sampel karbon nanopori termodifikasi dimiliki oleh sampel dengan perbandingan karbon nanopori/ Mn^{7+} sebesar 99:1 dengan nilai sebesar 0,7398 S/m. Hasil karakterisasi *Cyclic Voltammetry* untuk sampel karbon nanopori menunjukkan nilai kapasitansi sebesar 27,7 F/g sedangkan nilai kapasitansi maksimum sebesar 35,77 F/g di dicapai pada komposisi karbon nanopori/ Mn^{7+} sebesar 93:7.

Kata kunci: karbon nanopori, tempurung kelapa, penyisipan Mn^{7+} , superkapasitor

Abstract

Nanoporous carbon (NPC), a candidate for supercapacitor electrode, has some interesting properties such as high surface area, relatively low cost material, and relatively simple synthesise process. In this study, nanoporous carbon made from coconut shell is synthesized via a carbonization process at 500 °C for 60 minutes. Subsequently, an activation process is performed by adding KOH as the activating agent at 700 °C for 30 min. The produced nanoporous carbon is further modified by inserting Mn^{7+} . The I-V and Cyclic Voltammetry measurement are performed to characterize the electrical and electrochemical properties. We obtain an electrical conductivity of 0.0204 S/m for pure nanoporous carbon. The value increases to be maximum of 0.7398 S/m for Mn^{7+} modified nanoporous carbon with ratio of nanoporous carbon/ Mn^{7+} of about 99:1. From the Cyclic Voltammetry measurement, we calculate the capacitance of 27.2 F/g for pure nanoporous carbon. When the ratio of nanoporous carbon / Mn^{7+} is about 93:7, the capacitance reaches its maximum of 35.77 F/g.

Keywords: nanoporous carbon, coconut shell, insertion Mn^{7+} , supercapacitor

1. Pendahuluan

1.1 Latar Belakang

Karbon nanopori ((*nanoporous carbon/NPC*)) saat ini menjadi salah satu material yang sering digunakan menjadi bahan pembuatan elektroda penyimpan muatan. Untuk dapat menyimpan muatan yang besar dengan efisiensi tinggi, karbon nanopori sangat bergantung pada luas permukaan spesifik (*specific surface area*) dan nilai konduktivitas [1]. Pada aplikasinya, karbon nanopori sering digunakan menjadi elektroda pada superkapasitor [2-4]. Hal ini karena karbon nanopori memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi, murah dan mudah dalam proses pembuatannya [5]. Karbon nanopori yang berasal dari tempurung kelapa dipilih sebagai bahan utama pembuatan superkapasitor karena memiliki luas permukaan yang tinggi yaitu 1026 m²/g dan kapasitansi yang besar yaitu sebesar 120 F/g [6].

Beberapa penelitian terus mengembangkan karbon nanopori untuk meningkatkan kapasitansinya, salah satunya dengan melakukan penyisipan $KMnO_4$ yang berhasil meningkatkan nilai kapasitansi hingga 1740 F/g [7]. Akan tetapi pada penelitian tersebut belum disebutkan secara spesifik mengenai sifat listriknya terutama nilai konduktivitas, mengingat nilai konduktivitas akan mempengaruhi proses transfer elektron pada elektroda [1,8].

Secara keseluruhan pada penelitian ini dilakukan modifikasi karbon nanopori dari tempurung kelapa dengan melakukan penyisipan Mn^{7+} menggunakan prinsip superkapasitor. Selanjutnya dilakukan karakterisasi IV dan *cyclic voltammetry* untuk dilihat pengaruhnya terhadap nilai konduktivitas dan nilai kapasitansi. Hasil penelitian kami menunjukkan bahwa nilai konduktivitas maksimum sebesar 0,7398 S/m tercapai pada saat variasi NPC: Mn^{7+} sebesar

99:1. Nilai ini lebih besar dibandingkan NPC tanpa penyisipan Mn⁷⁺ 0,0204 S/m. Nilai kapasitansi maksimum sebesar 35,77 F/g tercapai pada saat komposisi 93:7. Nilai kapasitansi ini lebih besar dibandingkan NPC tanpa penyisipan yang memiliki kapasitansi 27,7 F/g.

