

文章编号: 1000-5862(2018)02-0160-06

δ -MnO₂ 纳米线的制备与电化学性能

黄庆元¹ 张加荣¹ 代芳² 王君熠¹ 李平¹ 章磊^{1*} 温祖标^{1*}

(1. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022; 2. 南昌工程学院江西省精密驱动与控制重点实验室, 江西 南昌 330099)

摘要: 以 MnSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为反应物, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为模板试剂, 利用水热法制备了 δ -MnO₂ 纳米线. 分别采用 XRD、SEM、N₂ 吸附/脱附等方法对试样的晶体结构、形貌、比表面积进行了表征. 用循环伏安、恒流充放电、交流阻抗和循环稳定性测试等方法测试其电化学性能. 结果表明: δ -MnO₂ 具有纳米线状结构和较大的比表面积 ($82.43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). 在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中, 当扫描速率为 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, δ -MnO₂ 纳米线的比电容为 $127.60 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于 β -MnO₂ 的比电容 ($60.89 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$). 充放电循环 2 500 次后其容量和库仑效率保持稳定. 在电流密度为 $0.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 组装的 AC/ $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH/ δ -MnO₂ 装置的功率密度为 $36.45 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$, 能量密度为 $10.33 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$.

关键词: 超级电容器; 电极材料; δ -MnO₂ 纳米线; 电化学性能

中图分类号: O 613.71; TM 53 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.02.08

0 引言

随着全球工业化进程加快和化石能源日益枯竭, 亟待开发一种可持续和可再生的新能源(如风能、氢能、地热、潮汐能等), 但是, 这些能源大部分受气候条件的限制, 因而需要研发出储能装置, 将这些可持续/可再生的新能源产生的电能储存起来. 最近, 新型电化学储能装置不断诞生, 如锂电池、钠/硫电池及超级电容器(Supercapacitors). 其中相对于传统充放电电池, 超级电容器是介于传统电容器和电池之间的一种理想的新型储能装置^[1], 具有高比电容、高功率密度和高库仑效率等优点^[2-3], 广泛应用于电动和混合动力车辆等领域.

超级电容器分为 2 种类型: (i) 双电层电容器; (ii) 赝电容电容器. 双电层电容器主要利用碳基材料如活性炭(Activated carbon, AC)的电极和电解液表面的电荷转移; 而赝电容超级电容器是利用过渡金属氧化物/氢氧化物($\text{M}_x\text{O}_y/\text{M}_x(\text{OH})_y$, Mn、Ru、Ni、Co 等)和导电聚合物(PPy、PANI、PEDOT 等)通过法拉第反应机理来储存能量^[4]. 电极材料分为 3 种类型: 富含碳的材料^[5-7]、过渡金属氧化物^[8]和导

电聚合物. 传统的金属氧化物作为水系超级电容器电极材料受到极大的关注, 如 MnO₂、钒的氧化物和 MoO₃ 等^[9-12]. 由于 MnO₂ 具有价格便宜、环境友好、存在 α - β - γ -和 δ -MnO₂ 等多种晶型, 而受到科技工作者的极大研究兴趣. 其中 δ -MnO₂ 具有稳定层状结构, 层间距为 0.7 nm , 适合离子的快速充放电性质^[13-15]; β -MnO₂ 具有 1×1 型的隧道结构 ($0.23 \text{ nm} \times 0.23 \text{ nm}$), 不利于离子交换而进行的快速充放电^[16].

MnO₂ 作为电容器的正极材料的电化学性能已有报道, 如利用球状聚苯胺作为模板制备中空纳米结构的 MnO₂, 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na₂SO₄ 作为电解溶液, $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 其比电容达到 $308 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 经 3 000 次循环后比电容量仍保持 91%; 组装的 AC/ $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na₂SO₄/MnO₂ 的非对称超级电容器, 在 $4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 经 2 000 次循环后其比电容量只减少了 24%, 当功率密度为 $180 \sim 9\,000 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 其能量密度为 $20.93 \sim 7.23 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[17]. 一种利用 H₂SO₄ 溶液为前驱体、NaCl 为模板制备的相互连通的 3 维多孔碳骨架的 MnO₂/C 超级电容器表现出优越的电化学性能, 在电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 比电容为 $132 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 经过 1 000 次循环后其比容量保持为 $116 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[18-19].

