

SINTESIS DAN KARAKTERISASI MATERIAL NANOKOMPOSIT CNT/MnO₂ UNTUK APLIKASI MATERIAL SUPERKAPASITOR

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CNT/MnO₂ NANOCOMPOSITE MATERIAL FOR APPLICATION OF SUPERCAPACITORS MATERIAL

A. Subagio^{1*}, Priyono¹, Pardoyo², R. Yudianti³

¹Jurusan Fisika, Fakultas Sains dan Matematika – Universitas Dipoengoro

²Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Matematika – Universitas Diponegoro

³Pusat Penelitian Fisika – Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia

Diterima: 8 Oktober 2013. Disetujui: 1 Desember 2013. Dipublikasikan: Januari 2014

ABSTRAK

Telah dilakukan fabrikasi material nanokomposit CNT/MnO₂ sebagai material elektroda superkapasitor dengan reaksi redox antara CNT dan KMnO₄. Variasi komposisi dari kedua bahan tersebut dilakukan untuk mengetahui sifat struktur, morfologi dan kelistrikanannya dengan perbandingan massa CNT/MnO₂ sebesar 0, 25, 50 dan 75%. Pola struktur kristal dan morfologi dari material serbuk nanokomposit CNT/MnO₂ dikarakterisasi dengan *X-ray diffraction* (XRD), *scanning electron microscope* (SEM) dan *transmission electron microscope* (TEM), sedangkan pola ikatannya dikarakterisasi dengan FTIR. Serbuk nanokomposit CNT/MnO₂ ini selanjutnya dibuat pellet berbentuk silinder berukuran diameter 1 cm dan ketebalan 2 mm dengan variasi penambahan pengikat *polyvinylidene difluoride* (PVDF) sebesar 10, 20 dan 30% dari campuran CNT/MnO₂. Pellet dari material CNT/MnO₂ ini selanjutnya dipanaskan pada temperatur 70 °C selama 1 jam. Hasil pengukuran resistansinya menunjukkan bahwa material CNT/MnO₂ dengan perbandingan massa CNT/MnO₂ sebesar 75% dan penambahan pengikat PVDF sebesar 20% menunjukkan nilai resistansi yang paling rendah. Selanjutnya prototip superkapasitor CNT/MnO₂ dengan menggunakan PVDF sebesar 20% diukur dengan metode *electrochemical impedance spectroscopy* menghasilkan nilai kapasitansi spesifik sebesar 7,86 F/gr.

ABSTRACT

Nanocomposite materials CNT/MnO₂ have been fabricated as candidate of supercapacitor electrode material with a redox reaction between CNT and KMnO₄. Variations in the composition of the two materials were carried out to determine the structure, morphology and electrical properties of CNT/MnO₂ with mass ratio of 0, 25, 50 and 75 %. Pattern of the crystal structure and morphology of the CNT/MnO₂ nanocomposite powder were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM), while the bond pattern was characterized by FTIR. CNT/MnO₂ nanocomposite powder was managed to make cylindrical pellets with diameter of 1 cm and thickness of 2 mm with variations addition of binder polyvinylidene difluoride (PVDF) of 10, 20 and 30%. Pellets of the material were then heated at a temperature of 70 °C for 1 hour. Resistance measurement results showed that the ratio of the mass of material CNT/MnO₂ by 75% and additions by 20% PVDF binder showed the lowest resistance value. Furthermore, CNT/MnO₂ supercapacitor prototype using PVDF of 20% measured with electrochemical impedance spectroscopy method showed specific capacitance of 7.86 F/gr.

© 2014 Jurusan Fisika FMIPA UNNES Semarang

Keywords: supercapacitors; nanocomposite; CNT/MnO₂; resistance, electrochemical impedance spectroscopy

*Alamat Korespondensi:
Jl. Prof. Sudarto, SH., Tembalang Semarang
E-mail: acrom@gmail.com

PENDAHULUAN

Superkapasitor merupakan perangkat divais penyimpan energi yang sering digunakan untuk aplikasi yang melibatkan kebutuhan daya besar. Perkembangan divais superkapasitor telah menunjukkan kemajuan yang cepat berkaitan dengan pemanfaatannya. Superkapasitor dengan model *electrochemical double layer* (ECDL) telah dikembangkan untuk menyediakan sumber listrik pada berbagai aplikasi termasuk teknologi transportasi listrik (misalnya, kendaraan listrik hibrid (HEVs) dan plug-in HEVs), listrik untuk industri (misalnya cadangan daya dan grid stabilitas sistem), elektronik (misalnya laptop, ponsel, dan kamera video), elektronik medik (misalnya defibrillator portabel, unit pemberian obat, dan stimulator saraf), dan perangkat militer/pertahanan (misalnya perangkat komunikasi, kendaraan udara tak berawak, probe pesawat ruang angkasa, dan sistem rudal) (Miller & Burke, 2008; Miller & Simon, 2008).

Superkapasitor dapat menyimpan lebih banyak tenaga per unit massa atau volume dari pada kapasitor konvensional. Hal ini dikarenakan: 1) pemisahan muatan terjadi pada jarak yang sangat kecil pada EDLC yang terjadi pada perbatasan elektroda dan elektrolit; 2) jumlah muatan yang dapat tersimpan dapat ditingkatkan dengan luas permukaan yang besar (terjadi karena jumlah pori yang besar dalam material elektroda dengan luas permukaan yang besar). Mekanisme penyimpanan tenaga akan berlangsung secara cepat karena melibatkan perpindahan ion dari dan keluar permukaan elektroda (Conway, 1999).

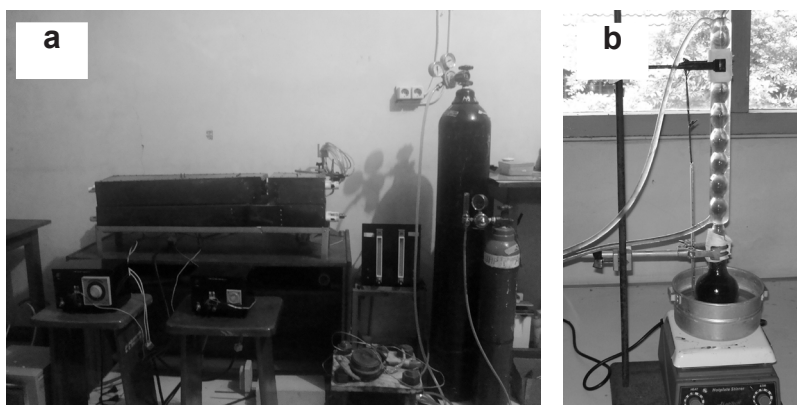
Superkapasitor dapat menggantikan baterai berkaitan dengan sifatnya yang mampu bertahan lama meskipun diisi ulang berkali-kali serta mempunyai kemampuan mengisi ulang dengan cepat. Kebutuhan waktu yang singkat dalam pengisian ulang ini menyebabkan superkapasitor mempunyai potensi yang besar dibandingkan baterai. Hal ini disebabkan karena baterai harus mengubah energi listrik menjadi bentuk kimia agar energi ini dapat tersimpan (Lu, W. & Hartman, R., 2011). Kebutuhan penyimpan energi yang praktis, murah, ringan, aman dan tahan lama menyebabkan kebutuhan superkapasitor menjadi meningkat, sehingga perlu ditingkatkan siklus energinya maupun kemampuan rapat energinya.

