

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 156–163

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 156–163

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-156-163>

Научная статья  
УДК 541.136

## КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ C/MnO<sub>2</sub> ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ НА ВОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

В. В. Чернявина<sup>✉</sup>, А. Г. Бережная, И. О. Лепёшкин, Я. А. Дышловая

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

**Чернявина Валентина Владимировна**<sup>✉</sup>, кандидат химических наук, доцент, <https://orcid.org/0000-0002-6111-0444>, [vchernyavina@yandex.ru](mailto:vchernyavina@yandex.ru)

**Бережная Александра Григорьевна**, доктор химических наук, заведующий кафедрой электрохимии, <https://orcid.org/0000-0002-9931-6333>, [berezhnaya-aleksandra@mail.ru](mailto:berezhnaya-aleksandra@mail.ru)

**Лепёшкин Игорь Олегович**, аспирант, <https://orcid.org/0000-0002-5318-2739>, [Lepeschkin.igor@mail.ru](mailto:Lepeschkin.igor@mail.ru)

**Дышловая Ярослава Александровна**, аспирант, <https://orcid.org/0000-0003-2227-2325>, [yaroslava.poiminova@gmail.com](mailto:yaroslava.poiminova@gmail.com)

**Аннотация.** Методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и импедансной спектроскопии исследованы электрохимические свойства композитных материалов C/MnO<sub>2</sub> в 1 М растворе сульфата натрия. Показано, что емкостные характеристики электродов зависят от природы и способа получения наночастиц оксида марганца. Установлено, что материал, содержащий оксид марганца, полученный с использованием в качестве восстановителя изоамилового спирта, обладает высокими электрохимическими характеристиками.

**Ключевые слова:** суперконденсатор, активированный уголь, водный электролит, удельная емкость, оксид марганца

**Для цитирования:** Чернявина В. В., Бережная А. Г., Лепёшкин И. О., Дышловая Я. А. Композитные электроды C/MnO<sub>2</sub> для электрохимических конденсаторов на водном электролите // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 156–163. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-156-163>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### Composite C/MnO<sub>2</sub> electrodes for electrochemical capacitors based on water electrolyte

V. V. Chernyavina<sup>✉</sup>, A. G. Berezhnaya, I. O. Lepeschkin, Ya. A. Dyshlovaya

*Southern Federal University  
105 B. Sadovaya St., Rostov-on-Don 344006, Russia*

**Valentina V. Chernyavina**<sup>✉</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6111-0444>, [vchernyavina@yandex.ru](mailto:vchernyavina@yandex.ru)  
**Alexandra G. Berezhnaya**, <https://orcid.org/0000-0002-9931-6333>, [berezhnaya-aleksandra@mail.ru](mailto:berezhnaya-aleksandra@mail.ru)  
**Igor O. Lepeschkin**, <https://orcid.org/0000-0002-5318-2739>, [Lepeschkin.igor@mail.ru](mailto:Lepeschkin.igor@mail.ru)  
**Yaroslava A. Dyshlovaya**, <https://orcid.org/0000-0003-2227-2325>, [yaroslava.poiminova@gmail.com](mailto:yaroslava.poiminova@gmail.com)

**Abstract.** The electrochemical properties of C/MnO<sub>2</sub> composite materials in 1 M sodium sulfate solution were investigated using the methods of cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and impedance spectroscopy. It was shown that the capacitive characteristics of the electrodes depend on the nature and the

method of obtaining manganese oxide nanoparticles. It was established that the material containing manganese oxide obtained using isoamyl alcohol as a reducing agent has high electrochemical characteristics.

