

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG VẬT LIỆU THAN HOẠT TÍNH TỪ VỎ TRẤU LÀM ĐIỆN CỰC TRONG SIÊU TỤ ĐIỆN

ThS NGUYỄN TUẤN DŨNG, PGS.TS KIM TAIK NAM

Đại học PajChai, Hàn Quốc

Than hoạt tính được tổng hợp từ vỏ trấu bằng phương pháp hoạt hóa sử dụng các chất hoạt tính như KOH, NaOH, hỗn hợp (NaOH + Na₂CO₃) hoặc (KOH + K₂CO₃). Với diện tích bề mặt riêng khoảng 2.000 m²/g và độ xốp cao, than hoạt tính có thể hấp thụ lượng lớn ion đã được áp dụng làm điện cực trong siêu tụ điện hoặc tụ điện lớp kép (EDLC). Các điện cực được chế tạo bằng than hoạt tính pha trộn với bột than dẫn super-P và chất gắn kết polyvinylidene difluoride (PVDF) theo tỷ lệ khối lượng 83:10:7. Điện cực than trên thanh Nickel xốp được ngâm trong dung dịch điện phân KOH. Điện dung riêng của điện cực phụ thuộc vào cấu trúc xốp của than, theo đó giá trị điện dung riêng lớn nhất là 179 F/g, tương ứng với vật liệu than có diện tích bề mặt riêng lớn nhất. Thí nghiệm được tiến hành với thời gian hoạt tính và sử dụng chất hoạt tính khác nhau để so sánh và xác định các thông số tối ưu thích hợp cho quá trình tổng hợp than hoạt tính với diện tích bề mặt riêng cao.

Từ khóa: siêu tụ điện, EDLC, than hoạt tính, điện dung riêng, vỏ trấu.

STUDY ON APPLYING ACTIVATED CARBON MATERIALS FROM RICE HUSK AS ELECTRODES IN SUPERCAPACITOR

Summary

Activated carbon (AC) has been synthesized from rice husk by chemical activation method using KOH, NaOH, mixture of (NaOH + Na₂CO₃) and mixture of (KOH + K₂CO₃) as the chemical activating agents. The activated carbon with specific surface area of about 2000 m²/g and high porosity which allows the absorption of a large number of ions has been applied as electrodes in supercapacitors or electric double layer capacitors (EDLCs). The electrodes are fabricated by blending rice husk activated carbons with super-P and polyvinylidene difluoride (PVDF) under the weight ratio of 83:10:7. The AC electrodes and Nickel foams are immersed into Potassium hydroxide (KOH) solution as the electrolyte. The specific capacitance strongly depends on the pore structure of coal; thus, the highest specific capacitance has been 179 F/g corresponding to AC with the largest specific surface area. Additionally, different activation durations and chemical activating agents has been used to compare and determine the optimal parameters for synthesis of activated carbon with high surface area.

Keywords: supercapacitor, EDLC, activated carbons, specific capacitance, rice husk.

Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, việc tích trữ năng lượng ngày càng trở nên quan trọng và thu hút sự quan tâm ngày càng lớn của các nhà khoa học. Một linh kiện điện tử trong thiết bị lưu trữ năng lượng với nhiều ứng dụng triển vọng - siêu tụ điện (supercapacitor) đã được tập trung nghiên cứu chế tạo với mật độ tích lũy năng lượng, điện dung riêng và tuổi thọ cao. Hiện nay, trong siêu tụ điện, các nhà nghiên cứu đã chế tạo ra loại tụ điện có lớp điện tích kép được gọi là tụ điện lớp kép (Electric double-layer capacitor - EDLC), tụ điện này khác với tụ điện thông thường vì có điện dung C

