

УДК 541.136; 544.636

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ MnO_2/C -ЭЛЕКТРОДОВ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

© 2024 г. В. В. Чернявина *, А. Г. Бережная, Я. А. Дышловая

Южный федеральный университет, ул. Б. Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: vchernyavina@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 27.02.2024 г.

Принята к публикации 28.02.2024 г.

Модификацию поверхности угольных электродов наночастицами диоксида марганца проводили методом анодного электрохимического осаждения. Структурные характеристики и элементный состав MnO_2/C изучены методами энергодисперсионного микроанализа, просвечивающей электронной микроскопии. Электрохимические характеристики электродов исследованы методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и импедансной спектроскопии. Проведено сравнение удельной емкости электродов MnO_2/C в 0,5 М растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 . Установлено, что большие значения удельной емкости полученных материалов реализуются в растворе сульфата натрия.

Ключевые слова: электрохимический конденсатор, оксид марганца, угольный электрод, водный электролит, удельная емкость

DOI: 10.31857/S0002337X24050064, EDN: MWXNJJ

Электрохимические конденсаторы (ЭХК) способны накапливать большее количество электрического заряда по сравнению с электролитическими конденсаторами и имеют более высокую удельную мощность, чем батареи. По механизму хранения заряда ЭХК можно разделить на электрические двухслойные конденсаторы (ДСК) и псевдоконденсаторы (ПК). В ДСК электрическая энергия накапливается за счет адсорбции–десорбции ионов. Они являются быстрыми устройствами, но имеют низкую емкость. В ПК накопление заряда происходит как в результате электростатического взаимодействия, как в ДСК, так и вследствие протекания фарадеевских процессов, характерных для аккумуляторов и батарей. ПК обеспечивают высокую емкость, но имеют низкую мощность и циклируемость. Оксиды переходных металлов (такие как RuO_2 [1], MnO_2 [2], Co_3O_4 [3], V_2O_5 [4], MoO_3 [5]) и электропроводящие полимеры (полианилин, полипиррол, политиофен) являются

примерами псевдоемкостных электродных материалов [6].

В последние годы внимание исследователей направлено на получение недорогих и экологически чистых материалов, таких как оксиды марганца, ванадия и железа. Наиболее перспективным среди них является диоксид марганца благодаря низкой стоимости и токсичности, высокой фарадеевской емкости и хорошей циклируемости. Ожидается, что ЭХК с электродными материалами на основе MnO_2 вытеснят коммерческие ЭХК с органическими и кислыми электролитами. Кроме этого, можно будет заменить электродные материалы RuO_2 на более доступные на основе MnO_2 [7, 8].

Низкая электропроводность MnO_2 ограничивает его практическое применение. Одним из подходов к решению данной проблемы является включение MnO_2 в электропроводящие каркасы, такие как графен, углеродные нанотрубки, проводящие полимеры и мезопористые угли. Увеличение

емкостных свойств электродов возможно за счет комбинации фарадеевской емкости и емкости двойного электрического слоя, обеспечиваемой MnO_2 и мезопористыми углями соответственно [9, 10].

Рассматривая процесс накопления заряда, необходимо учитывать не только физико-химические свойства диоксида марганца, но и состав электролита. Особенности влияния электролита на электрохимические свойства материалов на основе MnO_2 мало изучены. Характеристики диоксида марганца определяются природой и концентрацией катионов, размерами ионов, радиусом гидратированных ионов [11].

Целью данной работы являлись модификация поверхности угольных электродов наночастицами диоксида марганца и исследование их электрохимических свойств в водных растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рабочие электроды изготавливали путем смешивания активированного угля, поливинилиденфторида (PVDF) в N-метилпирролидоне до образования суспензии, которую наносили на никелевую фольгу и сушили при 60 °С до постоянного веса. Удельная масса активного материала на электроде составляла 2.8–3.0 мг/см².

Диоксид марганца получали методом анодного осаждения на угольные электроды. Электрохимическое осаждение проводили при потенциале 1,4 В в течение 3 мин в растворе следующего состава: 1 М MnSO_4 + 1 М LiClO_4 .