**Keywords:** supercapacitor, activated carbon, aqueous electrolyte, specific capacity, manganese oxide

**For citation:** Chernyavina V. V., Berezhnaya A. G., Lepeschkin I. O., Dyshlovaya Ya. A. Composite C/MnO<sub>2</sub> electrodes for electrochemical capacitors based on water electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 156–163 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-156-163>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Оксид марганца (MnO<sub>2</sub>) как перспективный электродный материал для электрохимических конденсаторов представляет большой интерес в связи с его низкой стоимостью и высокой теоретической емкостью (около 1370 Ф/г) [1–3]. Кроме этого, он обладает широким рабочим потенциалом в нейтральных водных электролитах по сравнению с другими оксидами переходных металлов, используемых в кислотных и щелочных электролитах [4]. Однако низкая электропроводность MnO<sub>2</sub> ограничивает его практическую производительность. Перспективным подходом к решению этой проблемы является включение MnO<sub>2</sub> в электропроводящие каркасы, такие как графен, углеродные нанотрубки, проводящие полимеры и мезопористые угли [5]. Синергетический эффект может наблюдаться за счет комбинации окислительно-восстановительной емкости и емкости двойного электрического слоя, обеспечиваемой MnO<sub>2</sub> и мезопористыми углями соответственно.

В работе [6] использовали быстрый и простой метод синтеза композитов углеродные микросферы/MnO<sub>2</sub> путем осаждения наноразмерного MnO<sub>2</sub> на поверхность углеродных микросфер гидротермальным методом. Специальная наноструктура композита обеспечивала высокоскоростной перенос как ионов электролита, так и электронов. Полученный композит углеродные микросферы/MnO<sub>2</sub> имел высокую емкость 181 Ф/г и длительный срок службы с сохранением емкости 61% после 2000 циклов заряда/разряда в 1 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Авторами [7] были выращены наночастицы оксида марганца на мно-

гослойных углеродных нанотрубках путем простого восстановления KMnO<sub>4</sub>. Исследования структуры материала показали образование наночастиц α-MnO<sub>2</sub>, сосредоточенных вокруг многослойных углеродных нанотрубок. Удельная емкость электродов составляла 255 Ф/г при скорости сканирования потенциала 2 мВ/с. В дальнейшем было разработано устройство асимметричного суперконденсатора с использованием MnO<sub>2</sub>/многослойные углеродные нанотрубки в качестве положительного электрода и активированного угля в качестве отрицательного электрода. Удельная емкость устройства составляла 99.7 Ф/г при скорости сканирования потенциала 1 мВ/с в 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Авторы [8] вырастили δ-MnO<sub>2</sub> на углеродных нановолокнах (CNF). Композит обладал хорошей устойчивостью при циклировании с сохранением емкости до 95.3% при 25°C и 82.4% при 75°C. Удельная емкость составляла 517 Ф/г при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с [9].

Установлено, что химическая структура, морфология, удельная поверхность, пористость, электрическая проводимость и ионный перенос в порах играют решающую роль в определении электрохимических характеристик MnO<sub>2</sub> [10, 11]. Оксид марганца с мезопористой структурой может быть получен с использованием KMnO<sub>4</sub> и органических соединений в качестве восстановителей [12]. В случае получения MnO<sub>2</sub> с кристаллической структурой механизм накопления заряда можно описать как процесс, который включает поверхностную адсорбцию/десорбцию и интеркаляцию/деинтеркаляцию щелочных катионов из электролита. Когда преобладает аморфная фа-

за, механизм накопления заряда происходит за счет поверхностной адсорбции. Площадь поверхности и размер пор могут играть ключевую роль при накоплении заряда. Выбор восстановителя влияет на результирующую мезопористость и удельную поверхность синтезированного аморфного  $MnO_2$ , что и определяет его электрохимическое поведение [12].

Целью данной работы являлось исследование электрохимических свойств композитных электродов на основе активированного угля и оксида марганца, синтезированного в разных условиях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид марганца получали методом капельного химического осаждения с использованием раствора 0.2 М  $KMnO_4$  и органических восстановителей: изопропилового спирта (1), изобутилового спирта (2), изоамилового спирта (3).

Для изготовления угольных и композитных электродов брали активированный уголь марки Norit A. Смешивали оксид марганца, активированный уголь, поливинилиденфторид (PVDF) в N-метилпирролидоне в ультразвуковой ванне в течение 15 мин. до образования суспензии, которую наносили на никелевую фольгу и сушили при 60°C до постоянного веса. Удельная масса активного материала на электроде составляла 9–10 мг/см<sup>2</sup>. Были изготовлены электроды трех вариантов, отличающимися органическими растворителями (1, 2, 3). Масса оксида марганца в композите составляла 20% от массы активированного угля.