收稿日期: 2017-07-05

基金项目: 国家自然科学基金(21463013), 江西省自然科学基金(20171BAB203013)和江西省教育厅科技课题(GJJ160290)资助项目.

通信作者: 温祖标(1976-), 男, 江西石城人, 副教授, 博士, 主要从事纳米材料电化学研究. E-mail: wenzubiao@163.com

章磊(1968-), 女, 江西南昌人, 副教授, 主要从事纳米材料电化学研究. E-mail: lzhang@jxnu.edu.cn

本文利用一种简单和低能耗的水热合成方法制备新型 δ - MnO_2 纳米线. 利用这种新型的 δ - MnO_2 纳米线作为正极材料组装超级电容器, 其比电容量要远远大于利用需更长反应时间制备的 β - MnO_2 . 在没用采取任何方法赶走电解质所溶解的 O_2 时, 表现出优良的稳定循环性能和高功率密度.

1 实验部分

1.1 材料制备

所有试剂均为分析纯并未进一步提纯, 采用水热法制备 δ - MnO_2 纳米线. 将 $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 按摩尔比 1:1:4 溶解在去离子水中, 完全溶解后, 转移到聚四氟乙烯的高压反应釜中在 140°C 反应. 为了对比需要, 将 $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 按摩尔比 1:1 溶解在去离子水中, 在 120°C 反应 720 min 水热制备 β - MnO_2 . 待反应完全后, 用自来水冷却至室温以中止反应, 过滤, 用去离子水洗至中性, 用无水乙醇漂洗后放置在真空干燥箱中 60°C 保持 8 h, 获得 δ - MnO_2 纳米线和 β - MnO_2 纳米棒.

1.2 材料物理表征

用 XRD (Cu 靶, $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$, Bruker, 德国) 进行晶相结构分析, 扫描范围 $5^\circ \sim 9^\circ$, 扫描速率为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 管压为 40 kV. SEM 用菲利普 XL30 观察材料形貌, 操作电压为 25 kV.

1.3 电极制备和电化学性能测试

电极材料制备: 活性物质、乙炔黑、PTFE 乳液 ($w = 60\%$) 按质量比 8:1:1 混合, 加入无水酒精并调成浆糊状, 烘干后用辊压机压成薄片后取 1 ~ 2 mg 矩形电极片, 60°C 真空干燥, 然后在 10 MPa 压力下压制在镍网集流体上. 所用负极活性物质为活性炭 (比表面积 $2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). 循环伏安、交流阻抗和恒流充放电测试在电化学工作站 (CHI600E) 进行. 电解液采用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液. 循环伏安测试采用三电极体系, 以饱和甘汞电极作为参比电极, 镍网作为对电极. 比电容量采用正极材料的活性成分质量作为计算量, 能量密度和功率密度采用正负极的有效活性材料质量之和作为计算. 所有的电化学测试都未对电解液中溶解氧进行驱除.

循环伏安测试采用三电极体系, 比电容 $C (\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$ 采用下式计算^[20-21]:

$$C = \int IdU / (2vm\Delta U),$$

其中 I 为电流 (A), $\int IdU$ 为循环伏安曲线的积分面

积, v 为扫描速率 ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$), m 为活性物质质量 (g), ΔU 为循环伏安曲线电压范围 (V).

双电极体系的能量密度 $E (\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1})$ 和功率密度 $P (\text{W} \cdot \text{kg}^{-1})$ 根据下式计算:

$$E = ItU_a / m, P = IU_a / m,$$

其中 I 为充电过程电流 (A), t 为放电时间 (s), U_a 为中值电压 (V), m 为正极和负极材料有效成分质量之和 (kg).

2 结果与讨论

2.1 材料的结构分析

图 1 是 δ - MnO_2 和 β - MnO_2 的 XRD 图谱. δ - MnO_2 在 $2\theta = 12.2^\circ, 24.7^\circ$ 处有宽和强的衍射峰. 由此可以判断, 所制备的材料是层状结构; 然而, β - MnO_2 在 $2\theta = 24.7^\circ$ 处有比 δ - MnO_2 纳米线更强烈的衍射峰, 但是在 $2\theta = 12.2^\circ$ 处未发现明显的衍射峰, 所以 β - MnO_2 展现出非常紧凑的 1×1 的隧道结构.