Расчет масс проводили по закону Фарадея:

$$m = \frac{M_3 I t}{F},$$

где M_3 – молярная масса эквивалента вещества, I – сила тока (А), t – время (с), F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль). Выход по току близок к 100%.

Исследование микроструктуры и элементного состава образцов выполнено на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (фирмы Tescan) с системой энер-

годисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT (детектор Silicon Drift).

Структуру образцов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа марки Tescan G2 Bio Twin (США).

Электрохимическое осаждение и измерения проводили на потенциостате-гальваностате Р-30J (ООО “Элинс”, Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, противозэлектродом служил стеклоуглерод.

Циклические вольтамперограммы снимали в 0.5 М водных растворах сульфатов лития, натрия и калия. Модифицированные угольные электроды, исследованные в 0.5 М растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 , обозначили как $\text{MnO}_2/\text{C}-1$, $\text{MnO}_2/\text{C}-2$, $\text{MnO}_2/\text{C}-3$ соответственно.

По результатам циклической вольтамперометрии рассчитывали удельную емкость по формуле

$$C_{y\partial} = \frac{1}{mv(E_k - E_n)} \int_{E_n}^{E_k} I(E) dE, \quad (1)$$

где m – масса электрода, v – скорость развертки потенциала, $I(E)$ – ток, E_n и E_k – пределы интегрирования на вольтамперной кривой.

Расчет удельной емкости по гальваностатическому методу заряда-разряда проводили по формуле

$$C_{y\partial} = \frac{I\tau}{\Delta E m}, \quad (2)$$

где I , ΔE , $\Delta\tau$ – ток, интервал напряжений и время заряда/разряда соответственно.

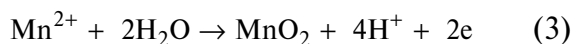
Импедансные измерения проводили на импедансметре (Electrochemical Instruments, Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами в интервале частот от 50 мГц до 500 КГц при потенциале 0 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения поверхностного химического состава и однородности распределения соответствующих элементов проводили СЭМ-EDX-исследование в разных точках

поверхности (рис. 1). Спектры EDX показывают присутствие элемента Mn в случае композитного электрода (рис. 1г). При осаждении оксида марганца на угольный электрод меняется и морфология поверхности. На СЭМ-микрофотографии наблюдаются фазы и участки, имеющие более светлые оттенки (рис. 1в).

На поверхности угольного электрода образуется оксид марганца в результате протекания реакции [12]



Установлено [13], что углеродный материал NORIT DLC SUPRA 50 представляет собой совокупность частиц, близких к сферической форме, с размером 30–50 нм. В процессе электрохимического осаждения наночастицы оксида марганца равномерно закрепляются на сферических частицах активированного угля (рис. 2). В результате формируется слоистая структура, что способствует увеличению удельной площа-

ди поверхности и емкостных свойств электродов [14, 15].

На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы для угольного электрода и MnO_2/C -1, MnO_2/C -2, MnO_2/C -3, полученные в растворах электролитов Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , при скорости сканирования 5 мВ/с. Все кривые имеют симметричную прямоугольную форму, указывающую на псевдоемкостное поведение материала электрода.

Существуют два механизма, объясняющие псевдоемкостное поведение диоксида марганца. Первый основан на интеркаляции–деинтеркаляции протонов и катионов щелочных металлов в мезопоры MnO_2 при восстановлении и окислении, его можно представить в виде [16]