Baterai mempunyai siklus hidup yang pendek dan rapat daya yang rendah (yaitu $<0,1$ kW/kg). Rapat energi tinggi dalam bate-

rai memungkinkan untuk penyimpanan energi selama periode waktu lebih lama, tetapi dalam pemakaian akan cepat habis. Sehingga hal ini sangat tidak menguntungkan untuk aplikasi di kendaraan berbahan bakar listrik. Rapat energi untuk baterai kering *nonrechargeable* misalnya berkisar 90–455 Wh/kg. Sedangkan baterai Ni-Cd *rechargeable* dapat mencapai 1.000 siklus dalam seumur hidup, dengan rapat energi sekitar 225 Wh/kg. Kapasitor konvensional memiliki rapat daya lebih tinggi daripada baterai, mulai dari $1,0 \times 10^2$ sampai $2,7 \times 10^{10}$ kW/kg. Kapasitor konvensional juga mempunyai siklus hidup lebih dari 10.000 siklus. Namun, rapat energi yang kecil (yaitu $<0,05$ Wh/kg) dari kapasitor adalah kelemahan signifikan bagi banyak aplikasi yang memerlukan sejumlah besar energi penyimpanan (Emmenegger, et.al., 2003).

Divais superkapasitor terdiri dari bagian elektroda, separator, elektrolit dan pengumpul muatan (*current collector*). Unjuk kerja divais yang ditunjukkan oleh rapat daya maupun rapat energi yang besar bergantung pada sifat-sifat elektroda dan elektrolitnya. Pemanfaatan karbon sebagai material elektroda pada sistem EDLC telah dikembangkan, antara lain memanfaatkan material karbon aktif, grafit, karbon aerogel maupun *carbon nanotubes* (CNT). (Pandolfo, A.G. & Hollenkamp, A.F., 2006). Salah satu material yang memberikan unjuk kerja yang tinggi untuk divais superkapasitor adalah material *carbon nanotubes* (CNT). Material CNT mempunyai sifat konduktivitas listrik tinggi, luas permukaan dan porositas besar, mempunyai aksesibilitas yang tinggi dengan elektrolit dan stabil jika ingin dikembangkan untuk superkapasitor berkinerja tinggi. Namun demikian optimasi terhadap kemampuan rapat daya dan rapat energi serta dimensinya masih memberikan tantangan penelitian tersendiri. Perkembangan penelitian skala laboratorium ke produk komersial sangat menjanjikan dengan menggunakan struktur ECDL (*electrochemical double layer*). Superkapasitor dengan material CNT berpotensi dapat menyimpan rapat energi yang lebih tinggi dibandingkan kapasitor konvensional dengan jumlah yang setara dengan daya yang dikirim.

Ada dua jenis elektrokimia kapasitor yakni kapasitor lapisan ganda listrik (EDLC) dengan menggunakan elektroda karbon dan *pseudocapacitors* yang menggunakan *metaloxide* atau dengan menambahkan polimer elektroda (Boukhalifa S. et.al, 2012). Meskipun dengan penambahan polimer menjadi lebih ekonomis, namun penggunaannya cenderung terbatas



Gambar 1. Sistem *spray pyrolysis* (1a) dan sistem *reflux* (1b) masing-masing digunakan untuk memproduksi dan memurnikan material *carbon nanotubes* (CNT)

Tabel 1. Komposisi material CNT/MnO₂

No	Sampel	Komposisi (gram)	
		CNT	KMnO ₄
1	Sampel #1	0	1
2	Sampel #2	0,25	0,75
3	Sampel #3	0,50	0,50
4	Sampel #4	0,75	0,25

karena *cycling usability*-nya rendah. Kekurangan ini mampu ditekan jika menggabungkan oksida logam transisi dengan CNT yang dapat meningkatkan *cycling usability* sehingga superkapasitor menjadi lebih stabil serta menghasilkan sifat kapasitansi yang lebih baik (Burke, A., 2000). Oksida logam transisi seperti NiO, MnO₂, TiO₂, MoO₃, SnO₂ mulai banyak digunakan sebagai pengganti karena logam-logam transisi tersebut dalam bentuk konduktor atau semikonduktor menunjukkan sifat-sifat *redox aktif* yang menghasilkan *pseudocapacitance* (Lee, et.al, 2010).

Pada makalah ini dilaporkan hasil penelitian berkaitan dengan sintesis material CNT/MnO₂ dan karakterisasi sifat-sifat struktur dan morfologinya menggunakan *X-ray diffraction* (XRD), *scanning electron microscope* (SEM), *transmission electron microscope* (TEM), karakterisasi sifat ikatan menggunakan *fourier transform infra red* (FTIR) serta sifat kelistrikan.

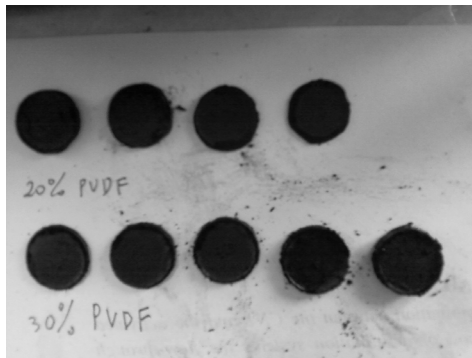
METODE

Material CNT disintesis dengan metode *spray pyrolysis* pada temperatur 900 °C dengan sistem seperti yang ditunjukkan pada Gambar

1. Pemurnian material CNT dilakukan dengan metode reflux menggunakan larutan HNO₃

Selanjutnya sintesis material CNT/MnO₂ dilakukan dengan mencampur komposisi massa KMnO₄ (sesuai Tabel 1) dengan 10 ml aqua DM dan selanjutnya distir sampai larut. Hasil larutan ini kemudian ditambah 10 ml etanol dengan proses iterasi. Pada bagian lain dilakukan pencampuran komposisi massa CNT (sesuai Tabel 1) dengan 10 ml aqua DM dan *sodium dedocyl sulfanat* (SDS) sebanyak 0,0125 gram. Campuran ini kemudian di-ultrasonifikasi selama 15 menit. Proses selanjutnya hasil sol KMnO₄ dan sol CNT dicampur dan distir selama 24 jam. Hasil sintesis ini selanjutnya disaring dengan kertas saring. Pengeringan serbuk dilakukan dengan menggunakan furnace selama tiga jam dengan temperatur 450°C. Sintesis material CNT/MnO₂ pada penelitian ini dilakukan dengan variasi komposisi antara CNT dan KMnO₄ seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tahapan selanjutnya adalah membuat pellet material CNT/MnO₂ dengan melakukan pengepresan material CNT/MnO₂ ditambah komposisi *polyvinylidene difluoride* (PVDF) sebagai pengikat sebesar 10, 20 dan 30%. Gambar 2 menunjukkan hasil pellet material CNT/MnO₂ dengan komposisi PVDF berdiameter 1 cm.