2. Dasar Teori

2.1 Elektroda karbon nanopori yang dikembangkan

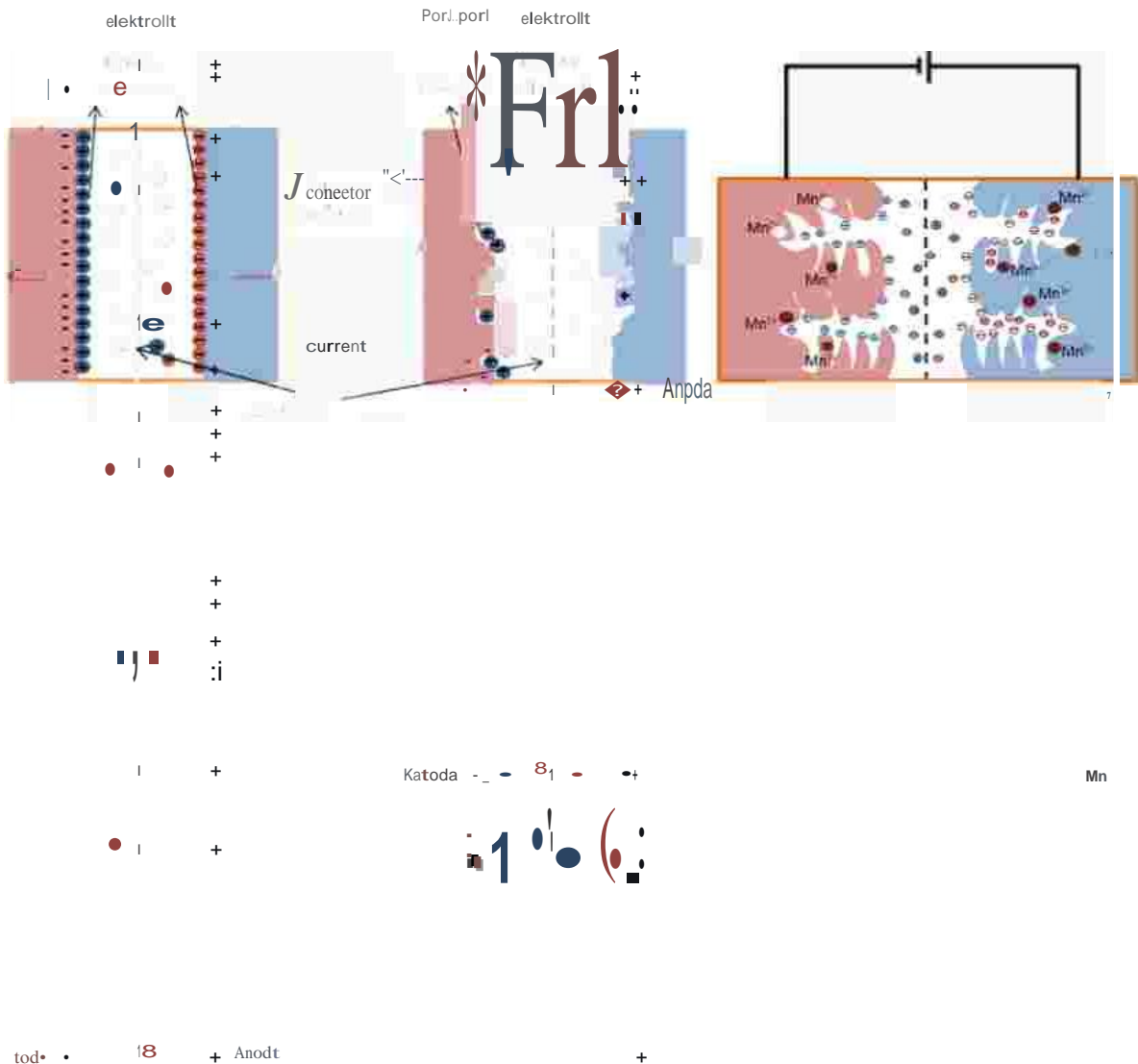
Karbon nanopori adalah karbon aktif yang memiliki porositas tinggi yaitu mikropori <2nm, mesopori 2-50 nm, dan makropori >50 nm. Pada penelitian ini akan digunakan karbon nanopori dari tempurung kelapa karena memiliki luas permukaan yang lebih tinggi dibanding bahan alam lainnya [9]. Temperatur dan pemilihan bahan aktivasi kimia merupakan hal yang harus diperhatikan dalam pembuatan karbon nanopori [10-13]. Pada penelitian ini aktivasi senyawa kimia akan digunakan KOH dengan perbandingan 1:3 [14] pada suhu 110 °C selama beberapa jam kemudian dibakar dengan furnace 800 °C selama 30 menit.