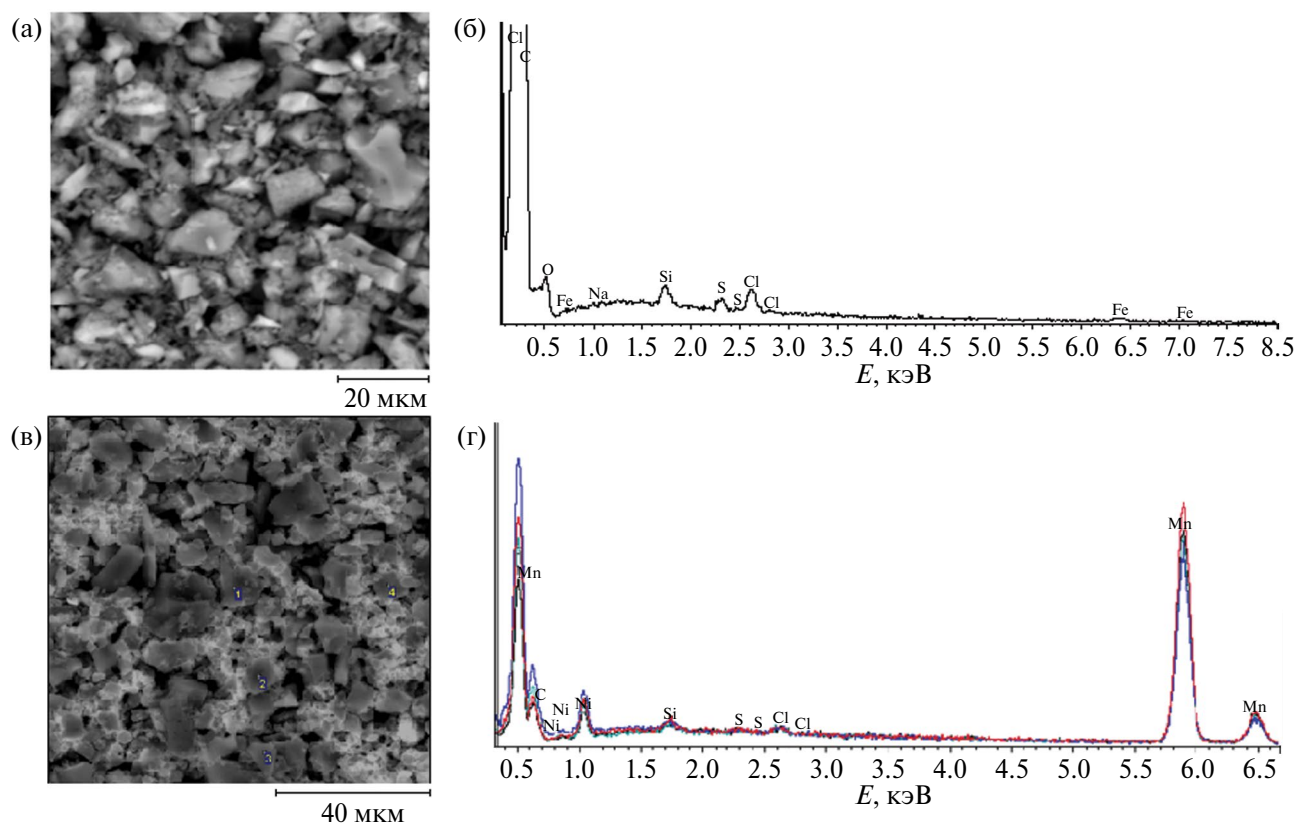
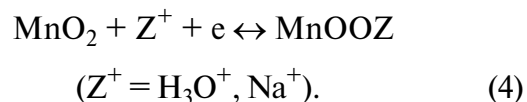


Рис. 1. СЭМ-снимки и спектры EDX для электродов С (а, б) и композита MnO_2/C (в, г).