Gambar 2. Pellet material CNT/MnO₂ dengan komposisi PVDF sebesar 20 dan 30%

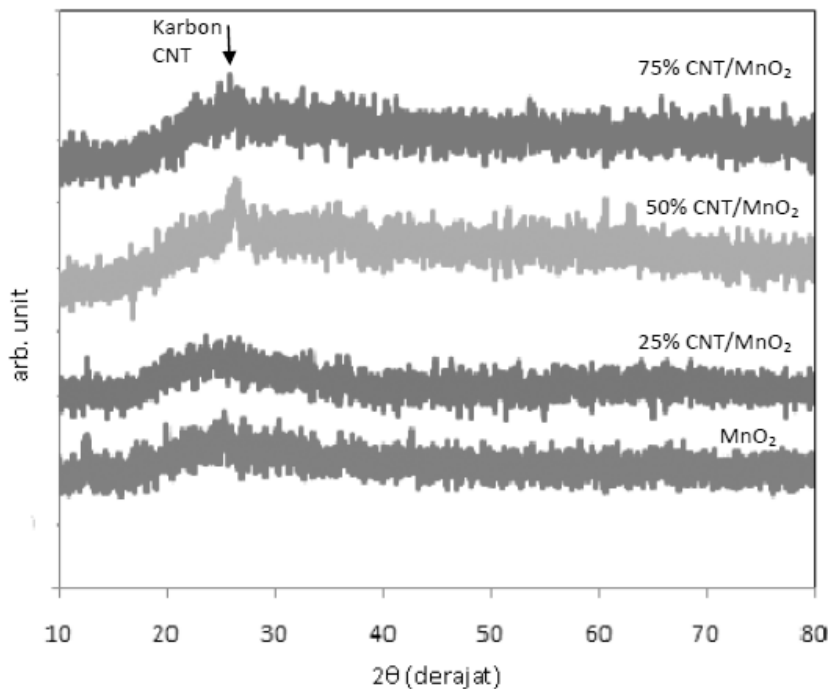
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada Gambar 3 menunjukkan pola struktur XRD dari material CNT/MnO₂. Secara keseluruhan terlihat bahwa pola yang muncul menunjukkan struktur amorf pada material MnO₂, sedangkan puncak difraksi muncul pada 26,37° yang menunjukkan puncak difraksi karbon dari material CNT khususnya pada komposisi 50% CNT/MnO₂.

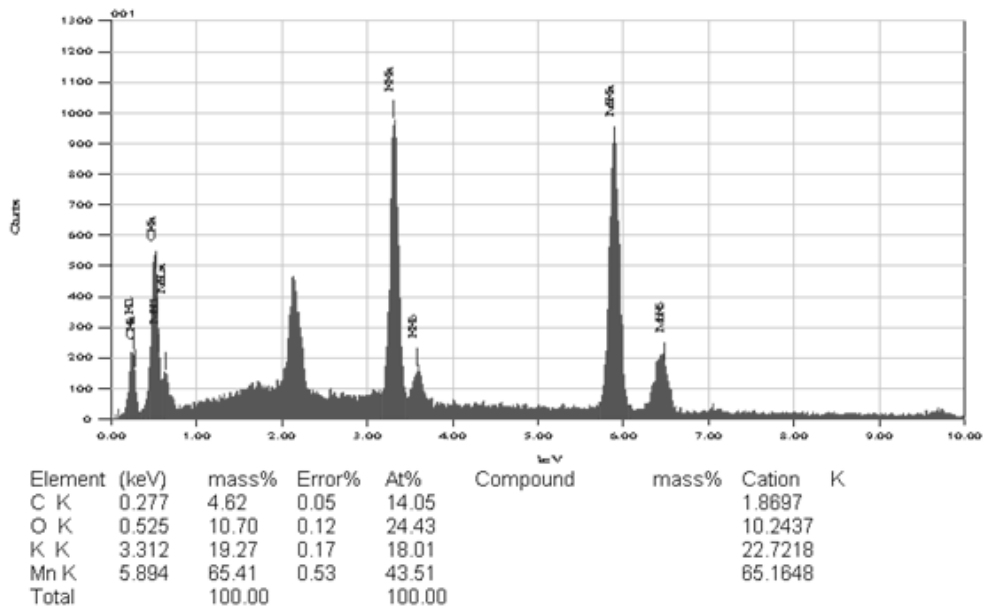
Pada Gambar 4, 5 dan 6 menunjukkan hasil karakterisasi EDX dari material CNT/MnO₂. Terlihat bahwa semakin naik konsentrasi CNT yang diberikan maka elemen atom kar-

bon (C) semakin naik dan sebaliknya elemen atom mangan (Mn) semakin menurun. Hal ini menunjukkan stoikiometri sintesis yang dilakukan berjalan dengan baik.

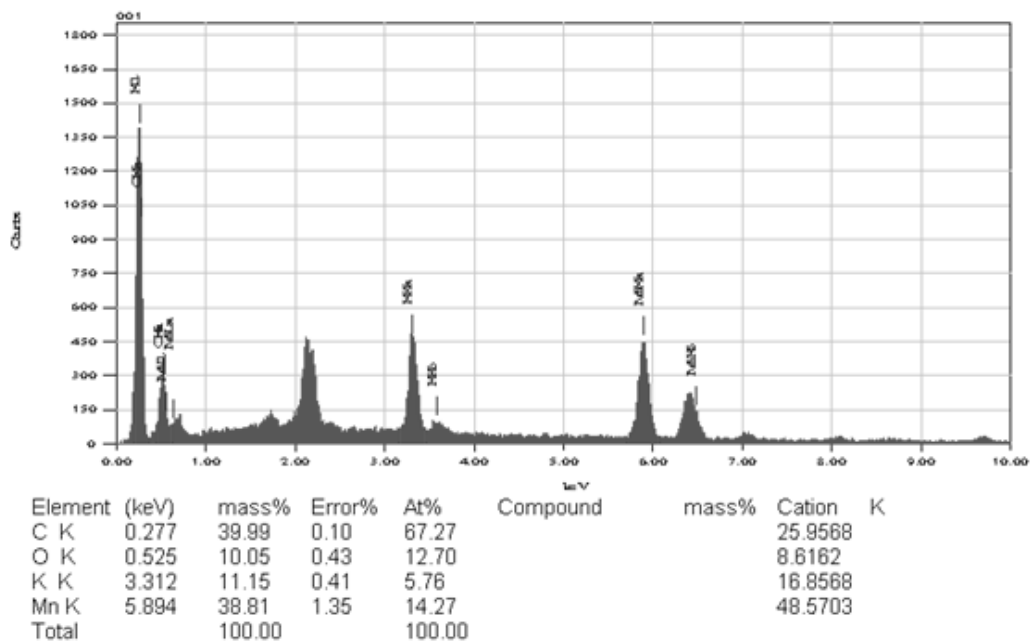
Gambar 7 menunjukkan citra SEM dari material CNT/MnO₂ masing-masing dengan komposisi 0% CNT/MnO₂ atau tanpa CNT (Gambar 7a), 25% CNT/MnO₂ (Gambar 7b), 50% CNT/MnO₂ (Gambar 7c) dan 75% CNT/MnO₂ (Gambar 7d) dengan perbesaran 20.000 dan 40.000 kali. Terlihat bahwa untuk material paduan CNT dan MnO₂ menunjukkan morfologi yang terdiri dari tabung dan partikel berukuran nanometer yang masing-masing berasal dari CNT dan MnO₂. Komposisi yang efektif perpaduan antara material CNT dan MnO₂ adalah pada komposisi 50 dan 75% dimana secara morfologi muncul dua citra morfologi tabung dan partikel nano yang masing-masing berasal dari material CNT dan MnO₂. Pada morfologi partikel nano yang berasal dari partikel MnO₂ terlihat bahwa partikel tersebut menempel pada permukaan tabung CNT seperti yang telah dihasilkan dari penelitian Zhang, J. dkk. (Zhang, et. al, 2014). Hal ini diperjelas dengan hasil citra TEM yang ditunjukkan pada Gambar 8. Reaksi Mn²⁺ yang teroksidasi oleh KMnO₄ akan membentuk partikel MnO₂ di sepanjang rantai surfaktan SDS yang menempel di dinding tabung CNT (Min-min, et.al, 2011).