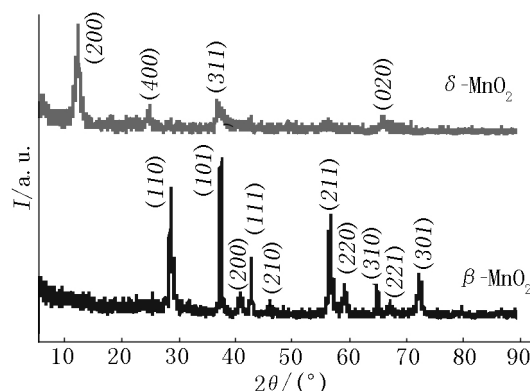


图1 δ - MnO_2 纳米线和 β - MnO_2 的 XRD 图谱

2.2 材料的形貌表征

图 2 为 δ - MnO_2 纳米线和 β - MnO_2 纳米棒的 SEM 图. 由于不同的反应时间和反应温度导致不同的晶型, 从 SEM 图发现 δ - MnO_2 和 β - MnO_2 拥有不同的形貌特征. δ - MnO_2 展现层状纳米线型结构, 而 β - MnO_2 展现纳米棒状结构, 这表明纳米线状的 δ - MnO_2 拥有比纳米棒状的 β - MnO_2 更大的比表面积.

2.3 δ - MnO_2 纳米线和 β - MnO_2 的电化学性质

2.3.1 循环伏安曲线 (Cyclic voltammetry, CV) 图 3(a) 为 δ - MnO_2 纳米线和 β - MnO_2 作为正极材料和活性炭作为负极材料在扫描速率为 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的 CV 图. 从 AC 电极的 CV 曲线可见, 在 $-0.8 \sim 0 \text{ V}$ 范围内呈理想的矩形形状且并未发现明显的氧化还原峰, 这意味着活性炭电极是双电层电极^[22-23]; δ - MnO_2 纳米线和 β - MnO_2 出现氧化还原峰, 是赝电容

电极. 在相同扫描速率下 δ - MnO_2 纳米线的 CV 曲线面积远远大于 β - MnO_2 , 表明具有纤细的纳米线结构的 δ - MnO_2 比电容远远大于纳米棒状的 β - MnO_2 . 图 3(b) 是 δ - MnO_2 纳米线在扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

时的 CV 图, 从图 3(b) 可见, 在 $0.27/0.15 \text{ V}$ 和 $0.31/0.25 \text{ V}$ 处有 2 对明显的氧化还原峰. 而 β - MnO_2 的 CV 图仅在 $0.33/0.26 \text{ V}$ 处呈现出 1 对氧化还原峰.