Дифрактограммы регистрировали в интервале углов  $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$  на дифрактометре «Дрон-7» (АО «ИЦ «Буревестник»», Россия) с использованием отфильтрованного  $CuK_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.154056$  нм) при комнатной температуре. Расчет размера частиц  $D$  проводили для характерного отражения 111 по формуле Шеррера (1) [13]:

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $D$  – размер частицы, Å;  $K = 0.9$  – константа Шеррера;  $\lambda = 1.5406$  – длина волны, Å,  $FWHM$  – ширина пика на полувысоте, град;  $\theta$  – угол дифракции, град.

Электрохимические измерения проводили на потенциостате-гальваностате «Р-30J» (ООО «Элинс», Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке в 1 М водном растворе сульфата натрия. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, противоэлектродом служил стеклоуглерод.

По результатам циклической вольтамперометрии рассчитывали удельную емкость по формуле (2):

$$C_{уд} = \frac{1}{v \cdot m (E_k - E_n)} \int_{E_n}^{E_k} I(E) dE, \quad (2)$$

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

Расчет удельной емкости по гальваностатическому методу заряда-разряда проводили по формуле (3):

$$C_{уд} = \frac{I \cdot \tau}{\Delta E \cdot m}, \quad (3)$$

где  $I$ ,  $\Delta E$ ,  $\tau$ ,  $m$  – ток, интервал напряжений, время заряда или разряда, масса электрода соответственно.

Импедансные измерения проводили на импедансметре (ООО «Элинс», Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами при потенциале 0 В в интервале частот от 10 мГц до 500 КГц.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы наноструктурированного  $MnO_2$ , полученного в результате химического синтеза с использованием разных органических восстановителей. На рентгенограммах наблюдаются дифракционные пики при  $25^\circ$ ,  $38^\circ$  и  $66^\circ$ , которые указывают на присутствие граней (002), (006), (119), соответствующих структуре  $\delta$ - $MnO_2$  (бернессит) [14].

Размер наночастиц оксида марганца ( $D$ ), рассчитанный по уравнению (1), составляет 1.9 нм для варианта 1. Для вариантов 2 и 3 размеры частиц составляют 1.6 нм и 1.5 нм соответственно.