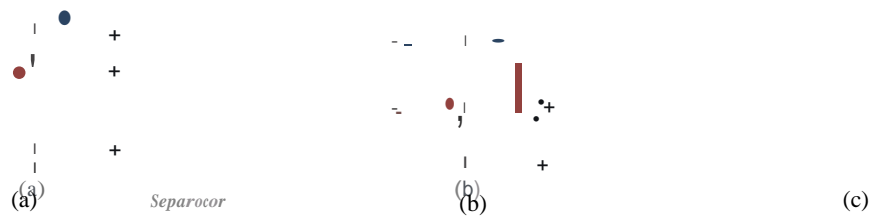
Pada penelitian sebelumnya telah banyak dilakukan modifikasi karbon nanopori dengan cara aktivasi senyawa kimia [11-13], dan pemberian penyisipan logam [15-19]. Modifikasi karbon nanopori pada penelitian ini dilakukan dengan cara interkalasi Mn⁷⁺ pada suhu 80 °C selama 8 jam dari hasil ekstraksi KMnO₄ dengan perbandingan 5%:5%:6%. Melihat dari penelitian sebelumnya [7], maka komposisi NPC:Mn⁷⁺ adalah 90:10; 93:7; 96:4; 99:1; dan 99,6:0,4 (% w/w).

Pada penelitian ini akan dilakukan penyisipan Mn⁷⁺ pada karbon nanopori menggunakan prinsip elektroda superkapasitor. Superkapasitor merupakan pengembangan dari kapasitor konvensional namun memiliki kapasitas penyimpanan yang lebih besar dibanding kapasitor konvensional. Perbedaan superkapasitor dengan kapasitor konvensional terletak pada lokasi polarisasi ion elektrolit. Pada superkapasitor ion elektrolit akan terpolarisasi pada pori-pori elektrodanya [20-21]. Dalam hal ini berlaku

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \tag{2.1}$$

dimana C adalah kapasitansi, ϵ_0 adalah permitivitas ruang hampa, ϵ_r adalah permitivitas relatif, A adalah luas spesifik, dan d adalah jarak antar pelat dengan memperbanyak pori-pori elektrodanya, kapasitansi dapat ditingkatkan dengan memperbesar nilai



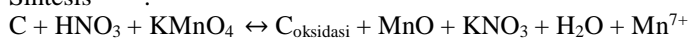


Gambar 2.1. Ilustrasi struktur (a) kapasitor konvensional, (b) struktur superkapasitor karbon nanopori, [4] dan (c) ilustrasi hasil penyisipan Mn^{7+} pada superkapasitor

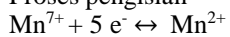
Gambar 2.1 (a)(b) memperlihatkan perbedaan struktur kapasitor konvensional yang memiliki elektroda tanpa pori dengan struktur superkapasitor yang memiliki elektroda berpori. Komponen dasar pada superkapasitor yaitu elektroda dan elektrolit. Selain itu terdapat separator yang berguna memisahkan kedua elektroda agar tidak terjadi kontak listrik, dan *current collector* yang berfungsi sebagai penghantar arus. Proses pengisian superkapasitor terjadi ketika ion superkapasitor yang tadinya berada bebas pada elektrolit terpolarisasi pada kedua elektroda akibat diberi beda potensial sedangkan superkapasitor akan mengalami proses pengosongan ketika kedua kaki elektroda dihubungkan dan terjadi penetralan sehingga ion-ion yang tadinya terpolarisasi menjadi terdepolarisasi.

Gambar 2.1 (c) menunjukkan ilustrasi keberadaan ion-ion yang terinterkalasi pada karbon nanopori. Pada saat kosong Mn^{7+} akan menyisip diantara karbon nanopori. Pada saat pengisian, Mn^{7+} yang telah menyisip akan tereduksi menjadi Mn^{2+} akibat menyumbangkan lima electron. Sebagai konsekuensinya, pembawa muatan akan lebih banyak yang terpolarisasi dibanding sampel karbon nanopori tanpa penyisipan Mn. Hal ini dapat dijelaskan sebagai reaksi redoks [7] yang dijabarkan dalam reaksi kimia sebagai berikut

Sintesis :



Proses pengisian :



Saat sintesis, karbon nanopori akan teroksidasi sedangkan $KMnO_4$ akan terpisah menjadi MnO dan Mn^{7+} . Saat proses pengisian, Mn^{7+} akan tereduksi menjadi Mn^{2+} sebagai akibat dari tambahan 5 elektron.

2.2 Metode Fabrikasi dan Karakterisasi

Metode fabrikasi yang digunakan dalam penelitian ini dibagi menjadi beberapa tahap yaitu pembuatan karbon nanopori, pemberian penyisipan Mn⁷⁺, pembuatan elektroda dan karakterisasi elektroda. Karakterisasi elektroda dilakukan dengan metode I-V menggunakan *Keithley 2400 Electrometer* dan menggunakan *cyclic voltammetry* untuk pengujian nilai kapasitansi.