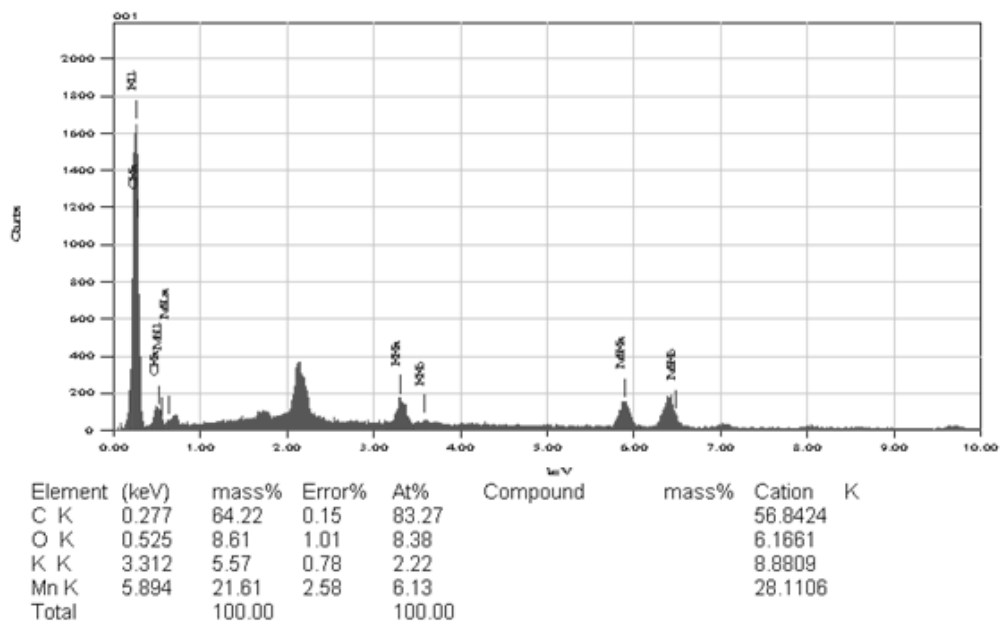
Gambar 3. Pola struktur XRD dari material MnO₂ dan material paduan CNT/MnO₂.



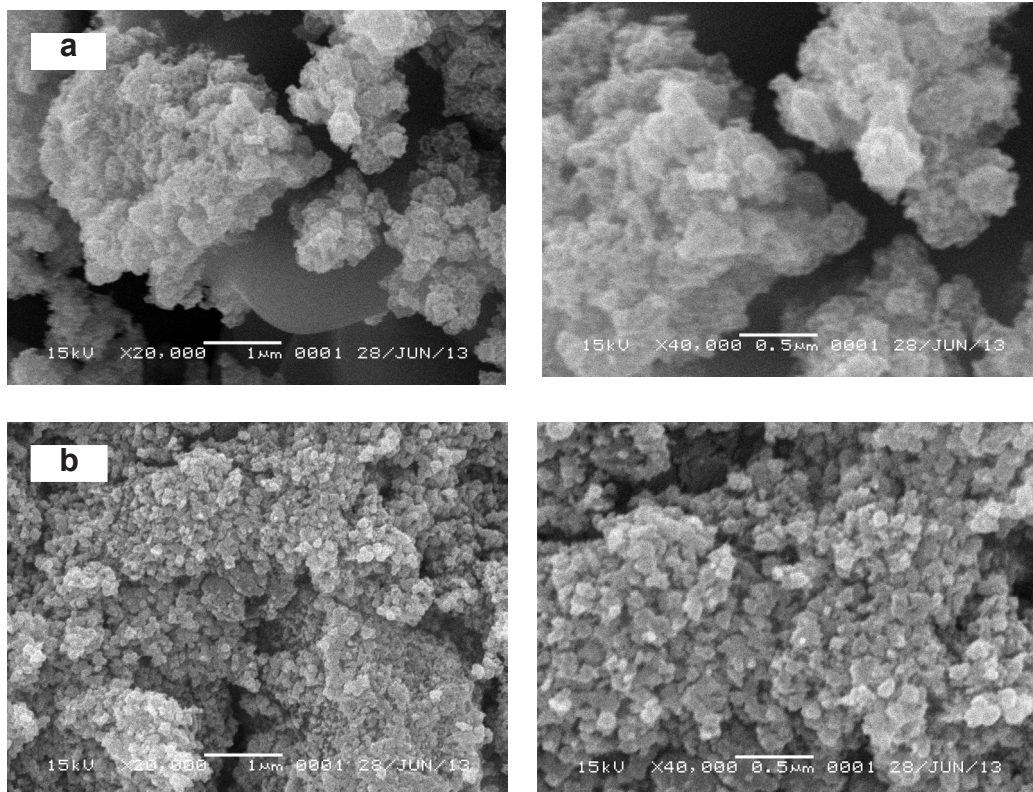
Gambar 4. Hasil karakterisasi EDX material CNT/MnO₂ dengan komposisi 25% CNT/MnO₂