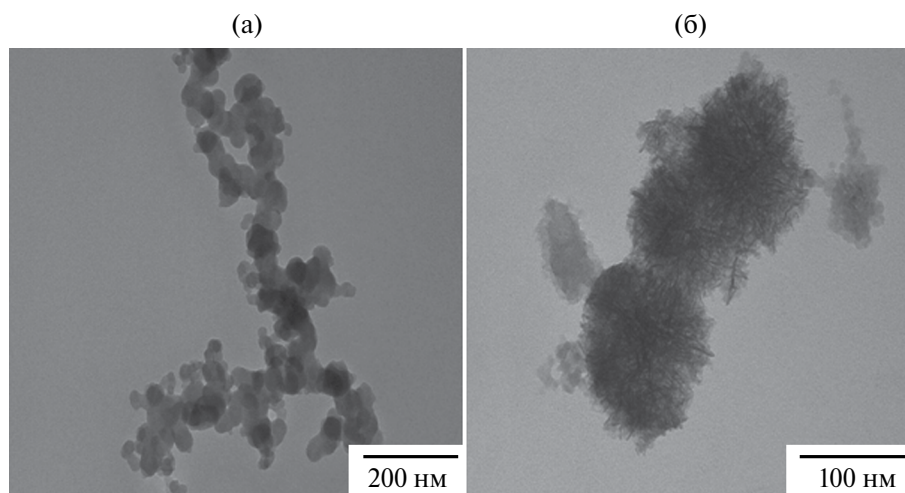


Рис. 2. ПЭМ-снимки материала MnO₂/C.

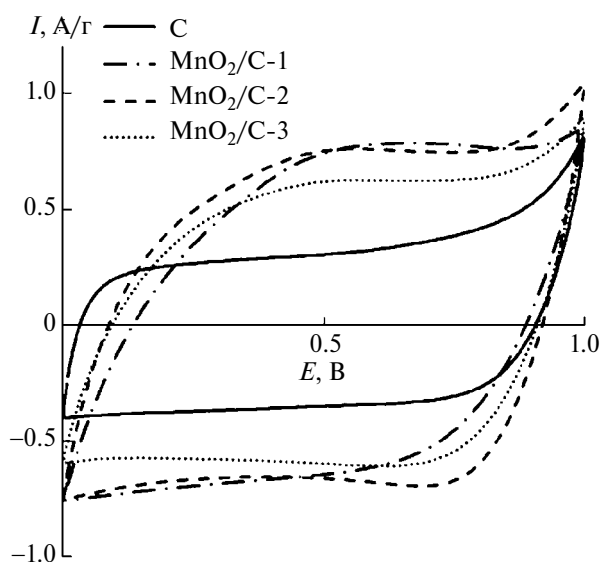
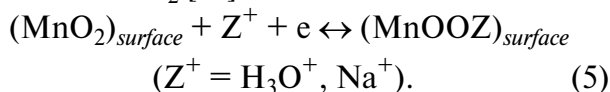


Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые, снятые на угольном электроде и MnO₂/C в 0.5 М растворах Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄ при скорости развертки 5 мВ/с.

Другой основан на поверхностной адсорбции–десорбции катионов Z⁺ на электроде из MnO₂ [17]



Оба механизма показывают, что происходит интеркаляция/деинтеркаляция протонов или катионов в материал электрода, а анионы не участвуют в электродном процессе.

Предполагается, что предварительная катионная интеркаляция в процессе синтеза позволяет получать оксид марганца с аморф-

ной и рыхлой структурой, оптимальной для внедрения щелочных катионов. В нашем случае в результате предварительной интеркаляции Li⁺ в MnO₂ в процессе синтеза образуются специальные активные центры, доступные в большей степени для окислительно-восстановительной интеркаляции–деинтеркаляции Na⁺ с высокой обратимостью, поскольку именно в растворе сульфата натрия получены наиболее высокие емкостные характеристики (табл. 1) [18].

Таблица 1. Изменение удельной емкости угольного и композитного электродов при увеличении скорости развертки

Материал электрода	C _{уд} , Ф/г при различных скоростях развертки потенциала				
	5 мВ/с	10 мВ/с	25 мВ/с	50 мВ/с	100 мВ/с
C	81	71	60	51	38
MnO ₂ /C-1	128	101	60	34	18
MnO ₂ /C-2	133	112	79	51	29
MnO ₂ /C-3	112	95	70	47	28

При низких скоростях сканирования потенциала достаточно времени для протекания не только реакции поверхностной адсорбции/десорбции, но и объемной интеркаляции–деинтеркаляции. Эти процессы зависят от размера ионного радиуса, что приводит к изменению удельной емкости материала электрода. При высоких скоростях удельная емкость зависит от проводимости

мости и размера гидратного радиуса. В этих условиях накопление заряда происходит в основном за счет поверхностной адсорбции ионов [19, 20].