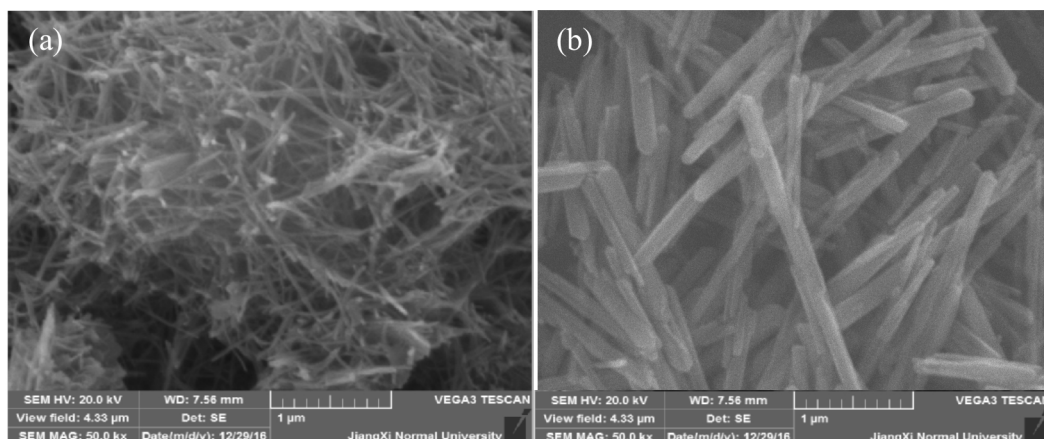


图 2 δ - MnO_2 (a) 纳米线和 β - MnO_2 纳米棒 (b) 的 SEM 图

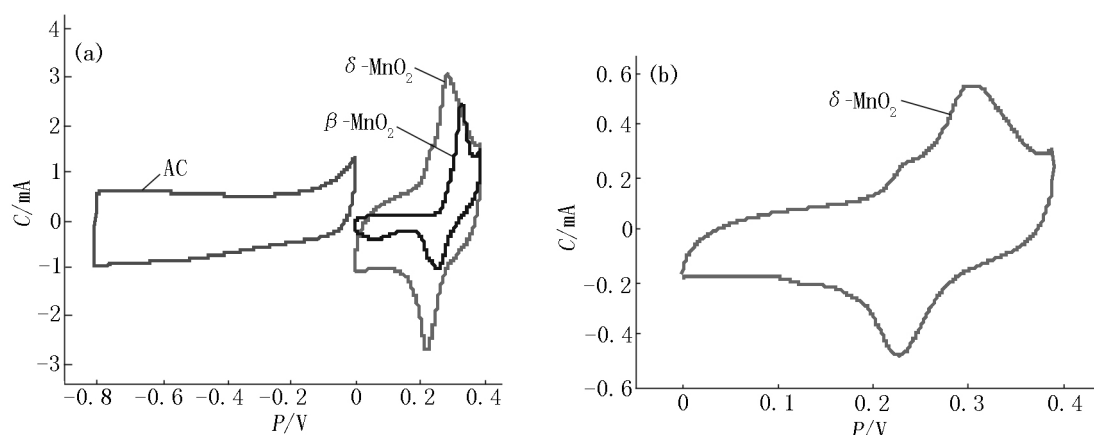


图 3 活性炭、 β - MnO_2 和 δ - MnO_2 在 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下循环伏安曲线图 (a) 及 δ - MnO_2 (b) 在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下循环伏安曲线图

2.3.2 恒流充放电曲线 图 4 是 δ - MnO_2 纳米线和 β - MnO_2 在 $0.1 \sim 0.8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的恒流充放电曲线图. 由图 4 可知 δ - MnO_2 纳米线和 β - MnO_2 的充放电曲线出现类似的充放电平台, 其电压与 CV 曲线上的氧化还原峰电压大概相等, 这是发生氧化还原反应的结果. 更为重要的是, 在相同电流密度

下 δ - MnO_2 纳米线的放电时间远远大于 β - MnO_2 , 这意味 δ - MnO_2 纳米线比电容要大于 β - MnO_2 , 这与 CV 曲线测试结果相一致. 此外 β - MnO_2 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下其电压最高不到 0.39 V , 这意味 δ - MnO_2 纳米线比 β - MnO_2 更适合高电压充放电.

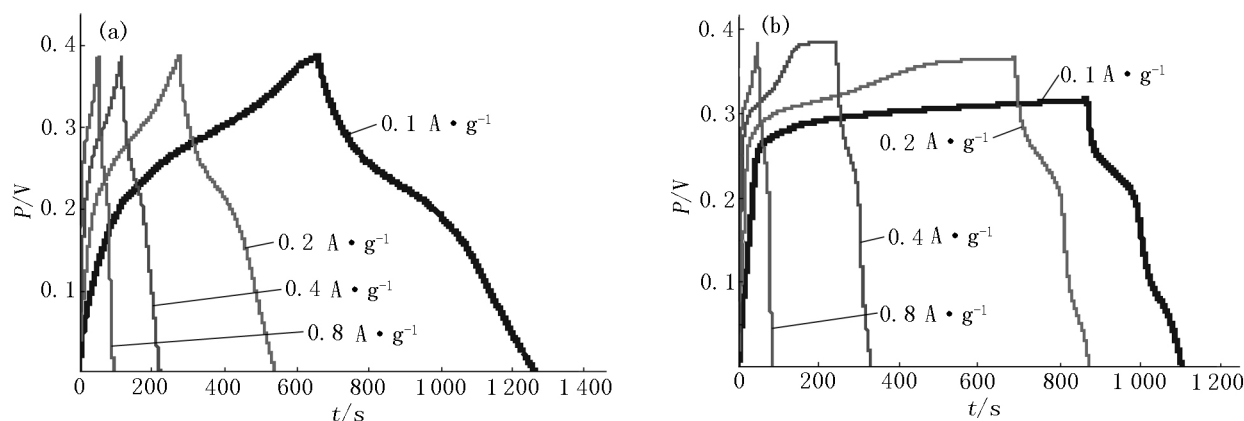


图 4 δ - MnO_2 纳米线 (a) 和 β - MnO_2 (b) 在 $0.1 \sim 0.8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的恒流充放电曲线