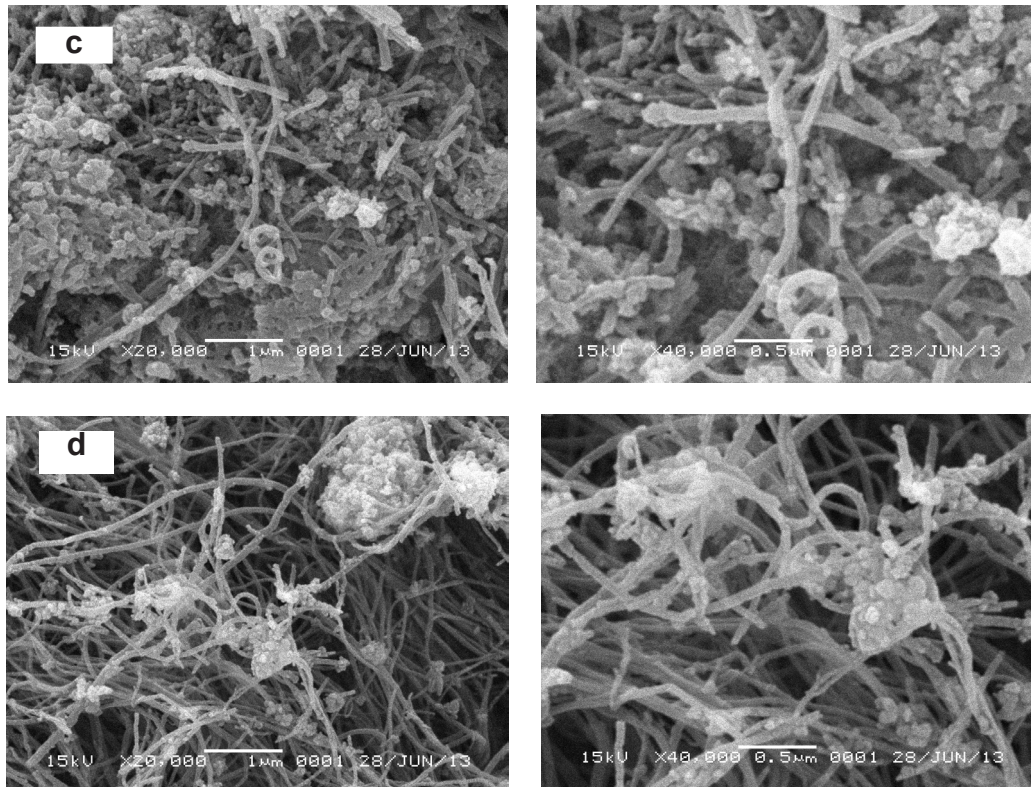


Gambar 5. Hasil karakterisasi EDX material CNT/MnO₂ dengan komposisi 50% CNT/MnO₂

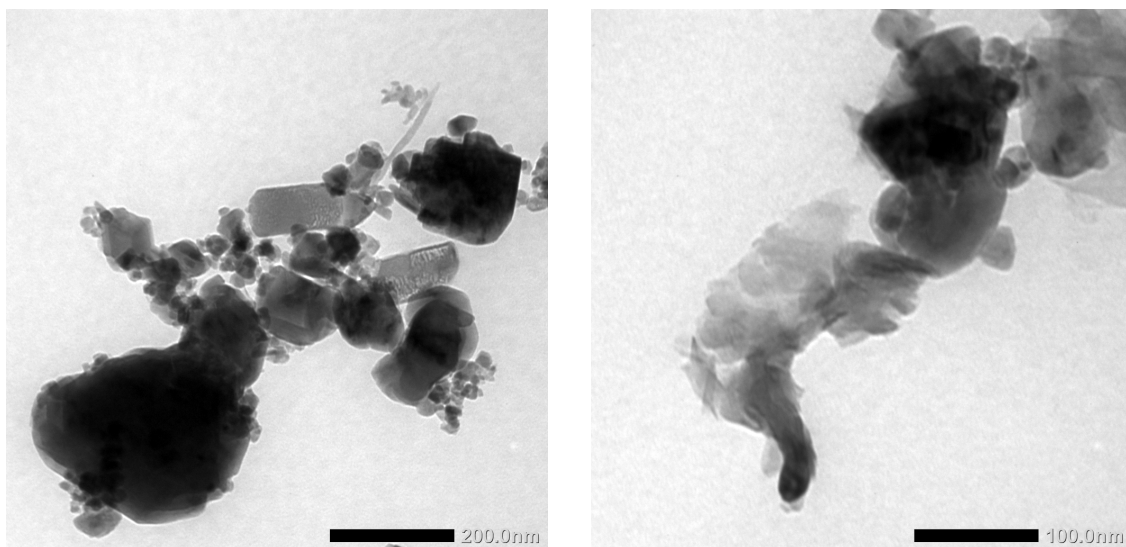


Gambar 6. Hasil karakterisasi EDX material CNT/MnO₂ dengan komposisi 75% CNT/MnO₂





Gambar 7. Citra SEM dari material CNT/MnO₂ masing-masing dengan komposisi CNT/MnO₂ sebesar a) 0%, b) 25%, c) 50% dan d) 75%.



Gambar 8. Citra TEM material CNT/MnO₂.

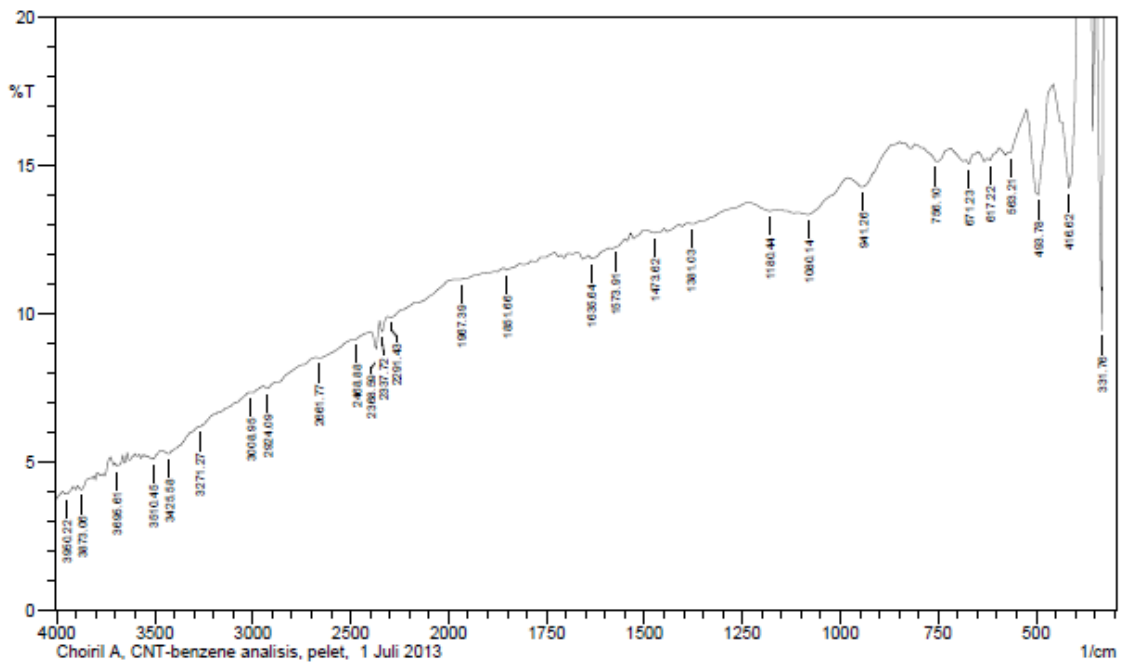
Gambar 8 menunjukkan citra TEM material CNT/MnO₂. Terlihat bahwa partikel tabung nano material MnO₂ menempel pada tabung nano material CNT. Ukuran partikel material MnO₂ tidak homogen dan hal ini berkorelasi dengan hasil karakterisasi struktur melalui XRD berupa material amorf.