Perbuatan karbon nanopori diawali dengan menghancurkan tempurung kelapa yang telah dijemur kering menjadi 1-3 mm kemudian dibakar dengan *furnace* 500 °C selama satu jam. Selanjutnya karbon yang telah dihasilkan diaktivasi dengan perbandingan C:KOH 1:3 pada suhu 110 °C selama delapan jam. Campuran aktivasi kemudian dibakar dengan *furnace* pada suhu 800 °C selama 30 menit. Setelah proses pembakaran, sampel dicuci dengan aquades dan 1 M HCL secara bergantian sebanyak tiga kali dan difilter.

Proses penyisipan Mn⁷⁺ dimulai dengan melakukan pencampuran KMnO₄:asam nitrat:alcohol sebesar 5%:5%:6% untuk mengekstraksi ion Mn⁷⁺ dan campuran NPC:Mn⁷⁺ sebesar 90:10; 93:7; 96:4; 99:1; 99,6:0,4 (% *weight/weight*) pada suhu 80 °C selama delapan jam dan dicuci dengan aquades sebanyak tiga kali. Setelah proses pencucian, campuran tersebut disaring dengan pompa vakum untuk menghilangkan kadar air.

Pembuatan elektroda dilakukan dengan mencampurkan NPC yang telah termodifikasi dengan PVA dan grafit dengan perbandingan 8:1:1 (w/w). Campuran tersebut lalu dilapiskan diatas pelat aluminium.

Nilai konduktivitas dan nilai resistansi dapat ditentukan dari hasil karakterisasi I-V menggunakan hubungan Hukum Ohm sebagai berikut

$$i = \frac{V}{R} \tag{2.2}$$

$$R = \rho \frac{l}{A} \tag{2.3}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{2.4}$$

Dimana i adalah arus, V adalah beda potensial, R adalah resistansi, ρ adalah nilai resistivitas, l adalah panjang bahan, A adalah luas penampang bahan, m adalah gradient dan σ adalah nilai konduktivitas. Nilai kapasitansi didapatkan dari perhitungan hasil karakterisasi *cyclic voltammetry* dengan perhitungan sebagai berikut

$$C_e = \frac{\int i dv}{\Delta V \times \nu} \tag{2.5}$$

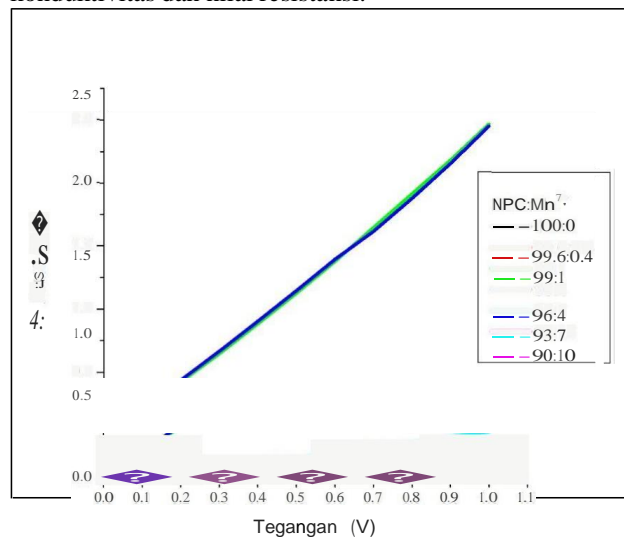
$$C_{sp} = \frac{2 \cdot C_e}{m} \tag{2.6}$$

Dimana C_e adalah kapasitansi elektroda, i adalah arus listrik, ΔV adalah beda potensial, ν adalah *scan rate* tegangan, C_{sp} adalah kapasitansi spesifik dari sel superkapasitor, C_e adalah kapasitansi elektroda, sedangkan m adalah massa dari elektroda sampel.