2.3.3 充放电性能、循环性能、比表面积测试 图5是在电流密度 $0.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下活性炭、 β - MnO_2 和 δ - MnO_2 纳米线的充放电曲线图. 作为负极材料的活性炭的充放电曲线呈直线型,这与其在 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的 CV 曲线(比电容是 $159.61 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)呈矩形是一致的. 而 δ - MnO_2 纳米线和 β - MnO_2 的充放电曲线不是直线型,这是由于存在氧化还原反应的赝电容和双电层电容共同作用致使阴阳离子迅速

移动到两极的结果. 由图5可见 δ - MnO_2 纳米线的比电容要高于 β - MnO_2 , 原因是: (i) δ - MnO_2 纳米线拥有的比表面积 ($82.43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 要远远大于 β - MnO_2 ($15.38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (见图6), 有利于提供更多的吸附/脱附 K^+ 的位点; (ii) δ - MnO_2 具有层间距为 0.7 nm 的层状结构, 较具有 1×1 型的隧道结构的 β - MnO_2 更有利于 K^+ 的嵌入/脱嵌运动^[16]. 这2个因素均与电极材料的比电容存在正相关关系^[24].

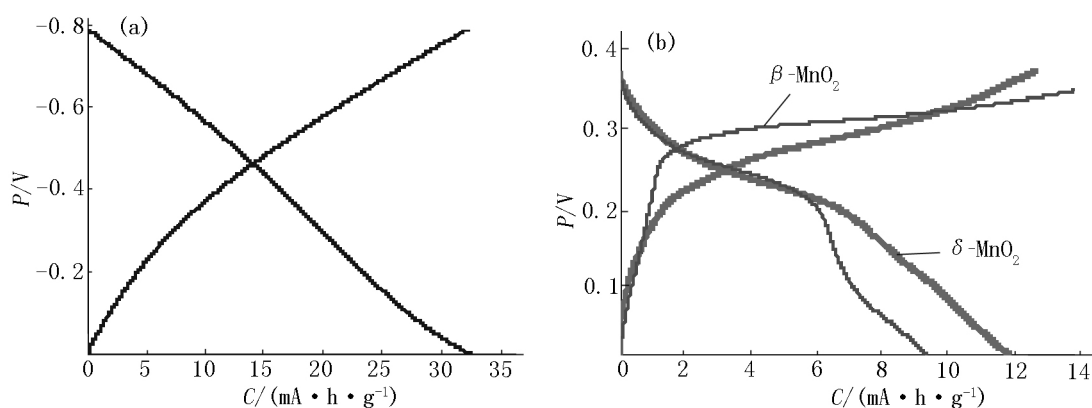


图5 活性炭(a)和 δ - MnO_2 纳米线、 β - MnO_2 纳米棒(b)在 $0.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的充放电曲线

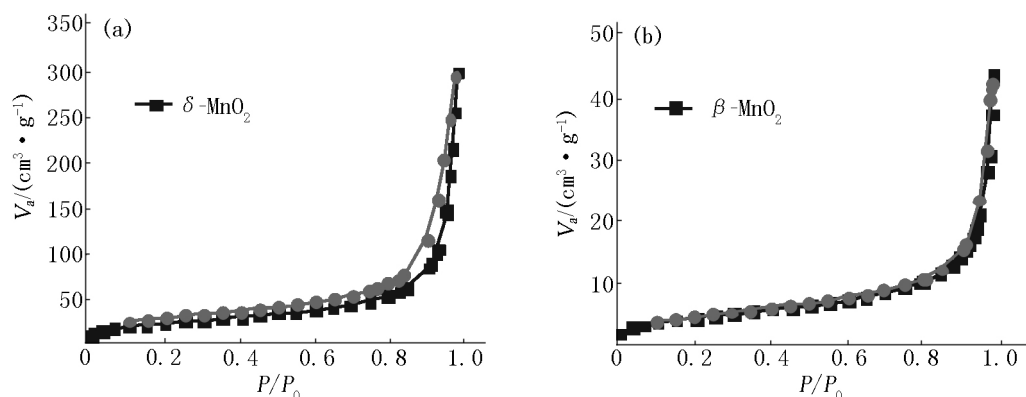


图6 纳米线 δ - MnO_2 (a)和 β - MnO_2 (b)的 N_2 吸附-脱附曲线

图7为 δ - MnO_2 纳米线和 β - MnO_2 的循环性能曲线图. 当未采取任何方法除去电解液的溶解氧时, δ - MnO_2 纳米线在经2500次循环后未出现明显的比电容降低, 而 β - MnO_2 在经1700次循环后出现明

显的比电容降低. δ - MnO_2 纳米线和 β - MnO_2 的库仑效率接近100%, 循环后并未发现明显的降低, 这表明 δ - MnO_2 纳米线比 β - MnO_2 拥有更好的电化学性质和循环稳定性.