При низких скоростях развертки потенциала наибольшие значения удельной емкости 128 и 133 Ф/г получены в растворах Li_2SO_4 и Na_2SO_4 . Накопление заряда происходит как за счет поверхностной адсорбции–десорбции катионов Li^+ и Na^+ , так и за счет процесса интеркаляции–деинтеркаляции ионов. У иона Li^+ по сравнению с катионами Na^+ и K^+ плотность заряда наибольшая, и процесс его дегидратации затруднен. Интеркаляция–деинтеркаляция Li^+ протекает с меньшей скоростью, поэтому при увеличении скорости развертки удельная емкость для электродов MnO_2/C -2 и MnO_2/C -3, полученная в электролитах Na_2SO_4 и K_2SO_4 , выше по сравнению с емкостью материала MnO_2/C -1 (табл. 1). Это может быть связано и с более низкой проводимостью электролита Li_2SO_4 по сравнению с электролитами Na_2SO_4 и K_2SO_4 , что приводит к значительному снижению емкости при высоких скоростях развертки [19].

Таким образом, при скорости развертки меньше 10 мВ/с удельная емкость электродов увеличивается в ряду $\text{K}_2\text{SO}_4 < \text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4$. При $v \geq 10$ мВ/с удельная емкость возрастает в ряду $\text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Установлено, что интеркаляция катионов щелочных металлов в пленку оксида марганца приводит к изменениям его структуры [21]. Возможно, при интеркаляции/деинтеркаляции катионов натрия происходят наименьшие структурные изменения в материале электрода, что и обеспечивает его более высокие электрохимические характеристики в водном растворе Na_2SO_4 .

Гальваностатические заряд–разрядные кривые, полученные на С и MnO_2/C , симметричны при высоких токах заряда–разряда, что указывает на идеальное емкостное поведение (рис. 4).

Удельная емкость, рассчитанная по результатам гальваностатического метода заряда–разряда, для С/ MnO_2 - больше, чем для С-электрода, что хорошо согласуется с результатами циклической вольтамперо-

метрии. При $I_{\text{уд}} = 0.4$ А/г для электродов С/ MnO_2 -1, С/ MnO_2 -2, С/ MnO_2 -3 она составляет 138, 141 и 94 Ф/г соответственно. С ростом тока заряда–разряда удельная емкость уменьшалась для всех образцов. При $I_{\text{уд}} = 1.8$ А/г удельная емкость для образцов, полученная в 0.5 М растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 , составляла 64, 96 и 75 Ф/г соответственно. Для электродов С/ MnO_2 -2, С/ MnO_2 -3 эффективность накопления заряда с ростом тока заряда–разряда выше по сравнению с С/ MnO_2 -1. Удельная емкость электрода С/ MnO_2 -1, полученная в 0.5 М Li_2SO_4 , уменьшается с 138 до 64 Ф/г при увеличении удельного тока заряда–разряда с 0.4 до 1.8 А/г. Наибольшее значение удельной емкости при всех токах заряда–разряда реализуется для электродов в 0.5 М Na_2SO_4 .

Различное электрохимическое поведение электродов MnO_2/C в водных растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 подтверждает участие ионов щелочных металлов в электродном процессе накопления заряда.

Графики Найквиста для электродов MnO_2/C -1, MnO_2/C -2, MnO_2/C -3, полученные в 0.5 М водных растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 , представлены на рис. 5. Все измеренные спектры импеданса состоят из полукруга в области средних и высоких частот и линейной области при низких частотах.