Serapan panjang gelombang spesifik senyawa mangan oksida (MnO₂) dapat diamati pada daerah sekitar 922 cm⁻¹, disamping itu vibrasi senyawa Mn-O juga dapat diamati pada daerah 829 cm⁻¹ dan 520 cm⁻¹ (Richard, A. N. & Ronald, O. K., 1996). Pada Gambar 9 dan 10 masing-masing menunjukkan spektrum IR

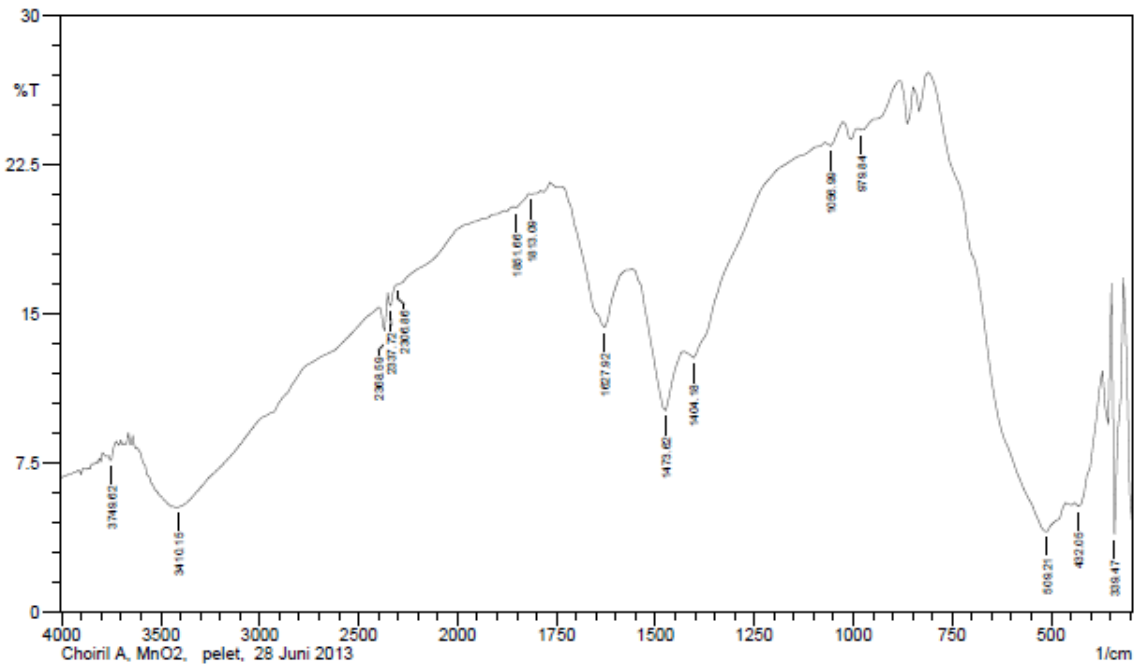
untuk CNT dan MnO₂. Pada spektrum IR untuk MnO₂ menghasilkan serapan pada panjang gelombang 979,84 cm⁻¹ dan 509,21 cm⁻¹ yang dimungkinkan merupakan vibrasi ikatan Mn-O pada senyawa mangan oksida (Min-min, et.al, 2011). Pada spektrum IR untuk 25% CNT/MnO₂ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 11, terlihat serapan pada panjang gelombang 979,84 cm⁻¹ dan 509,21 cm⁻¹ diduga merupakan serapan vibrasi ikatan senyawa Mn-O, sedangkan daerah 833,25 cm⁻¹ merupakan vibrasi ikatan Mn-O dari mangan dioksida. Selanjutnya pada spektrum IR untuk 50% CNT/MnO₂ (Gambar 12), vibrasi ikatan Mn-O dari mangan dioksida tidak tampak dan terjadi pergeseran panjang gelombang vibrasi ikatan senyawa Mn-O menjadi 948,98 cm⁻¹ dan 501,49 cm⁻¹. Spektrum IR untuk 75% CNT/MnO₂ pada gambar 13 menunjukkan adanya vibrasi ikatan senyawa Mn-O pada panjang gelombang 925,83 cm⁻¹ dan 516,92 cm⁻¹, namun seperti pada spektrum IR untuk 50% CNT/MnO₂, vibrasi ikatan Mn-O dari mangan dioksida tidak nampak. Secara keseluruhan jika dilihat spektrum IR untuk CNT (Gambar 9), maka tidak ditemukan serapan pada panjang gelombang spesifik untuk ikatan Mn-O. Sedangkan seperti telah diuraikan di atas terlihat jelas adanya serapan panjang gelombang spesifik untuk vibrasi ikatan Mn-O pada paduan CNT/MnO₂. Hal ini membuktikan bahwa komposit CNT/MnO₂ diduga kuat telah terbentuk.

Gambar 14 menunjukkan grafik pengukuran resistansi material CNT/MnO₂ berbentuk pellet dengan variasi komposisi PVDF sebesar 10, 20 dan 30% pada perlakuan pemanasan 70 °C selama 1 jam. Temperatur 70 °C dipilih untuk perlakuan tersebut dikarenakan pada temperatur tersebut material pengikat PVDF sudah meleleh sehingga akan mengikat material CNT/MnO₂. Terlihat bahwa secara keseluruhan ada kecenderungan semakin dinaikkan komposisi material CNT maka semakin turun nilai resistansinya. Hal ini disebabkan oleh sifat konduktif dari material CNT (Min-min, et.al, 2011). Pada komposisi PVDF sebesar 20% terlihat mempunyai kecenderungan nilai resistansi yang lebih rendah dibandingkan komposisi lainnya. Pada komposisi PVDF 10% belum mampu mengikat secara homogen material CNT/MnO₂. Sedangkan pada komposisi PVDF 30% kemungkinan karena pengikat yang terlalu banyak menyebabkan peran material CNT dalam menghantarkan muatan menjadi berkurang.