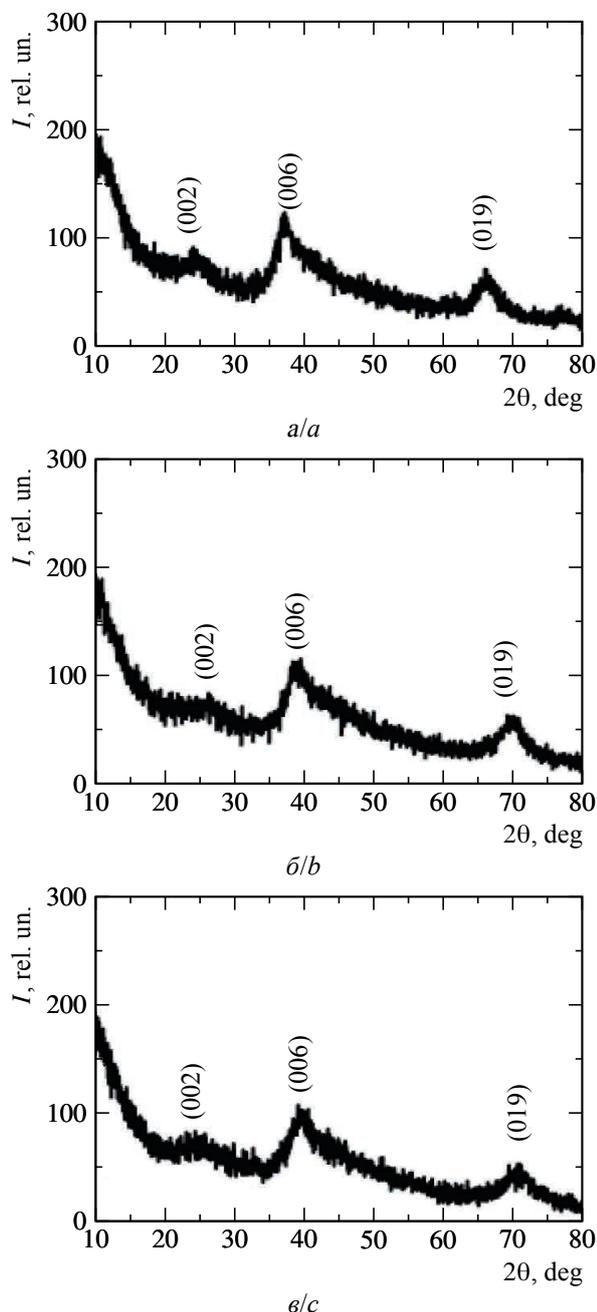


Рис. 1. Дифрактограммы MnO<sub>2</sub>, полученного при химическом осаждении с использованием в качестве восстановителя изопропилового спирта (а), изобутилового спирта (б), изоамилового спирта (в)

Fig. 1. XRD patterns of MnO<sub>2</sub> obtained by chemical deposition using isopropyl alcohol (a), isobutyl alcohol (b) and isoamyl alcohol as a reducing agent (c)

Циклические вольтамперные кривые для угольного и композитных электродов со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с представлены на рис. 2. Удельная емкость для композитов больше, чем для угольного электрода (табл. 1). Наибольшее значение  $C_{уд}$  при всех скоростях развертки наблюдается для варианта 3, синтезированного с использованием изоамилового спирта.

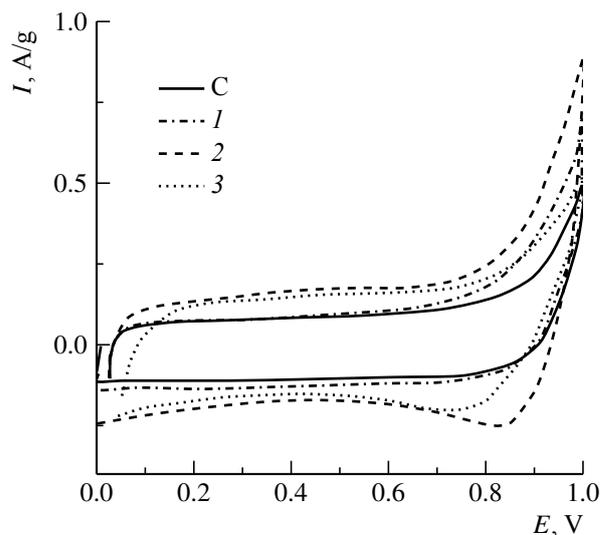


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы угольного и композитных электродов, снятые при скорости развертки потенциала 2 мВ/с

Fig. 2. Cyclic voltammograms of carbon and composite electrodes made at scanning rate of 2 mV·s<sup>-1</sup>

Таблица 1 / Table 1

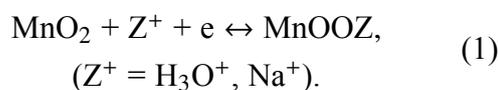
Удельная емкость  $C_{уд}$  (Ф/г) электродов при разной скорости развертки потенциала  $v$ , мВ/с  
Specific capacity  $C_{sp}$  of the electrodes at different potential scan rates  $v$ , mV·s<sup>-1</sup>

Вариант электрода	Удельная ёмкость, Ф/г				
	$v$ , мВ/с				
	2	5	10	25	50
Угольный	50	47	44	40	34
1	61	56	49	34	23
2	81	78	69	52	35
3	95	87	74	64	44

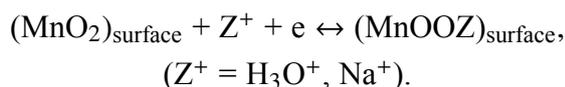
Псевдоёмкость оксида марганца обусловлена окислительно-восстановительной реакцией перехода Mn(IV)/Mn(III). Механизм сохранения энергии в электродах