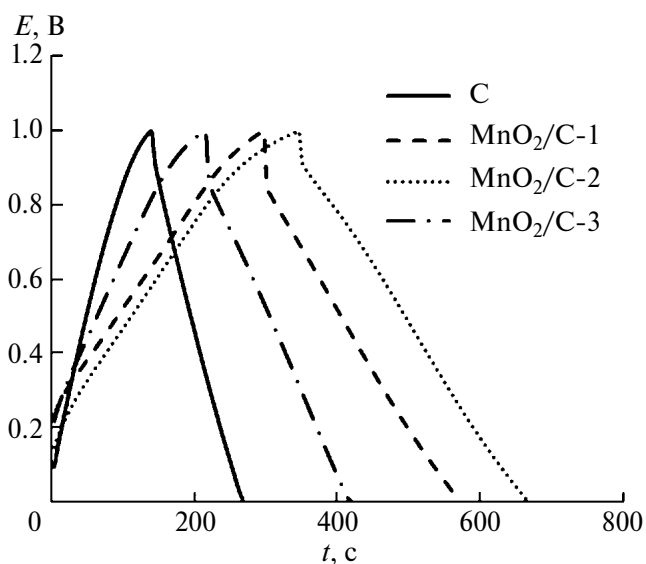


Рис. 4. Гальваностатические заряд–разрядные кривые для электродов угольного и MnO_2/C , полученных при $I_{\text{уд}} = 0.4$ А/г в 0.5 М растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 .

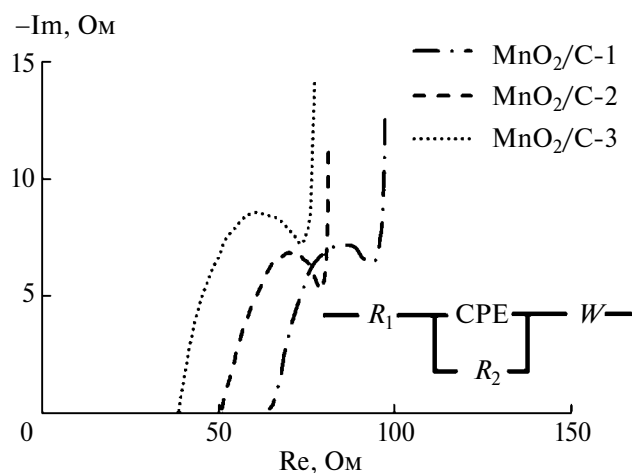


Рис. 5. Диаграммы Найквиста, полученные для электродов MnO_2/C при 50 МГц – 500 КГц в 1М растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 .

Для анализа результатов импедансных измерений использовали эквивалентную схему, которая состоит из четырех элементов: внутреннего сопротивления (R_1), элемента постоянной фазы (CPE), сопротивления переноса заряда (R_2) и импеданса Варбурга (W). Внутреннее сопротивление (R_1) включает сопротивление объемного раствора электролита, собственное сопротивление активного материала и сопротивление переносу электронов на границе токоотвод/электрод. Элемент постоянной фазы используется вместо емкости двойного слоя (C_{dl}) на границе электрод/электролит из-за неидеального емкостного поведения, возникающего за счет неоднородной природы электрода. Сопротивление переносу заряда представляет собой кинетическое сопротивление переноса заряда на границе электрод/электролит или собственное сопротивление переносу заряда пористого электрода. Импеданс Варбурга связан с диффузией катиона в объеме электрода [22, 23].

Значения сопротивления R_1 для трех электролитов уменьшаются в ряду $\text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4$ и составляют 66, 51 и 33 Ом соответственно. Различное сопротивление электролита объясняется разной скоростью миграции ионов щелочных металлов. Молярная ионная проводимость растворов K_2SO_4 , Na_2SO_4 и Li_2SO_4 равна 73.5, 50.1, 38.6 $\text{см}^2/\text{моль}$ соответственно [24].

Сопротивление переноса заряда R_2 является наименьшим в электролите Na_2SO_4 и составляет 2.8 Ом. Значения R_2 для электродов $\text{MnO}_2/\text{C}-1$ и $\text{MnO}_2/\text{C}-3$ равны 8.0 и 6.5 Ом соответственно.