rất lớn, tốc độ phóng nạp điện rất nhanh [1]. Điện dung là đại lượng đặc trưng cho khả năng tích lũy năng lượng điện trường của tụ điện. Do bản cực trong tụ điện lớp kép thường được cấu tạo bởi lớp than hoạt tính có cấu trúc với nhiều lỗ rỗng nhỏ, nên diện tích bề mặt cao hơn nhiều so với bản cực trong tụ truyền thống. Đó là một trong những lý do điện cực trong EDLC có điện dung riêng rất cao so với điện cực trong tụ điện thông thường. Quá trình nạp điện trong EDLC, mặt phân cách giữa điện cực và dung dịch điện phân là nơi có thể tiếp cận ion rất nhanh trong dung dịch [2]. Thời gian gần đây, EDLC đã và đang được ứng dụng làm nguồn điện cho phương tiện giao thông, thiết bị điện tử, nguồn lưu trữ năng lượng pin mặt trời... [3, 4]. Hiện nay, than hoạt tính đã trở thành vật liệu làm điện cực phổ biến cho EDLC vì cấu trúc xốp, nơi tích trữ và cung cấp ion điện phân tạo ra đặc tính chu kỳ nạp phóng bền và tính chất điện hóa ổn định [5].

Than hoạt tính là vật liệu carbon được tổng hợp từ những chất tự nhiên giá thành rẻ như vỏ dừa, gỗ... [6, 7, 8, 9]. Trong nghiên cứu này, than hoạt tính được chuẩn bị từ vỏ trấu theo phương pháp hoạt hóa sử dụng KOH, NaOH, hỗn hợp (NaOH + Na_2CO_3) và hỗn hợp (KOH + K_2CO_3) như các tác nhân hoạt tính. Mục đích chính của nghiên cứu là tổng hợp được các mẫu than hoạt tính có diện tích bề mặt riêng cao, ở điều kiện tổng hợp khác nhau và nghiên cứu khả năng ứng dụng của than hoạt tính làm điện cực cho EDLC. Các mẫu than hoạt tính được nghiên cứu xác định cấu trúc xốp, sự phân bố lỗ xốp và tính chất điện hóa, những yếu tố ảnh hưởng đến đặc tính điện hóa của tụ điện. Đặc tính điện hóa của điện cực được nghiên cứu qua phép đo động lực điện áp điện hóa CV, kiểm tra chu trình nạp điện - phóng điện (charge-discharge cycling) và phương pháp phổ tổng trở điện hóa EIS (electrochemical impedance spectroscopy).

Vật liệu, phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm

Quá trình tổng hợp than hoạt tính

Vỏ trấu sử dụng trong thí nghiệm được cung cấp bởi Nhà máy công nghiệp Hyunduk tại Hàn Quốc. Vỏ trấu ban đầu được rửa sạch bằng nước khử ion trong máy rửa siêu âm và được sấy khô trong lò ở nhiệt độ 60°C trong 24 giờ. Bước tiếp theo, nghiền vỏ trấu trong máy nghiền ly tâm với tốc độ 700 vòng/phút, trong 30 phút. Mẫu nghiền sau đó được lọc qua hệ thống sàng lọc với lỗ trống có đường kính là $425\ \mu\text{m}$; vỏ trấu được carbon hóa ở nhiệt

độ 700°C trong 2 giờ trong lò với sự có mặt của khí nitrogen; thực hiện hoạt tính hóa mẫu sau khi được carbon hóa bởi chất có khả năng ăn mòn mạnh ở nhiệt độ cao để tạo ra cấu trúc xốp. Theo đó, KOH, NaOH, hỗn hợp (NaOH + 10% Na_2CO_3) và hỗn hợp (KOH + 10% K_2CO_3) được lựa chọn như các chất hoạt tính. Mẫu than carbon hóa được ngâm trong dung dịch hoạt hóa với tỷ lệ khối lượng 2:1 [KOH/mẫu, NaOH/mẫu, (NaOH + 10% Na_2CO_3)/mẫu và (KOH + 10% K_2CO_3)/mẫu]. Dung dịch mẫu được khuấy đều ở nhiệt độ $60-70^\circ\text{C}$ cho đến khi chuyển thành dạng bột nhão thì ngừng và sấy khô ở nhiệt độ 60°C trong 12 giờ. Trong trường hợp khuấy than với hỗn hợp KOH + 10% K_2CO_3 (hoặc NaOH + 10% Na_2CO_3), mẫu được trộn trước với dung dịch KOH (hoặc NaOH) ở 60°C và thêm vào 10% theo khối lượng K_2CO_3 (hoặc 10% Na_2CO_3) sau 5-10 phút.