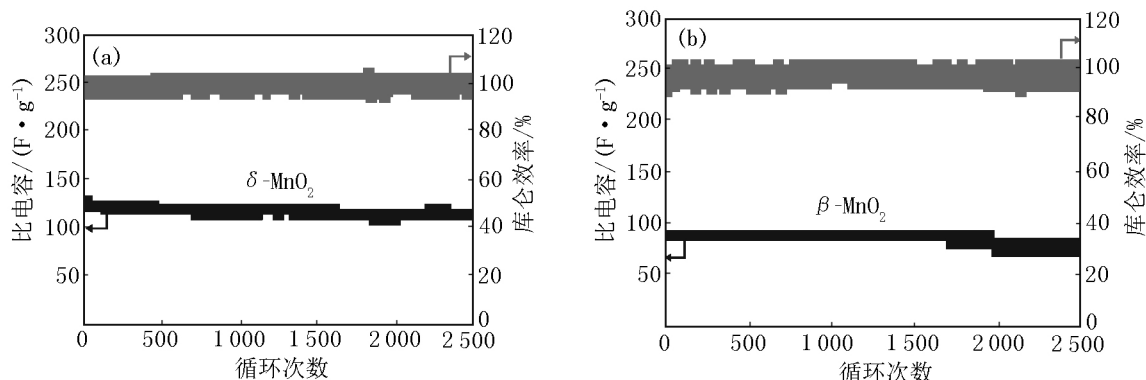


图7 δ - MnO_2 纳米线(a)和 β - MnO_2 (b)的比电容循环稳定性和库仑效率

2.3.4 交流阻抗 图8为 δ - MnO_2 纳米线和 β -

MnO_2 电极的交流阻抗图. 由图8可见 δ - MnO_2 纳米

线较 $\beta\text{-MnO}_2$ 电极具有更小的交流阻抗,这是因为 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线具有较大的比表面积及其固有的层状结构,有利于在电极反应过程中体现电容特性。

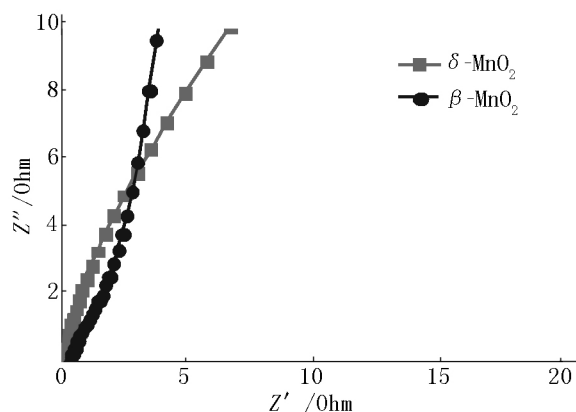
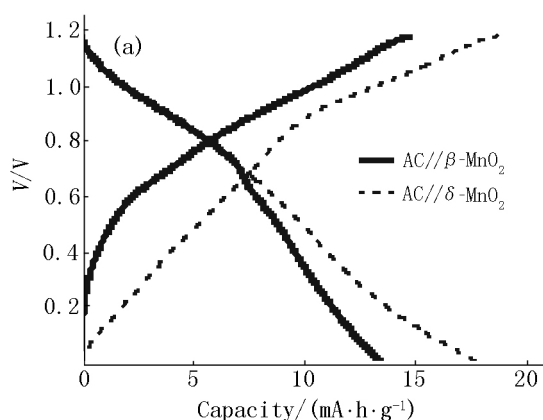


图8 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线和 $\beta\text{-MnO}_2$ 电极在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中的交流阻抗图