Накопление емкости основным материалом определяется количеством интеркалированных ионов с одновременным переносом эквивалентного числа электронов посредством протекания окислительно-восстановительной реакции. Самая низкая скорость заряда должна наблюдаться для катионов K^+ с наибольшим радиусом иона. В то же время катион Li^+ с наибольшим размером гидратированного иона имеет самое высокое сопротивление при диффузии в электролите, что приводит к низкой скорости переноса заряда на границе электрод/электролит ($R_2 = 8.0$ Ом). Ион Na^+ обладает наименьшей разницей между радиусом иона и радиусом гидратированного катиона по сравнению с Li^+ и K^+ , что и обеспечивает наибольшее значение емкости и высокую скорость заряда-разряда электрода $\text{MnO}_2/\text{C}-2$ [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природа электролита влияет на электрохимические свойства угольных электродов, модифицированных наночастицами диоксида марганца. Модификация поверхности угольных электродов наночастицами оксида марганца увеличивает емкостные характеристики материала MnO_2/C во всех исследуемых водных электролитах. Наибольшее значение удельной емкости электрода MnO_2/C по результатам всех электрохимических исследований получено в 0.5 М Na_2SO_4 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Инициативная научно-исследовательская работа в рамках Южного федерального университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vellacheri R., Pillai V.K., Kurungot S.* Hydrous RuO₂–Carbon Nanofiber Electrodes with High Mass and Electrode-Specific Capacitance for Efficient Energy Storage // *Nanoscale*. 2012. № 4. P. 890–896. <https://doi.org/10.1039/C2NR11479H>
2. *Mao L., Zhang K., Chan H. S., Wu J.* Nanostructured MnO₂/Graphene Composites for Supercapacitor Electrodes: the Effect of Morphology, Crystallinity and Composition // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 5. P. 1845–1851. <https://doi.org/10.1039/C1JM14503G>
3. *Meher S.K., Rao G.R.* Effect of Microwave on the Nanowire Morphology, Optical, Magnetic, and Pseudocapacitance Behavior of Co₃O₄ // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 51. P. 25543–25556. <https://doi.org/10.1021/jp209165v>
4. *Qu Q.T., Zhu Y.S., Gao X.W., Wu Y.P.* Core–Shell Structure of Polypyrrole Grown on V₂O₅ Nanoribbon as High Performance Anode Material for Supercapacitors // *Adv. Energy Mater.* 2012. V. 2. № 8. P. 950–955. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200088>
5. *Tang W., Liu L.L., Tian S., Li L., Yue Y.B., Wu Y.P., Zhu K.* Aqueous Supercapacitors of High Energy Density Based on MoO₃ Nanoplates As Anode Material // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. № 36. P. 10058–10060. <https://doi.org/10.1039/C1CC13474D>
6. *Naoi K., Morita M.* Advanced Polymers as Active Materials and Electrolytes for Electrochemical Capacitors and Hybrid Capacitor Systems // *The Electrochem. Soc. Interface*. 2008. V. 17. P. 44–48. <https://doi.org/10.1149/2.F06081IF>
7. *Lee H. Y., Goodenough J. B.* Ideal Supercapacitor Behavior of Amorphous V₂O₅·nH₂O in Potassium Chloride (KCl) Aqueous Solution // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 148. № 1. P. 81–84. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8367>
8. *Xu C., Kang F., Li B., Du H.* Recent Progress on Manganese Dioxide Based Supercapacitors // *J. Mater. Res.* 2010. V. 25. P. 1421–1432. <https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0211>
9. *Hou D., Tao H., Zhu X., Li M.* Polydopamine and MnO₂ Core-Shell Composites for High-Performance Supercapacitors // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 419. P. 580–585. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.080>
10. *Lang J.W., Yan X.B., Yuan X.Y., Yang J., Xue Q.J.* Study on the Electrochemical Properties of Cubic Ordered Mesoporous Carbon for Supercapacitors // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 10472–10478. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.017>
11. *Xu C., Wei C., Li B., Kang F., Guan Z.* Charge Storage Mechanism of Manganese Dioxide for Capacitor Application: Effect of the Mild Electrolytes Containing Alkaline and Alkaline-Earth Metal Cations // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 7854–7859. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.052>
12. *Kim I-T., Kouda N., Yoshimoto N., Morita M.* Preparation and Electrochemical Analysis of Electrodeposited MnO₂/C Composite for Advanced Capacitor Electrode // *J. Power Sources*. 2015. V. 298. P. 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.046>
13. *Чернявина В.В., Бережная А.Г.* Удельная масса и энергетические свойства угольных электродов на основе активированного угля марки NORIT DLC SUPRA 50 // *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 8. С. 42–47. <https://doi.org/10.1134/s0424857018110026>
14. *Liu B., Cao Z., Yang Z., Qi W., He J., Pan P., Li H., Zhang P.* Flexible Micro-Supercapacitors Fabricated from MnO₂ Nanosheet/Graphene Composites with Black Phosphorus Additive // *Prog. Nat. Sci.* 2022. V. 32. № 1. P. 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2021.10.008>
15. *Wang J., Yunus R., Li J., Li P., Zhang P., Kim J.* In Situ Synthesis of Manganese Oxides on Polyester Fiber for Formaldehyde Decomposition at Room Temperature // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 357. P. 787–94. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.109>
16. *Devaraj S., Munichandraiah N.* Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. № 11. P. 4406–4417. <https://doi.org/10.1021/jp7108785>
17. *Toupin M., Brousse T., Bélanger D.* Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 16. P. 3184–3190. <https://doi.org/10.1021/cm049649j>
18. *Chen P., Adomkevicius A., Lu Y., Lin S., Tu Y., Hu C.* The Ultrahigh-Rate Performance