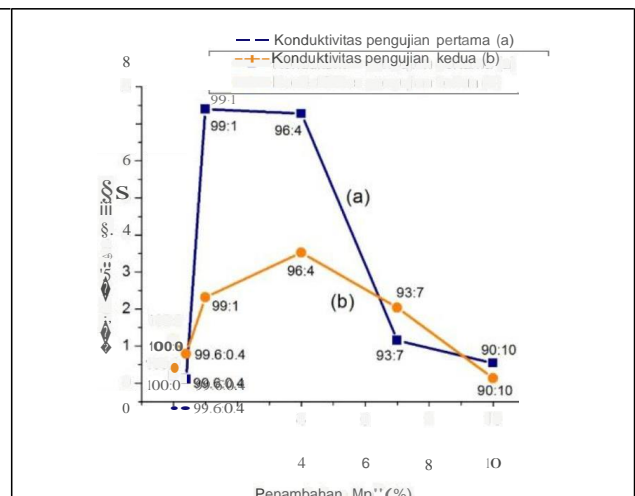
3. Pembahasan

3.2. Karakterisasi I-V

Karakterisasi I-V dilakukan dengan mengalirkan arus melewati elektroda yang diberi beda potensial. Sampel elektroda dibuat dengan luas penampang 1 cm² dan tebal elektroda sebesar 0,03 cm. karakterisasi I-V dilakukan untuk melihat pengaruh penyisipan Mn⁷⁺ terhadap nilai I-V yang dihasilkan untuk selanjutnya dilihat efeknya terhadap nilai konduktivitas dan nilai resistansi.



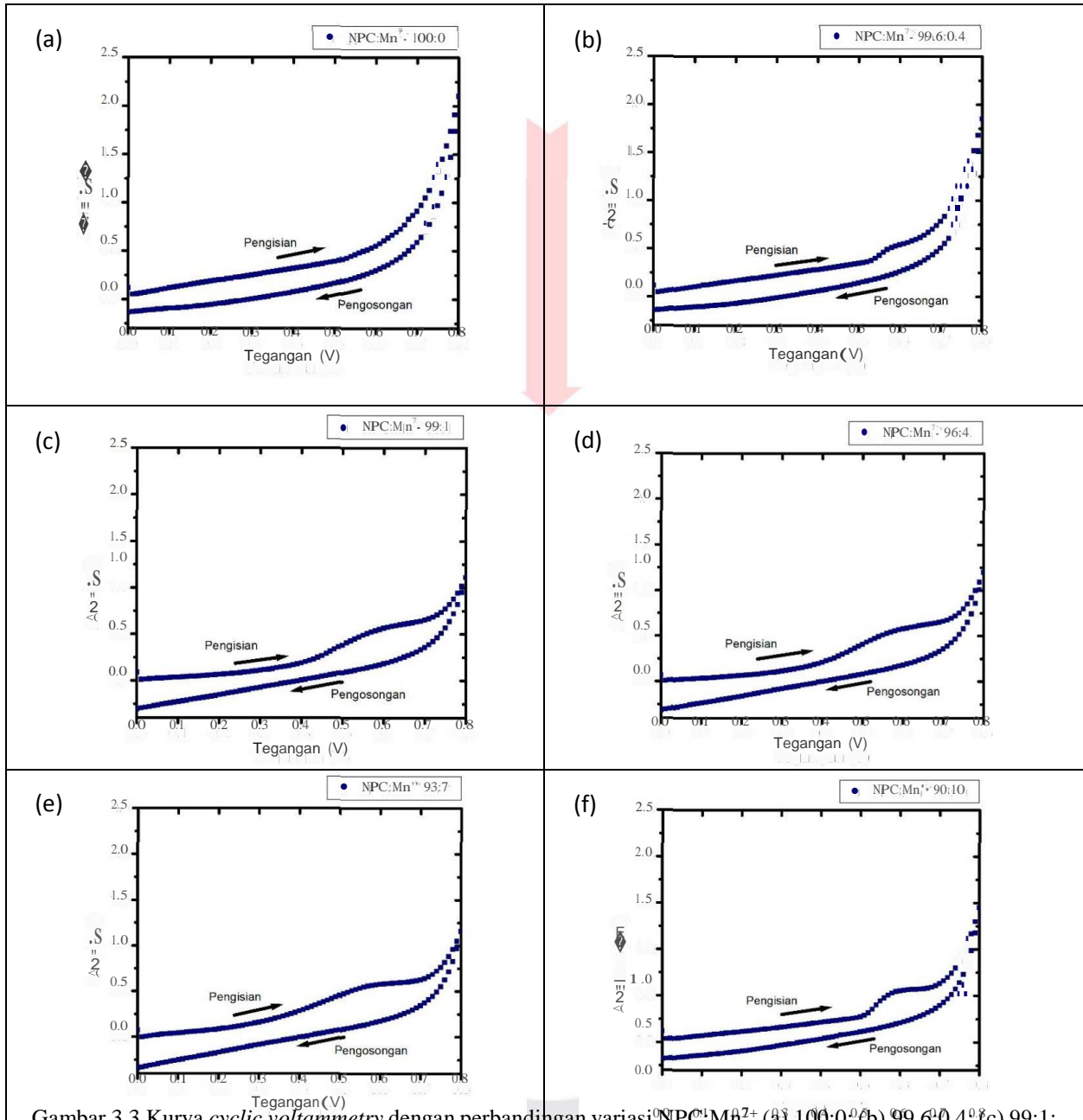
Gambar 3.1 Kurva karakteristik IV dengan variasi perbandingan NPC:Mn⁷⁺