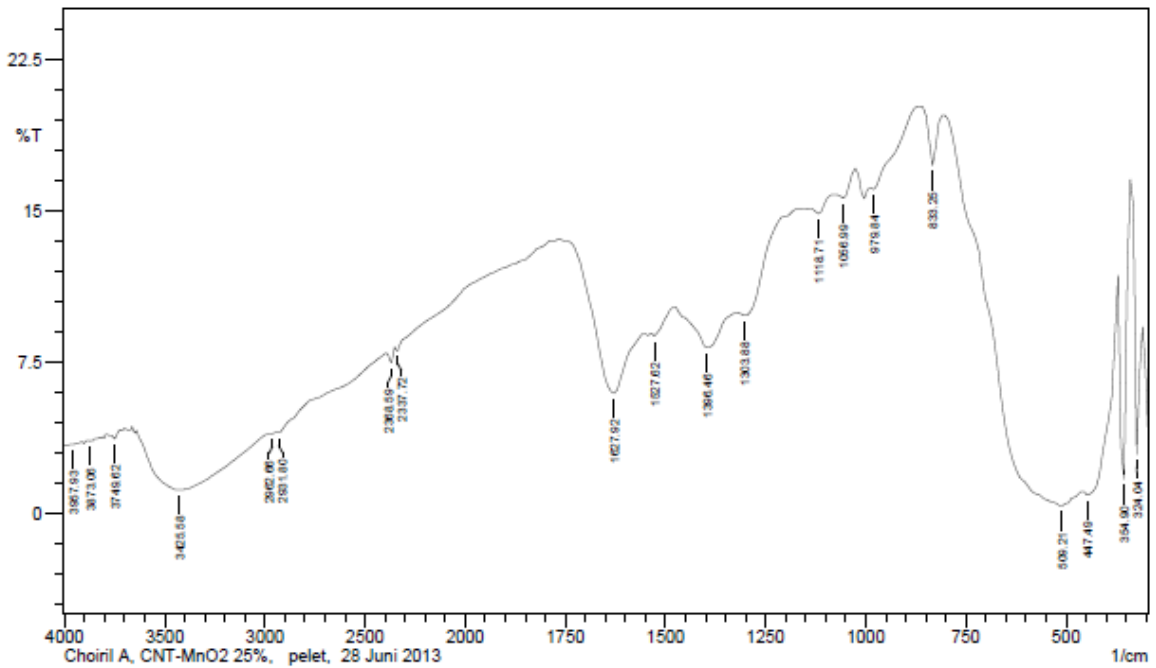
Di samping itu pada pellet dengan komposisi PVDF 10% masih terlalu rapuh oleh banyaknya retakan yang terjadi pada permukaan pellet. Retakan terjadi dikarenakan belum meratanya pengikat PVDF. Oleh karena itu komposisi yang paling optimum dari material pengikat PVDF adalah sebesar 20% dari material CNT/MnO₂.



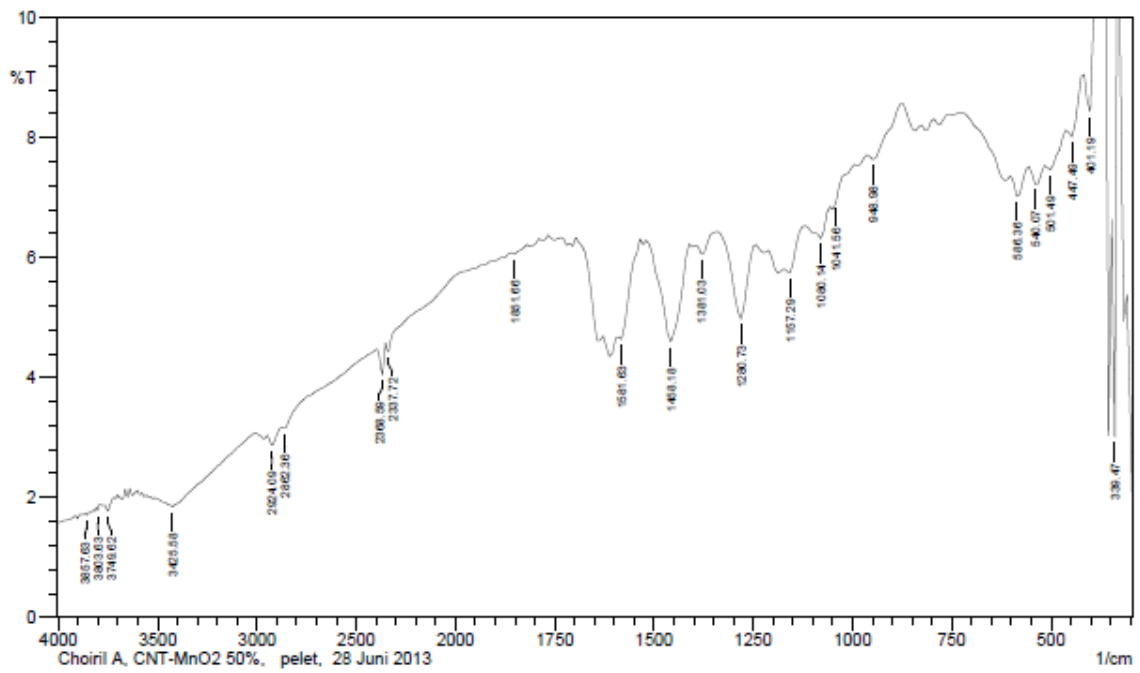
Gambar 9. Spektrum IR pada material CNT



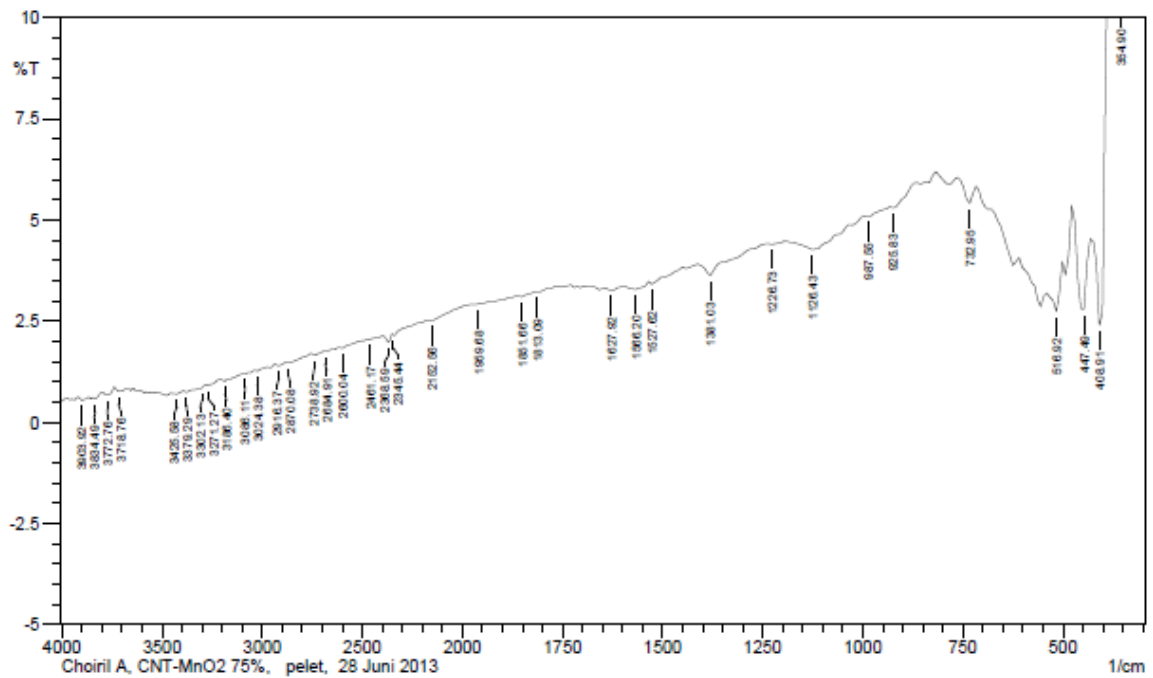
Gambar 10. Spektrum IR pada material MnO₂