C/MnO<sub>2</sub> основан на сочетании двойно-слойного процесса и фарадеевской окислительно-восстановительной реакции, которая протекает на границе раздела между оксидом и раствором электролита, обеспечивая таким образом псевдоемкость [15]:

Существуют два механизма, объясняющие псевдоемкостное поведение композитных электродов. Первый основан на интеркаляции – деинтеркаляции протонов и катионов щелочных металлов в мезопоры оксида марганца при восстановлении и окислении (1):



Другой механизм основан на поверхностной адсорбции-десорбции катионов (Z<sup>+</sup>) на электроде из MnO<sub>2</sub> (2) [16]:



Гальваностатические кривые заряда-разряда для угольного электрода и композитов C/MnO<sub>2</sub> при удельном токе 0.4 А/г и 1.5 А/г представлены на рис. 3.

Линейные наклоны и симметричность кривых указывают на хорошую электрохимическую обратимость процесса заряда-разряда. Для композитных материалов 1, 2, 3 наблюдается увеличение удельной емкости (табл. 2). Кроме того, композитные материалы 2 и 3 могут работать при высоких токах до 2 А/г, в отличие от угольного электрода и композита 1, максимальное значение которых ограничено удельным током заряда-разряд 1.5 А/г (см. табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Удельная емкость  $C_{\text{уд}}$  (Ф/г) электродов при токах  $I_{\text{уд}} = 0.2\text{--}2$  А/г

Specific capacity  $C_{\text{sp}}$  (F·g<sup>-1</sup>) of the electrodes at currents  $I_{\text{sp}} = 0.2\text{--}2$  A·g<sup>-1</sup>

Вариант электрода	Удельная ёмкость, Ф/г									
	$I_{\text{уд}}, \text{A/г}$									
	0.2	0.4	0.5	0.7	1.0	1.2	1.5	1.7	1.9	2.0
Угольный	56	51	48	46	45	44	42	–	–	–
1	89	75	68	60	54	50	48	32	–	–
2	90	82	79	75	70	62	57	51	44	38
3	116	103	93	82	75	71	69	63	57	53

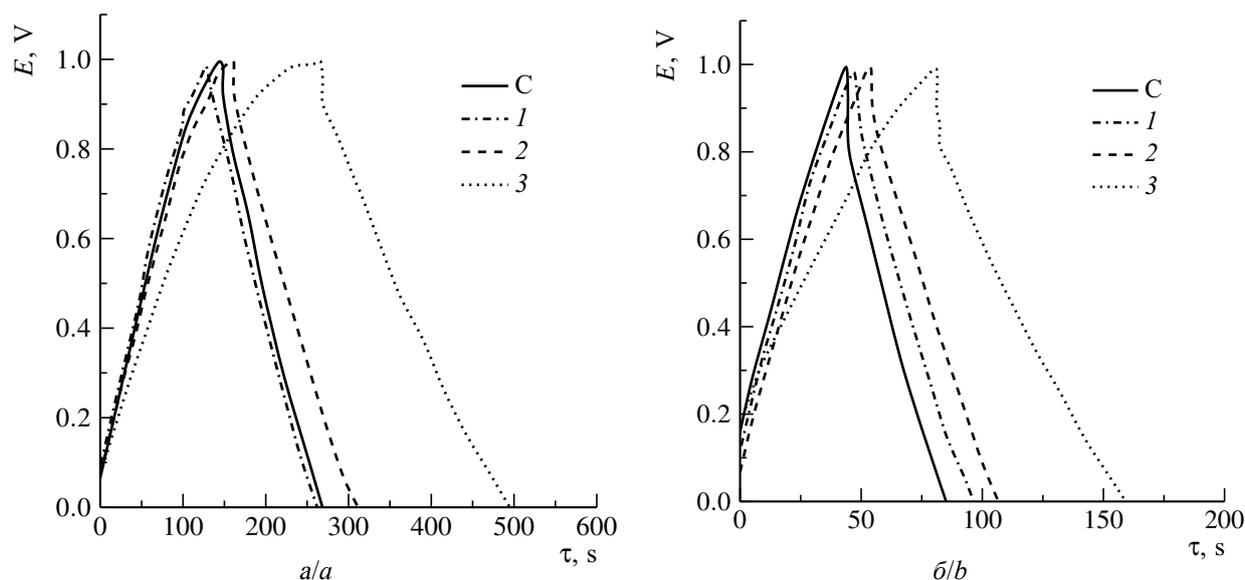


Рис. 3. Гальваностатические заряд-разрядные кривые для угольного и композитных электродов, полученные при  $I_{\text{уд}} = 0.4$  А/г (а) и  $I_{\text{уд}} = 1.5$  А/г в 1 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б)