Gambar 3.2 Grafik perbandingan nilai konduktivitas pada pengukuran pertama (a) dan kedua (b)

Pada Gambar 3.1 memperlihatkan perbandingan kurva karakteristik I-V dari beberapa variasi komposisi NPC:Mn⁷⁺. Semua kurva I-V yang ditampilkan menunjukkan kenaikan nilai arus yang sebanding dengan nilai

tegangan sesuai hukum Ohm yang berlaku. Nilai arus yang dihasilkan berada pada orde mA tanpa tegangan “*threshold*” menunjukkan elektroda bersifat resistor. Pengaruh penyisipan Mn⁷⁺ terlihat sangat signifikan pada konsentrasi 96:4 dan 99:1 (kurva biru tua dan hijau muda) meskipun pada konsentrasi 93:7 dan 90:10 terlihat adanya sedikit kenaikan.



Gambar 3.3 Kurva *cyclic voltammetry* dengan perbandingan variasi NPC:Mn⁷⁺ (a) 100:0, (b) 99,6:0,4, (c) 99:1; (d) 96:4; (e) 93:7; dan (f) 90:10.

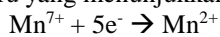
Nilai konduktivitas karbon nanopori dengan mengekstraksi kemiringan garis grafik I-V pada Gambar 3.2 (a) dan menghitungnya dengan menggunakan Persamaan (2.2)- (2.4). Hasil perhitungan ditampilkan pada Gambar 3.2 (b) untuk berbagai variasi penyisipan. Penambahan penyisipan Mn⁷⁺ belum memberikan pengaruh kenaikan nilai konduktivitas pada perbandingan komposisi 99,6:0,4. Kenaikan nilai konduktivitas diketahui terjadi pada komposisi 99:1; 96:4; 93:7; dan 90:10. Pada perbandingan 99:1 nilai konduktivitas mencapai nilai optimum dengan nilai konduktivitas sebesar 0,7398 S/m dibandingkan elektroda tanpa penyisipan dengan nilai konduktivitas 0,0204 S/m. Kenaikan ini terjadi akibat kontribusi elektron pada Mn⁷⁺ dengan komposisi yang tepat dapat mempercepat transfer elektron sehingga terjadi peningkatan nilai konduktivitas. Nilai konduktivitas ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya yaitu penelitian mengenai nilai konduktivitas pada karbon nanopori dalam bentuk komposit menghasilkan nilai konduktivitas pada rentang 10⁻⁸ S/m – 10³ S/m [8, 23-24].

Melihat hasil yang sangat signifikan pada nilai konduktivitas yang dihasilkan, pada pengukuran pertama maka dilakukan pengujian ulang (Gambar 3.2 (b)) pada karakterisasi I-V. Pada Gambar 3.2 terlihat bahwa terjadi perubahan

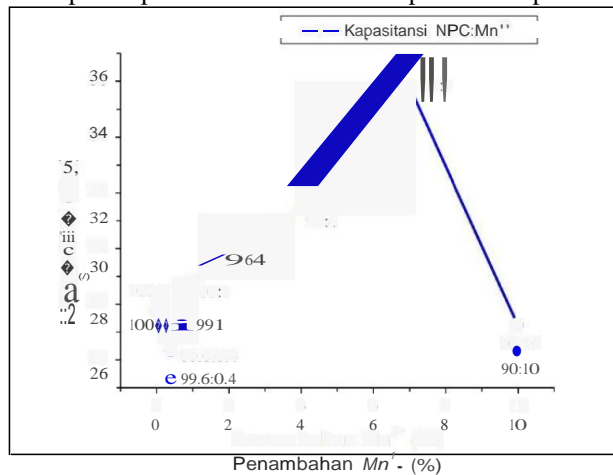
bentuk kurva antara pengukuran pertama (Gambar 3.2 (a)) dan pengukuran kedua (Gambar 3.2 (b)). Meskipun tren grafik menunjukkan kemiripan pada pengujian sampel dengan komposisi 100:0; 99.6:0.4; 96:4; 93:7; dan 90:10 nilai maksimum pengujian pertama berada pada komposisi 99:1 sedangkan pada pengujian kedua nilai maksimum dimiliki sampel dengan komposisi 93:7. Ada perubahan nilai yang signifikan pada sampel dengan komposisi 99:1 dari pengujian pertama dan kedua. Melihat hal ini, perlu dilakukan penelitian berkelanjutan yang mengkonfirmasi komposisi sampel terbaik agar mendapatkan nilai konduktivitas maksimum.