Mẫu sau đó được hoạt tính hóa trong môi trường khí nitrogen ($400\ \text{cm}^3/\text{phút}$) ở nhiệt độ 900°C trong khoảng 1-3 giờ trong lò ống. Mẫu hoạt tính sau cùng được rửa bằng nước khử ion 3-4 lần và lọc trước khi được sấy khô ở nhiệt độ 80°C trong 1 ngày. Mẫu than hoạt tính được tổng hợp bằng hoạt tính KOH, NaOH, hỗn hợp (KOH + 10% K_2CO_3) và (NaOH + 10% Na_2CO_3) sau đó lần lượt được đánh dấu dán nhãn là ACK, ACN, ACKK và ACNN.

Phương pháp nghiên cứu tính chất than hoạt tính

Đặc tính cấu trúc than hoạt tính được nghiên cứu qua phép đo nhiễu xạ tia X (XRD), bức xạ $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,15406\ \text{nm}$) (D1w, Shimadzu, Japan) với góc 2θ từ 20° đến 80° và tốc độ quét là $2^\circ/\text{phút}$. Bên cạnh đó, diện tích bề mặt riêng, kích cỡ lỗ xốp trung bình và thể tích lỗ rỗng của mẫu được xác định bởi phép đo trên thiết bị phân tích ASAP 2010 của Hãng Micromeritics. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Brunauer-Emmett-Teller (BET) được áp dụng để xác định diện tích bề mặt riêng của than hoạt tính S_{BET} (phương pháp phân tích dựa theo đường hấp phụ đẳng nhiệt N_2 ở nhiệt độ -196°C). Cấp độ hoạt tính và mật độ lỗ rỗng của than hoạt tính được đo bằng phương pháp hấp phụ Iodine từ dung dịch. Giá trị hấp phụ Iodine được định nghĩa là số minigam của Iodine bị hấp phụ trong 1 gam carbon. Từ giá trị hấp phụ Iodine có thể tính toán được thể tích lỗ rỗng trong than hoạt tính. Dung dịch Iodine được chuẩn bị bằng cách hòa trộn Iodine dạng tinh thể trong dung dịch Potassium iodine (KI) và than hoạt tính, sau đó cho vào khuấy đều trong máy rửa siêu âm. Nhỏ từ từ dung dịch thử Sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) vào dung dịch trên cho đến khi bắt đầu có

hiện tượng mất màu thì dừng lại để xác định thể tích hấp phụ. Thực hiện ít nhất 3 lần cho một mẫu. Giá trị hấp phụ Iodine được xác định từ phương pháp KSM 1802 (Korean Granular Activated Carbon Test Method KSM 1802) theo công thức:

$$I = \frac{(10 \times f' - K \times f)}{S \times \frac{10}{50}} \times 12,69 \quad (1)$$

Trong đó I là giá trị hấp phụ Iodine (mg/g), S là khối lượng mẫu than hoạt tính (g), K là thể tích hấp phụ của 0,1M dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, f và f' lần lượt là tỷ trọng của 0,1M dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ và dung dịch hấp phụ.

Chế tạo điện cực

Trộn đều 0,083 g bột than hoạt tính với 0,01 g bột than dẫn super-P. Sau đó sử dụng dung dịch có thành phần gồm 0,007 g chất gắn kết polyvinylidene difluoride (PVDF) và 0,5 ml N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) đổ vào hỗn hợp bột trộn ở trên và khuấy đều trong 24 giờ. Hỗn hợp pha trộn này được phủ trên thanh Nickel xốp có diện tích bề mặt là $(2 \times 2) \text{ cm}^2$ và độ dày 350 μm . Trước khi thực hiện đo đặc kiểm tra, các điện cực được giữ trong buồng chân không ở 120°C trong 12 giờ và được ép nén để tạo ra các điện cực mẫu với độ dày khoảng 280-290 μm .