Fig. 3. Galvanostatic charge-discharge curves for carbon and composite electrodes obtained at the current density of 0.4 A·g<sup>-1</sup> (a) and 1.5 A·g<sup>-1</sup> (b), recorded in 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

Диаграммы Найквиста, полученные методом электрохимического импеданса для угольных и композитных электродов, представлены на рис. 4. Спектры состоят из полуокружности в области высоких частот,

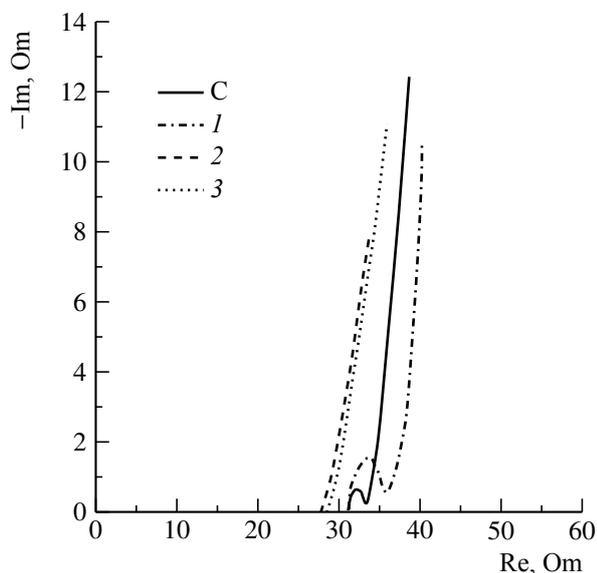


Рис. 4. Спектры импеданса угольного и композитных электродов

Fig. 4. Impedance spectra of carbon and composite electrodes

а в области низких частот наблюдается вертикальная линия, характерная для конденсаторного элемента, угол наклона которой близок к 90°. Полученные экспериментальные данные обрабатывали при помощи эквивалентной схемы (рис. 5) [17].

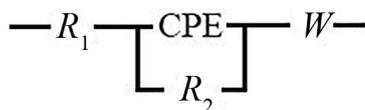


Рис. 5. Эквивалентная электрическая схема для обработки спектров электрохимического импеданса [17]

Fig. 5. Equivalent electrical circuit for the processing of electrochemical impedance spectra [17]

В этой схеме  $R_1$  – сопротивление раствора,  $R_2$  – сопротивление переноса заряда,  $W$  – диффузионный импеданс Варбурга, CPE – элемент постоянной фазы, который моделирует электрическую емкость

и учитывает пористость и неоднородность поверхности углеродного электрода. Найденные параметры схемы представлены в табл. 3.

Таблица 3 / Table 3

Значения параметров эквивалентной схемы импеданса для угольного и композитных электродов в 1 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Values of the parameters of the equivalent impedance circuit for carbon and composite electrodes in 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

Электрод	$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>
Угольный	31	2
1	31	5
2	30	0.5
3	27	0.2