3.2 Karakterisasi *Cyclic Voltammetry*

Karakterisasi *cyclic voltammetry* dilakukan dengan *scan rate* sebesar 100 mV/s pada pelat aluminium seluas 1 cm² pada setiap sampel yang memiliki perbandingan NPC: Mn⁷⁺ 100:0; 90:10; 93:7; 96:4; 99:1; dan 99,6:0,4. Pada Gambar 3.3 nilai potensial awal saat pengisian dan potensial akhir saat pengosongan tidak berimpit. Hal ini menunjukkan proses pengosongan muatan belum selesai dan kemungkinan masih terdapat muatan yang tersimpan pada kapasitor. Kurva *cyclic voltammetry* menunjukkan bentuk yang berbeda antara elektroda yang diberi penyisipan Mn⁷⁺ dengan elektroda yang tidak diberi penyisipan. Pada elektroda yang diberi penyisipan muncul puncak-puncak baru yang menunjukkan adanya reaksi reduksi [25-26] sebagai berikut:



Reaksi tersebut dimulai pada potensial sekitar 0,45 V sampai 0,6 V ditandai dengan adanya kenaikan arus pada potensial tersebut. Selanjutnya pada potensial lebih tinggi dari 0,6 V jumlah Mn⁷⁺ yang mengalami reduksi mulai berkurang dilihat dari puncak yang mulai menurun. Selain itu, arus maksimum pada sampel yang tidak diberi penyisipan mempunyai nilai yang lebih tinggi pada saat tegangan 0,8 V. Mekanisme yang mempengaruhi reaksi reduksi maupun efek penyisipan terhadap kurva karakteristik *cyclic voltammetry* masih memerlukan penelitian lebih lanjut dan belum dibahas secara mendalam pada penelitian ini. Berdasarkan hasil pengukuran *cyclic voltammetry* yang ditampilkan pada Gambar 3.4 nilai kapasitansi dapat ditentukan dengan menggunakan Persamaan (2.5) dan (2.6).



Gambar 3.4 Grafik perbandingan nilai kapasitansi dengan variasi penambahan Mn⁷⁺ 0% (100:0), 0.4% (99.6:0.4), 1% (99:1), 4% (96:4), 7% (93:7), dan 10% (90:10).

Hasil perhitungan ditunjukkan oleh Gambar 3.4 yang menampilkan nilai kapasitansi sebagai fungsi prosentase Mn⁷⁺. Nilai kapasitansi bertambah besar dengan kenaikan prosentase Mn⁷⁺ dan nilai maksimum dihasilkan pada saat prosentase 7%.

Nilai kapasitansi pada karbon nanopori tanpa

penyisipan yang dihasilkan pada penelitian ini sebesar 27,7 F/g. Sedangkan nilai kapasitansi maksimum sebesar 35,77 F/g tercapai pada saat komposisi NPC:Mn⁷⁺ 93:7. Nilai ini cenderung sangat kecil dibandingkan karbon nanopori pada penelitian sebelumnya yang menggunakan metode fabrikasi yang sama yaitu sebesar 120 F/g [6] dan nilai kapasitansi karbon nanopori yang diberi penyisipan Mn sebesar 1740 F/g [7].

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan didapat simpulan yaitu penyisipan Mn⁷⁺ memberikan kontribusi untuk meningkatkan konduktivitas dan kapasitansi

elektroda karbon nanopori. Nilai konduktivitas maksimum sebesar 7,398 S/cm² tercapai pada variasi NPC:Mn⁷⁺ 99:1 pada saat dilakukan pengukuran pertama dan pada variasi 93:7 pada pengukuran kedua, sedangkan nilai kapasitansi maksimum elektroda karbon nanopori yang diberi penyisipan Mn⁷⁺ sebesar 35,77 F/g yang dicapai pada variasi 93:7.