Phương pháp đo lường điện hóa

Đo lường điện hóa được thực hiện theo phương pháp khảo sát sự biến đổi dòng vào theo thời gian hoặc theo thế điện cực và khảo sát sự phụ thuộc của thế giữa điện cực làm việc và điện cực so sánh phụ trên máy đo Potentiostat-Galvanostat (Model 273A) ở nhiệt độ phòng, sử dụng 6M KOH là dung dịch điện phân. Phép đo mẫu điện cực được chuẩn bị trong hệ thống gồm ba điện cực: Hg/HgO (1M NaOH) là điện cực chuẩn, một điện cực đối được chế tạo bằng than hoạt tính thương mại Maxorb msc-30 và điện cực làm việc là mẫu điện cực cần đo.

Kết quả đo động lực điện áp điện hóa được ghi lại qua nhiều tốc độ quét dòng khác nhau (5-500 mV/s) trong phạm vi điện thế (-1; -0,1) V. Điện dung phóng điện (C) của điện cực trong tụ điện lớp kép được tính từ [10] theo công thức:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (2)$$

Trong đó, Q là điện lượng (Coulomb) và ΔV là

độ chênh lệch điện thế trong quá trình phóng điện (V).

Điện dung riêng C_m là khả năng tích điện trên 1 g của một điện cực đơn (F/g) được tính theo công thức:

$$C_m = \frac{C}{m} \quad (3)$$

Trong đó, m là khối lượng của vật liệu hoạt tính trong điện cực làm việc.

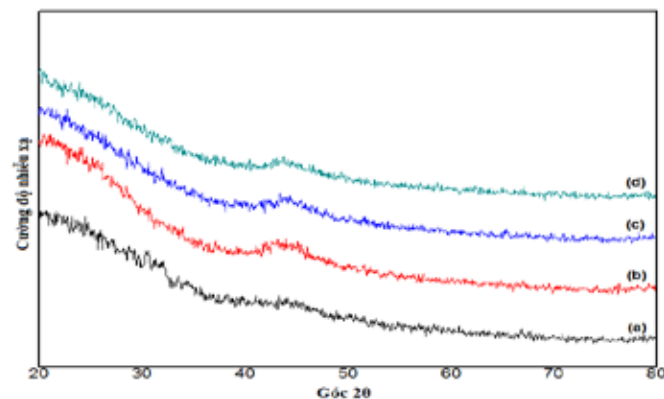
Ngoài ra, tác giả còn áp dụng phương pháp phổ tổng trở điện hóa sử dụng một điện cực chuẩn Hg/HgO sau khi nạp điện cho điện cực làm việc trong dải tần số từ 10 kHz đến 10 mHz.

Kết quả và thảo luận

Đặc tính của than hoạt tính

Mẫu than được hoạt tính với KOH theo tỷ lệ khối lượng 2:1 trong 1, 2 và 3 giờ ở nhiệt độ 900°C lần lượt được dán ký hiệu là mẫu ACK9112, ACK9212 và ACK9312. Tương tự, ACN9312 là ký hiệu nhãn của mẫu được tổng hợp bởi tác nhân hoạt tính là NaOH trong 3 giờ. Các mẫu khác như ACKK9312 và ACNN9312 lần lượt là các mẫu được hòa trộn với hỗn hợp (KOH + 10% K_2CO_3) và (NaOH + 10% Na_2CO_3) trước khi được hoạt tính ở nhiệt độ 900°C trong 3 giờ.

Các thông số cấu trúc và đặc tính của than hoạt tính thu được từ phân tích nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả XRD của mẫu than tổng hợp ở nhiệt độ 900°C từ 1 đến 3 giờ hoạt tính với KOH và hỗn hợp (KOH + 10% K_2CO_3) theo tỷ lệ 2:1 được thể hiện ở hình 1.