2.3.5 非对称性电容器充放电曲线、倍率性能测试
在非对称性电容器中,正、负电极的质量比是影响



比电容量和电化学稳定性的一个重要因素. 图9是 $\text{AC}/6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}/\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线和 $\beta\text{-MnO}_2$ 的充放电曲线和倍率性能测试图. 非对称性电容器 $\text{AC}/\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线和 $\text{AC}/\beta\text{-MnO}_2$ 电极质量比分别是 $1.0:1.3$ 和 $1.0:1.8$. 从图9(a)发现,充放电曲线不是直线型,这是由于 $\text{AC}/\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线和 $\text{AC}/\beta\text{-MnO}_2$ 装置是赝电容电容器,发生了法拉第反应. 但是 $\text{AC}/\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线的比电容远远大于 $\text{AC}/\beta\text{-MnO}_2$,这与单个正电极性能测试结果是一致的. 图9(b)为 $\text{AC}/\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线和 $\text{AC}/\beta\text{-MnO}_2$ 的 Ragone 图, $\text{AC}/\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线在功率密度为 $36.45 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,能量密度为 $10.33 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$;而 $\text{AC}/\beta\text{-MnO}_2$ 在功率密度为 $77.8 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,其能量密度仅为 $6.38 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$. 可见当非对称性电容器 $\text{AC}/\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线功率密度小于 $\text{AC}/\beta\text{-MnO}_2$ 时,其能量密度却大于 $\text{AC}/\beta\text{-MnO}_2$. 从图9知,在同等功率密度下 $\text{AC}/\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线的能量密度要远远大于 $\text{AC}/\beta\text{-MnO}_2$,这是由于 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线具有固有的层状结构和较大的比表面积的缘故。

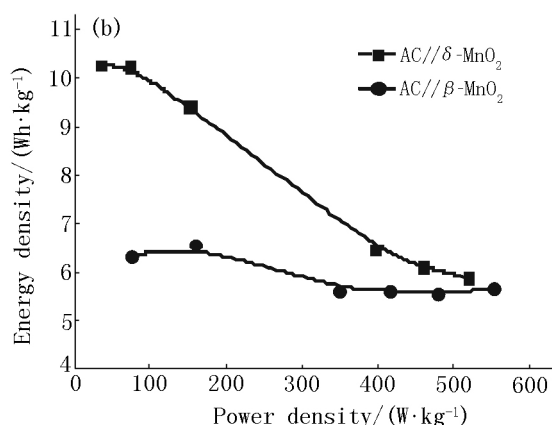


图9 $\text{AC}/6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}/\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线或 $\beta\text{-MnO}_2$ 在 $0.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的充放电曲线图(a)和 Ragone 图(b)

3 结论

利用水热合成法制备了具有较大比表面积的层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线. $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线的比电容比 $\beta\text{-MnO}_2$ 的大,组装的非对称电容器 $\text{AC}/6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}/\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线的电化学性能优于 $\text{AC}/6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}/\beta\text{-MnO}_2$. $\text{AC}/\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线在经 2 500 次循环后其放电比容量未发生降低,而 $\text{AC}/\beta\text{-MnO}_2$ 在经 1 700 次循环后其放电比容量出现降低. 在同等功率密度下 $\text{AC}/\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线的能量密度要大于 $\text{AC}/\beta\text{-MnO}_2$. 由于 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线拥有较大的比表面积和比电容量,从而可用于制备 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米线的复合材料以获得更高的比电容量。

4 参考文献

[1] Wei Hongmei, Wang Jinxing, Yang Shengwei, et al. Facile

hydrothermal synthesis of one-dimensional nanostructured $\alpha\text{-MnO}_2$ for supercapacitors [J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 2016, 83: 41-46.

[2] Largenot C, Portet C, Chmiola J, et al. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor [J]. J Am Chem Soc 2008, 130(9): 2730-2731.

[3] 朱杨军, 谭军艳, 于峰, 等. 无定型 MnO_2 的合成及电化学性能研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2015, 39(4): 420-424.

[4] Zhang Baihe, Liu Yu, Chang Zheng, et al. Nanowire $\text{K}_{0.19}\text{MnO}_2$ from hydrothermal method as cathode material for aqueous supercapacitors of high energy density [J]. Electrochim Acta 2014, 130(4): 693-698.

[5] Chodankar N R, Dubal D P, Gund G S, et al. Flexible all-solid-state MnO_2 thin films based symmetric supercapacitors [J]. Electrochim Acta 2015, 165(2): 338-347.

[6] Zhao Yanhong, Chen Gang, Wang Da, et al. Facile synthesis of MnO_2 nanoparticles well-dispersed on graphene for the enhanced electrochemical performance [J]. Int J Electrochem Sci 2016, 11: 2525-2533.