Daftar Pustaka:

- [1] M. R. Sarpoushi, M. Nasibi, M. Moshrefifar, M. M. Ardakani, Z. Ahmad, H. R. Riazi. 20 Electrochemical investigation of graphene/nanoporous carbon black for supercapacitors. *Materials Science in Semiconductor processing*. 33 (2015). 89-93.
- [2] Burke. Ultracapacitor: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Source*. 91 (2000). 37-50.
- [3] Davies, A. Yu. Material advancements in supercapacitors: from activated carbon to carbon nanotube and grapheme. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 9999 (2011). 1-16.
- [4] G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journals of Power Source*. 157 (2006). 11-27.
- [5] R. Farma, M. Deraman, Awitadrus, I.A. Talib, R. Omar, J.G. Manjunatha, M.M. Ishak, N.H. Basri, B.N.M. Dolah. Physical and electrochemical properties of supercapacitor electrodes derived from carbon nanotube and biomass carbon. *Int. J. Electrochem. Sci*. 8 (2013). 257-273.
- [6] M. Rosi. Superkapasitor berbasis karbon nanopori dari tempurung kelapa sebagai penyimpan energy. 2014. Institut Teknologi Bandung.

- [7] B. P. Bakhmantlyuk, B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, M.M. Micov. Influence of chemical modification of activated carbon surface on characteristics of supercapacitors. *Journal of Power Source*. 2008. 890-895.
- [8] Barroso-Bogeat, M. Alexandre-Franco, C. Fernandes-Gonzalez, A. Macias-Gracia, V. Gomez-Serrano. Electrical conductivity of activated carbon-metal oxide nanocomposites under compression: a comparison study. *Phy. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014). 25161-25175.
- [9] P. Kalyani, A. Anitha. Biomass carbon & its prospect in electrochemical energy system. *International Journals of Hydrogen Energy*. 38 (2013) 4034-4045.
- [10] W. Li, K. Yang, J. Peng, L. Zhang, S. Guo, H. Xia. Effect of carbonization temperature on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Industrial Crops and Products*. 28 (2008). 190-198.
- [11] G. Gryglewicz, J. machnikowski, E. L. Grabowska, G. Lota, E. frackowiak. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance. *Electrochimica Acta*. 50 (2005). 1197-1206.
- [12] B. Xu, Y. Chen, G. Wei, G. Cao, H. Zhang, Y. Yang. Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitor. *Materials Chemistry and Physics*. 124 (2010). 504-509.
- [13] M.A. Lillo-Rodenas, J. Juan-Juan, D. Cazola-Amoros, A. Linares-Solano. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. *Carbon* 42. 42 (2004).1371-1375.15
- [14] D. Hany. Desalinasi air laut berbasis teknologi *capacitive deionization* dengan elektroda karbon nanopori. 2016. Telkom University.
- [15] Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors*. 1999. Kluwer Academic. New York, USA.
- [16] V. Subramanian, Hongwei Zhu, Robert Vajtai, P. M. Ajayan, Bingqing Wei. Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO₂ nanostructure. *Journal Physics Chem.* 109 (2005). 20207-20214.
- [17] Y. Wang, A. Yuan, X. Wang. Pseudocapacitive behavior of nanostructured manganese dioxide/carbon nanotubes composite electrodes in mild aqueous electrolytes: effect of electrolytes and current collector. *Journal Solid State Electrochem.* 12 (2008). 1101-1107.
- [18] Song, Min-Kyu, Shuang Cheng, Haiyan Chen, Wentao Qin, Kyung-Wan nam, Shucheng Xu, Xiao-Qing Yang, Angelo Bongiorno, Jangsoo lee, Jianming Bai, Trevor A. Tyson, Jaephil Cho, Meilin Liu. Anomalous pseudocapacitance behavior of a nanostructure, mixed valent manganese oxide film for electrical energy storage. *Nano Lett.* 12 (2012). 3483-3490.
- [19] Z. Fan, Jun Yang, Tong Wei, Linjie, Guoqing Ning, Tianyou Li, Fei Wei. Asymmetric supercapacitor based on grapheme/MnO₂ and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density. *Advanced Functional Materials-journal*. 21 (2011). 2366-2375.
- [20] Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Chi-Chang Hu, Chen-Ching Wang. Effect of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors.
- [21] K. Tsay, L. Zhang, J. Zhang. Effect of electrode layer composition/thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor. *Electrochimica Acta*. 60 (2012). 428-436.
- [22] Z. Hu, M.P. Srinivasan. Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microporous and mesoporous materials*. 43 (2001).267-275.
- [23] T. Adinaven, L. John Kennedy, J. Judith Vijaya, G. Sekaran. Studies on structural, morphological, electrical and electrochemical properties of activated carbon prepared from sugarcane bagasse. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 19 (2013). 1470-1476.
- [24] L. John Kennedy, J. Judith Vijaya, G. Sekaran. Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk. *Materials Chemistry and Physics*. 91 (2005). 471-476.
- [25] S. W. Donne, G. A. Lawrence, D. A. J. Swinkels. Processes at the manganese dioxide electrode. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997). 2954-2961.
- [26] *Supercapacitors, Material, System, and Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2013).