Hình 1: nhiễu xạ XRD của mẫu than hoạt tính tổng hợp ở điều kiện khác nhau với tỷ lệ khối lượng 2:1

(a) Mẫu hoạt tính ở 900°C trong 1 giờ sau khi hòa trộn với KOH; (b) Mẫu hoạt tính ở 900°C trong 2 giờ sau khi hòa trộn với KOH; (c) Mẫu hoạt tính ở 900°C trong 3 giờ sau khi hòa trộn với KOH; (d) Mẫu hoạt tính ở 900°C trong 3 giờ sau khi hòa trộn với hỗn hợp KOH + 10% K_2CO_3

Biểu đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu than cho thấy, về cơ bản cấu trúc của than hoạt tính không kết tinh. Cấu trúc vô định hình được quan sát ở tất cả các mẫu. Các thông số thí nghiệm và kết quả phân tích mẫu được trình bày ở bảng 1. Theo kết quả bảng 1, có thể thấy rằng, tính chất rỗ xốp của than thay đổi ứng với sự thay đổi thời gian hoạt tính và các chất hoạt tính.

Bảng 1: thông số thí nghiệm và cấu trúc xốp của than hoạt tính tổng hợp từ vỏ trấu trong điều kiện tổng hợp khác nhau ở nhiệt độ 900°C

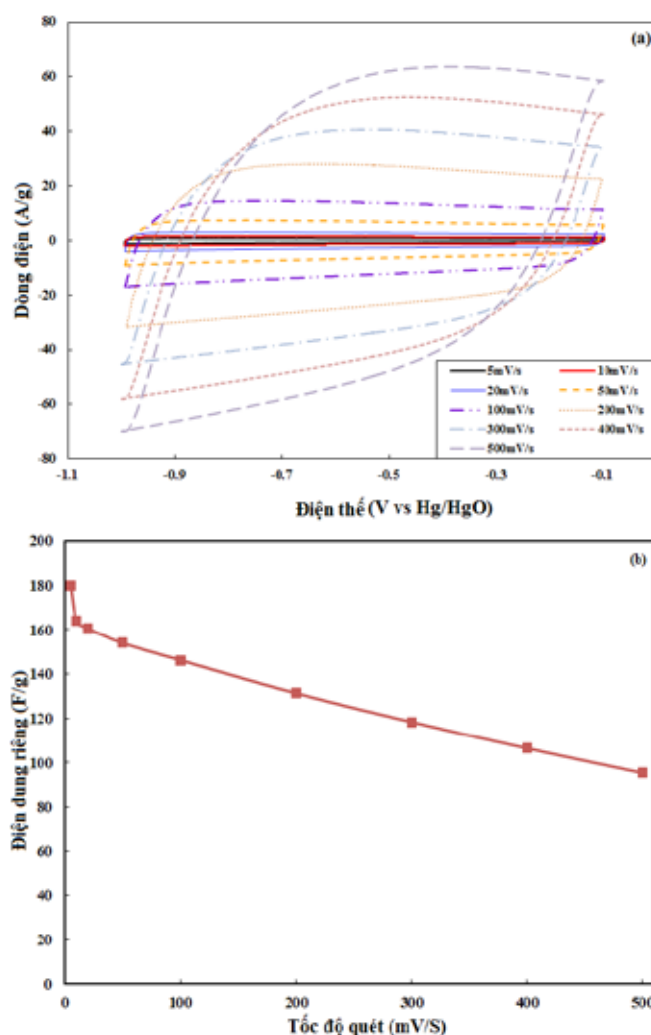
Mẫu	Diện tích bề mặt BET (m ² /g)	Giá trị Iodine (mg/g)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)	Đường kính trung bình lỗ xốp (nm)
ACN9312	1.269	1.221,41	0,261	2,868
ACNN9312	1.232	1.198,50	0,231	3,430
ACK9112	1.475	1.241,51	0,294	2,660
ACK9212	1.667	1.284,86	0,383	2,651
ACK9312	1.793	1.296,19	0,406	2,561
ACKK9312	1.982	1.332,45	0,319	2,592