Значения сопротивления электролита  $R_1$  находятся в диапазоне 27–31 Ом. Наименьшее сопротивление переноса заряда наблюдается для композитов 2 и 3, для образца 1 сопротивление переноса заряда увеличивается в 2.5 раза по сравнению с угольным электродом. Следовательно, в случае композитов 2 и 3 формируется мезопористая структура с оптимальным размером пор и удельной площадью поверхности, что способствует наибольшему проявлению псевдоемкостных свойств.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что электрохимические характеристики композитных электродов определяются структурными особенностями оксида марганца, полученного с применением разных органических восстановителей. Показано, что композит 3, содержащий оксид марганца, полученный с использованием в качестве восстановителя изоамилового спирта, имеет высокие емкостные характеристики по результатам всех электрохимических исследований. Таким образом, этот композит можно рассматривать как перспективный электродный материал для электрохимических конденсаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He S., Hu C., Hou H., Chen W. Ultrathin MnO<sub>2</sub> nanosheets supported on cellulose based carbon papers for high-power supercapacitors // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 246. P. 754–761. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.038>
2. Нижегородова А. О., Кондратьев В. В. Синтез и электрохимические свойства композитных материалов на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с включениями диоксида марганца // *Электрохимия*. 2014. Т. 50, № 12. С. 1292–1298. <https://doi.org/10.7868/S0424857014120056>
3. Вольфович Ю. М. Электрохимические суперконденсаторы // *Электрохимия*. 2021. Т. 57, № 4. С. 197–238. <https://doi.org/10.31857/S0424857021040101>
4. Dai Y., Chen L., Babayan V., Cheng Q., Saha P., Jiang H., Li C. Ultrathin MnO<sub>2</sub> nanoflakes grown on N-doped carbon nanoboxes for high-energy asymmetric supercapacitors // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 21337–21342. <https://doi.org/10.1039/C5TA06958K>
5. Hou D., Tao H., Zhu X., Li M. Polydopamine and MnO<sub>2</sub> core-shell composites for high-performance supercapacitors // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 419. P. 580–585. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.080>
6. 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. Vol. 196. P. 10472–10478. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.017>
7. Vangari M., Pryor T., Jiang L. Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods // *J. Energy Eng.* 2012. Vol. 139. P. 72–79. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000102](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000102)
8. Wang J.-G., Yang Y., Huang Z.-H., Kang F. Effect of temperature on the pseudo-capacitive behavior of freestanding MnO<sub>2</sub>@carbon nanofibers composites electrodes in mild electrolyte // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 224. P. 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.075>
9. Wang T., Song D., Zhao H., Chen J., Zhao C., Chen L., Chen W., Zhou J., Xie E. Facilitated transport channels in carbon nanotube/carbon nanofiber hierarchical composites decorated with manganese dioxide for flexible supercapacitors // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 274. P. 709–717. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.102>
10. Subramanian V., Zhu H., Wei B. Alcohol-assisted room temperature synthesis of different nanostructured manganese oxides and their pseudocapacitance properties in neutral electrolyte // *Chem. Phys. Lett.* 2008. Vol. 453. P. 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.01.042>
11. Wang X., Wang X., Huang W., Sebastian P. J., Gamboa S. Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO<sub>2</sub> nanowire arrays // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 140. P. 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.033>
12. Cao J., Wang Y., Zhou Y., Ouyang J. H., Jia D., Guo L. High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> and graphene electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2013. Vol. 689. P. 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.10.024>
13. Pabst W., Gregorová E. Characterization of Particles and Particle Systems. ICT Prague, 2007. 122 p.
14. Бойцова О. В., Шекунова Т. О., Баранчиков А. Е. Синтез нанокристаллического диоксида марганца в условиях гидротермально-микроволновой обработки // *Журнал неорганической химии*. 2015. Т. 60, № 5. С. 612–617. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15050025>
15. Hatzell K. B., Fan L., Beidaghi M., Boota M., Pomerantseva E., Kumbur E. C., Gogotsi Yu. Composite manganese oxide percolating networks as a suspension electrode for an asymmetric flow capacitor // *Applied Materials Interfaces*. 2014. Vol. 6. P. 8886–8893. <https://doi.org/10.1021/am501650q>
16. Toupin M., Brousse T., Bélanger D. Charge Storage Mechanism of MnO<sub>2</sub> Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor // *Chemistry of Materials*. 2004. Vol. 16. P. 3184–3190. <https://doi.org/10.1021/cm049649j>
17. Zhang Y., Zu L., Lian H., Hu Z., Jiang Y., Liu Y., Wang X., Cui X. An ultrahigh performance supercapacitors based on simultaneous redox in both electrode and electrolyte // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 694. P. 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.302>