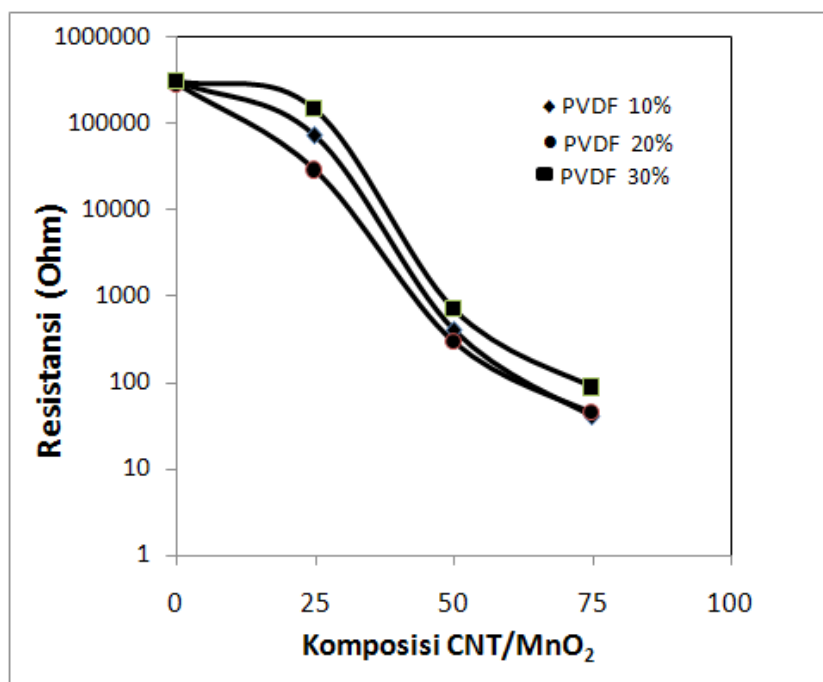
Gambar 11. Spektrum IR pada material 25% CNT/MnO₂



Gambar 12. Spektrum IR pada material 50% CNT/MnO₂



Gambar 13. Spektrum IR pada material 75% CNT/MnO₂



Gambar 14. Nilai resistansi material CNT/MnO₂ berbentuk pellet

Selanjutnya berdasarkan parameter yang optimum yaitu komposisi material 75% CNT/MnO₂ dan 20% PVDF dibuat prototip superkapasitor lapisan ganda dengan pengumpul arus *Stainless Steel foil* dan separator *Celgard*. Larutan elektrolit dibuat dengan mencampurkan PVA dan Na₂SO₄ 1M pada perbandingan 1:9. Hasil karakterisasi menggunakan metode *electrochemical impedance spectroscopy* yang dilakukan pada pengukuran dengan jangkauan frekuensi 0,1 Hz -100 KHz menunjukkan nilai kapasitansi spesifik sebesar 7,86 F/gr.

PENUTUP

Berdasarkan hasil penelitian berkaitan dengan sintesis material CNT/MnO₂ maka dapat disimpulkan bahwa pengujian struktur dari paduan material CNT/MnO₂ menunjukkan pola amorf pada MnO₂, sedangkan struktur karbon dari CNT teramati pada 26,37° dengan komposisi CNT/MnO₂ sebesar 50%. Morfologi material CNT/MnO₂ menunjukkan perbandingan antara tabung nano dari CNT dan partikel nano dari MnO₂ terlihat jelas berkaitan dengan perubahan komposisinya. Hal ini juga didukung oleh nilai EDX yang menunjukkan komposisi dengan stoikiometri yang baik. Citra TEM menunjukkan morfologi yang lebih jelas dengan ukuran partikel MnO₂ yang menempel pada dinding tabung nano CNT tidak homogen.

Hasil analisis FTIR juga menunjukkan bahwa pada spektrum IR untuk CNT tidak ditemukan serapan pada panjang gelombang spesifik untuk ikatan Mn-O, serapan panjang gelombang spesifik untuk vibrasi ikatan Mn-O terlihat jelas pada paduan CNT/MnO₂. Hal ini membuktikan bahwa komposit CNT/MnO₂ diduga kuat telah terbentuk. Pengukuran sifat kelistrikan dari pellet material CNT/MnO₂ menunjukkan nilai resistansi paling rendah adalah dengan komposisi pengikat PVDF sebesar 20% terhadap material CNT/MnO₂. Sedangkan besarnya kapasitansi spesifik menggunakan model prototip superkapasitor lapisan ganda adalah 7,86 F/gr.

DAFTAR PUSTAKA

- Boukhalfa, S., Evanoff, K., Yushin, G. 2012. Atomic layer deposition of vanadium oxide on carbon nanotubes for high-power supercapacitor electrodes. *Energy and Environmental Science* 5, 6872.
- Burke, A. 2000. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources* 91, 37-50.
- Conway. 1999. *Electrochemical Supercapacitors-Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer, New York.
- Emmenegger, Ch., Mauron, Ph., Sudan, P., Wenger, P., Hermann, V., Gallay, R., Zuttel, A. 2003. Investigation of Electrochemical Double-layer (ECDL) Capacitors Electrodes Based on Carbon Nanotubes and Activated Carbon

- Materials. *J. Power Sources* 124, 321-329.
- Lee, S.W., Kim, J., Chen, S., Hammond, P.T, Horn, Y.S. 2010. Carbon nanotube /manganese oxide ultrathin film electrodes for electrochemical capacitors. *ACS Nano* 4, 3889.
- Lu, W., Hartman, R. 2011. Nanocomposite electrodes for high-performance supercapacitors. *Journal of Physical Chemistry Letters* 43, 655.
- Miller, J.R., Burke, A.F. 2008. Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications. *Electrochem. Soc. Interf.* 17 (1), 53–57.
- Miller, J.R., Simon, P. 2008. Electrochemical capacitors for energy management. *Science*, 321 (5889), 651–652.
- Min-min, Z., Deng-jun, Al., Kai-yu, Liu. 2011. Template synthesis of MnO₂/CNT nanocomposite and its application in rechargeable lithium batteries. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 21, 2010-2014.
- Pandolfo, A.G., Hollenkamp, A.F. 2006. *J Power Sources* 157, 11-27.
- Richard, A.N., Ronald, O.K. 1996. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds: (3800-4500 cm⁻¹)*, Academic Press.
- Zhang, J., Zang, J., Huang, J., Wang, Y., Xin, G. 2014. Synthesis of an architectural electrode based on manganeseoxide and carbon nanotubesfor flexible supercapacitors. *Materials Letters* 126, 24–27