Cụ thể, khi nghiên cứu về sự ảnh hưởng của thời gian hoạt tính (từ 1 giờ đến 3 giờ) lên diện tích bề mặt riêng S_{BET} của than tại nhiệt độ 900°C hòa trộn với KOH với cùng tỷ lệ khối lượng là 2:1 thấy rằng, diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp của than hoạt tính với KOH có khuynh hướng tăng đáng kể với sự tăng thời gian hoạt tính. Diện tích S_{BET} của mẫu hoạt tính với KOH tỷ lệ 2:1 trong 1 giờ (ACK9112) là 1.475 m²/g và độ lớn diện tích tăng đến 1.667 m²/g và 1.793 m²/g khi hoạt tính trong 2 giờ và 3 giờ. Tương tự như vậy, thể tích lỗ xốp của than tăng từ 0,294 đến 0,383 cm³/g khi thời gian hoạt tính kéo dài từ 1 giờ lên 2 giờ và đạt đến 0,406 cm³/g trong 3 giờ (ACK9312). Lý do là vì trong suốt quá trình hoạt tính, lớp carbon bị đốt cháy và để lại tàn dư nhiều lỗ rỗng tạo nên cấu trúc xốp [11], và trong trường hợp này thời gian hoạt tính tối ưu cho than là 3 giờ.

Tính chất điện hóa của than hoạt tính

Tính chất điện hóa của mẫu than được nghiên cứu dựa theo phương pháp đo động lực điện áp điện hóa (CV) trong phạm vi điện thế đo (-1; -0,1) V với điện cực chuẩn Hg/HgO. Đường CV của mẫu điện cực ACKK9312 trong 6M dung dịch điện phân KOH được biểu diễn trên hình 2(a), kết quả được ghi lại

từ những dải tốc độ quét dòng khác nhau là 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400 và 500 mV/s.



Hình 2: (a) Chu trình điện áp điện hóa của điện cực than hoạt tính ACKK9312 trong dung dịch điện phân KOH 6M tại tốc độ quét dòng khác nhau; (b) Điện dung riêng của điện cực than (ACKK9312) như một hàm của tốc độ quét dòng

Hình 2 cho thấy, đường CV của tụ điện với điện cực ACKK9312 được biểu diễn bởi hình chữ nhật có tính thuận nghịch. Tại tốc độ quét cao hơn, đường CV thay đổi từ hình chữ nhật kín sang vòng mở rộng. Kết quả này có thể được giải thích từ sự ảnh hưởng của phân cực hóa học và điện trở khuếch tán lên điện cực. Với sự tăng của tốc độ quét dòng, điện cực than hoạt tính trong dung dịch điện phân sẽ chịu ảnh hưởng của điện trở khuếch tán cao hơn

và độ phân cực điện hóa lớn hơn, từ đó ảnh hưởng đến đặc tính tụ điện và sự tương tác giữa điện cực than hoạt tính và dung dịch điện phân. Theo công thức (2) và công thức (3), điện dung riêng của mẫu điện cực ACKK9312 được tính từ diện tích của vòng kín tạo bởi đường CV là 179 F/g. Sự phụ thuộc của điện dung riêng vào tốc độ quét dòng được biểu diễn trên hình 2(b). Có thể nhận thấy rằng, điện dung giảm chút ít khi tốc độ quét dòng tăng. Tốc độ quét dòng tăng làm cho các ion thâm nhập vào bề mặt bản cực nhanh dần đến tới hạn, mức độ giới hạn này chỉ xảy ra ở bề mặt ngoài của điện cực và không vào đến bên trong các lỗ rỗng xốp, do đó làm cho điện dung giảm dần. Tuy nhiên, khi tốc độ quét tăng đến 100 mV/s, điện dung riêng của điện cực ACKK9312 là 146 F/g, chiếm hơn 80% giá trị đo ở 5 mV/s (179 F/g) trước khi giảm đến 131 F/g ở 200 mV/s. Rõ ràng, hiện tượng điện dung riêng giảm nhẹ khi tốc độ quét dòng tăng cho thấy đặc tính rất tốt của điện cực than hoạt tính trong việc lưu trữ năng lượng.