- of Alkali Ion-Pre-Intercalated Manganese Oxides in Aqueous Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 and MgSO_4 Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V.166. № 10. P. 1875–1883. <https://doi.org/10.1149/2.0631910jes>
19. *Qu Q., Zhang P., Wang B., Chen Y., Tian S., Wu Y., Holze R.* Electrochemical Performance of MnO_2 Nanorods in Neutral Aqueous Electrolytes as a Cathode for Asymmetric Supercapacitors // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V.113. №31. P. 14020–14027. <https://doi.org/10.1021/jp8113094>
20. *Gu J., Fan X., Liu X., Li S., Wang Z., Tang S. and Yuan D.* Mesoporous Manganese Oxide with Large Specific Surface Area for High-Performance Asymmetric Supercapacitor with Enhanced Cycling Stability // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 324. P. 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.014>
21. *Shao J., Li X., Qu Q., Wu Y.* Study on Different Power and Cycling Performance of Crystalline $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as Cathode Material for Supercapacitors in Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , and K_2SO_4 Aqueous Electrolytes // *J. Power Sources*. 2013. V. 223. P. 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.046>
22. *Xu C., Li B., Du H., Kang F., Zeng Y.* Capacitive Behavior and Charge Storage Mechanism of Manganese Dioxide in Aqueous Solution Containing Bivalent Cations // *J. Electrochem. Soc.* 2009. V. 156. № 1. P. 73–78. <https://doi.org/10.1149/1.3021013>
23. *Devaraj S., Munichandraiah N.J.* The Effect of Nonionic Surfactant Triton X-100 During Electrochemical Deposition of MnO_2 on Its Capacitance Properties // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. № 10. P. 901–909. <https://doi.org/10.1149/1.2759618>
24. *Reddy R.N., Reddy R.G.* Sol–Gel MnO_2 As an Electrode Material for Electrochemical Capacitors // *J. Power Sources*. 2003. V. 124. № 1. P. 330–337. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00600-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00600-1)
25. *Xu C., Li B., Du H., Kang F., Zeng Y.* Supercapacitive Studies on Amorphous MnO_2 in Mild Solutions // *J. Power Sources*. 2008. V. 184. № 2. P. 691–694. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.005>