REFERENCES

1. He S., Hu C., Hou H., Chen W. Ultrathin MnO<sub>2</sub> nanosheets supported on cellulose based carbon papers for high-power supercapacitors. *J. Power Sources*, 2014, vol. 246, pp. 754–761. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.038>
2. Nizhegorodova A. O., Kondratiev V. V. Synthesis and Electrochemical Properties of Composite Materials Based on poly-3,4-ethylenedioxythiophene with Manganese Dioxide Inclusions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, vol. 50, no. 12, pp. 1157–1163. <https://doi.org/10.1134/S1023193514120052>
3. Volkovich Yu. M. Electrochemical supercapacitors. *Elektrokhimiya*, 2021, vol. 57, no. 4,

- pp. 197–238. (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0424857021040101>
4. Dai Y., Chen L., Babayan V., Cheng Q., Saha P., Jiang H., Li C. Ultrathin MnO<sub>2</sub> nanoflakes grown on N-doped carbon nanoboxes for high-energy asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 21337–21342. <https://doi.org/10.1039/C5TA06958K>
  5. Hou D., Tao H., Zhu X., Li M. Polydopamine and MnO<sub>2</sub> core-shell composites for high-performance supercapacitors. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 419, pp. 580–585. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.080>
  6. 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, vol. 196, pp. 10472–10478. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.017>
  7. Vangari M., Pryor T., Jiang L. Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. *J. Energy Eng.*, 2012, vol. 139, pp. 72–79. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000102](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000102)
  8. Wang J.-G., Yang Y., Huang Z.-H., Kang F. Effect of temperature on the pseudo-capacitive behavior of freestanding MnO<sub>2</sub>@carbon nanofibers composites electrodes in mild electrolyte. *J. Power Sources*, 2013, vol. 224, pp. 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.075>
  9. Wang T., Song D., Zhao H., Chen J., Zhao C., Chen L., Chen W., Zhou J., Xie E. Facilitated transport channels in carbon nanotube/carbon nanofiber hierarchical composites decorated with manganese dioxide for flexible supercapacitors. *J. Power Sources*, 2015, vol. 274, pp. 709–717. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.102>
  10. Subramanian V., Zhu H., Wei B. Alcohol-assisted room temperature synthesis of different nanostructured manganese oxides and their pseudocapacitance properties in neutral electrolyte. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, vol. 453, pp. 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.01.042>
  11. Wang X., Wang X., Huang W., Sebastian P. J., Gamboa S. Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO<sub>2</sub> nanowire arrays. *J. Power Sources*, 2005, vol. 140, pp. 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.033>
  12. Cao J., Wang Y., Zhou Y., Ouyang J. H., Jia D., Guo L. High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> and graphene electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 2013, vol. 689, pp. 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.10.024>
  13. Pabst W., Gregorová E. Characterization of Particles and Particle Systems. ICT Prague. 2007. 122 p.
  14. Boytsova O. V., Shekunova T. O., Baranchikov A. E. Nanocrystalline manganese dioxide synthesis by microwave-hydrothermal treatment. Russian. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 60, no. 5, pp. 546–551. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15050025>
  15. Hatzell K. B., Fan L., Beidaghi M., Boota M., Pomerantseva E., Kumbur E. C., Gogotsi Yu. Composite manganese oxide percolating networks as a suspension electrode for an asymmetric flow capacitor. *Applied Materials Interfaces*, 2014, vol. 6, pp. 8886–8893. <https://doi.org/10.1021/am501650q>
  16. Toupin M., Brousse T., Bélanger D. Charge Storage Mechanism of MnO<sub>2</sub> Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chemistry of Materials*, 2004, vol. 16, pp. 3184–3190. <https://doi.org/10.1021/cm049649j>
  17. Zhang Y., Zu L., Lian H., Hu Z., Jiang Y., Liu Y., Wang X., Cui X. An ultrahigh performance supercapacitors based on simultaneous redox in both electrode and electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 694, pp. 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.302>

Поступила в редакцию 18.08.2021 / После рецензирования 28.08.2021 / Принята 06.09.2021  
Received 18.08.2021 / Revised 28.08.2021 / Accepted: 06.09.2021