Kết luận

Quá trình nghiên cứu đã tổng hợp được than hoạt tính bằng việc sử dụng KOH, NaOH và chất tổng hợp ($\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$) và ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) như những tác nhân hoạt tính. Mẫu được chuẩn bị bởi hoạt hóa NaOH (ACN9312) có diện tích bề mặt (S_{BET}) thấp và đường kính lỗ xốp lớn hơn mẫu chuẩn bị với KOH (ACK 9312) tại cùng điều kiện hoạt hóa. Diện tích bề mặt riêng tăng đáng kể từ 1.793 đến 1.982 m^2/g khi so sánh mẫu hoạt tính với KOH và mẫu dùng hỗn hợp ($\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$) như tác nhân hoạt tính. Kết quả này cho thấy sự ảnh hưởng rõ ràng của chất tổng hợp hoạt tính lên cấu trúc xốp của than. Nghiên cứu cũng đưa ra kết quả độ hấp phụ Iodine lên bề mặt của than hoạt tính càng lớn nếu cấu trúc bên trong than càng xốp.

Điện dung riêng của điện cực giảm khi tăng tốc độ quét dòng. Điện dung riêng của điện cực ACKK9312 (179 F/g) cao hơn điện dung riêng của các mẫu điện cực khác. Mặt khác theo đường phân tích trở kháng, tổng trở kháng của mẫu ACK9312 lớn hơn mức độ kháng của mẫu ACKK9312 cho

thấy rằng, vật liệu làm điện cực ACKK9312 là vật liệu phù hợp và tối ưu nhất cho mục đích lưu trữ năng lượng của tụ ■

Tài liệu tham khảo

- [1] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer-Plenum Pub. Co. New York (1999).
- [2] H. Wang, J. Varghese and L. Pilon, Simulation of electric double layer capacitors with mesoporous electrodes: Effects of morphology and electrolyte permittivity, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 6189-6197.
- [3] L. Wang, T. Morishita, M. Toyoda and M. Inagaki, Asymmetric electric double layer capacitors using carbon electrodes with different pore size distributions, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 882-886.
- [4] L. Zhang, H. Liu, M. Wang and L. Chen, Structure and electrochemical properties of resorcinol-formaldehyde polymer-based carbon for electric double-layer capacitors, *Carbon* 45 (2007) 1439-1445.
- [5] H. Shi, Activated carbons and double layer capacitance, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 1633-1639.
- [6] K.Y. Foo and B.H. Hameed, Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K_2CO_3 activation, *Bioresource Technology* 102 (2011) 9814-9817.
- [7] G. Afrane and O.W. Achaw, Effect of the concentration of inherent mineral elements on the adsorption capacity of coconut shell-based activated carbons, *Bioresource Technology* 99 (2008) 6678-6682.
- [8] J. Acharya, J.N. Sahu, B.K. Sahoo, C.R. Mohanty and B.C. Meikap, Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 25-39.
- [9] A. Elmouwahidi, Z.Z. Benabith, F.C. Marin and C.M. Castilla, Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes, *Bioresource Technology* 111 (2012) 185-190.
- [10] A. Yuan, X. Wang, Y. Wang and J. Hu, Comparison of nano- MnO_2 derived from different manganese sources and influence of active material weight ratio on performance of nano- MnO_2 /activated carbon supercapacitor, *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 2588-2594.
- [11] Y. Guo, J. Qi, Y. Jiang, S. Yang, Z. Wang and H. Xu, Performance of electrical double layer capacitors with porous carbons derived from rice husk, *Materials Chemistry and Physics* 80 (2003) 704-709.