- [7] Li Qi ,Wang Zilong ,Li Gaoren ,et al. Design and synthesis of $\text{MnO}_2/\text{Mn}/\text{MnO}_2$ sandwich-structured nanotube arrays with high supercapacitive performance for electrochemical energy storage [J]. *Nano Lett* 2012 ,12(7) : 3803-3807.
- [8] Wang Guoping ,Zhang Lei ,Zhang Jiujun ,et al. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. *Chem Soc Rev* 2012 ,41(2) : 797-828.
- [9] Jun Y R ,Kim B H. Effects of heat treatment on the hierarchical porous structure and electro-capacitive properties of RuO_2 /activated carbon nanofiber composites [J]. *Bull Korean Chem Soc* 2016 ,37(11) : 1820-1826.
- [10] Wang Faxing ,Xiao Shiyang ,Hou Yuyang ,et al. Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors [J]. *RSC Adv* 2013 ,3(32) : 13059-13084.
- [11] Peng Lele ,Peng Xu ,Liu Borui ,et al. Ultrathin two-dimensional MnO_2 /graphene hybrid nanostructures for high-performance flexible planar supercapacitors [J]. *Nano Lett* , 2013 ,13(5) : 2151-2157.
- [12] Zhang Baihe ,Liu Yu ,Chang Zheng ,et al. Nanowire $\text{Na}_{0.35}\text{MnO}_2$ from a hydrothermal method as a cathode material for aqueous asymmetric supercapacitors [J]. *J Power Sources* 2014 ,253: 98-103.
- [13] Liu Yu ,Zhang Baihe ,Yang Yaqiong ,et al. Polypyrrole-coated $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts with good electrochemical performance as anode materials for aqueous supercapacitors [J]. *J Mater Chem* 2013 ,1(43) : 13582-13587.
- [14] Wen Zubiao ,Yu Feng ,You Ting ,et al. A core-shell structured nanocomposite of NiO with carbon nanotubes as positive electrode material of high capacitance for supercapacitors [J]. *Mater Res Bull* 2016 ,74: 241-247.
- [15] Liang Jin ,Tan Hui ,Xiao Chunhui ,et al. Hydroxyl-riched halloysite clay nanotubes serving as substrate of NiO nanosheets for high-performance supercapacitor [J]. *J Power Sources* 2015 ,285: 210-216.
- [16] Gao Li ,Zhang Linlin ,Jia Shuyan ,et al. Facile route to achieve hierarchical hollow MnO_2 nanostructures [J]. *Electrochim Acta* 2016 ,203: 59-65.
- [17] Liu Qiang ,Nayfeh M H ,Yau S T ,et al. Brushed-on flexible supercapacitor sheets using a nanocomposite of polyaniline and carbon nanotubes [J]. *J Power Sources* , 2010 ,195(21) : 7480-7483.
- [18] Huang Ming ,Li Fei ,Zhang Yuxin ,et al. MnO_2 -based nanostructures for high-performance supercapacitors [J]. *J Mater Chem A* 2015 ,3(43) : 21380-21423.
- [19] Wei Xianjun ,Wan Suige ,Jiang Xiaoqiang ,et al. Peanut-shell-like porous carbon from nitrogen-containing poly-N-phenylethanolamine for high-performance supercapacitor [J]. *ACS Appl* 2015 ,7(40) : 22238-22245.
- [20] Perera S D ,Liyanage A D ,Nijem N ,et al. Vanadium oxide nanowire-Graphene binder free nanocomposite paper electrodes for supercapacitors: A facile green approach [J]. *J Power Sources* 2013 ,230(1) : 130-137.
- [21] Qu Qunting ,Zhu Yusong ,Gao Xiangwen ,et al. Core-shell structure of polypyrrole grown on V_2O_5 nanoribbon as high performance anode material for supercapacitors [J]. *Adv Energy Mater* 2012 ,2(8) : 950-956.
- [22] Xu Huili ,Zhang Weide. Graphene oxide- MnO_2 nanocomposite-modified glassy carbon electrode as an efficient sensor for H_2O_2 [J]. *Chin Chem Lett* 2017 ,28(1) : 143-148.
- [23] Wen Zubiao ,Qu Qunting ,Wu Yuping ,et al. An activated carbon with high capacitance from carbonization of a resorcinol-formaldehyde resin [J]. *Electrochem Commun* , 2009 ,11(3) : 715-718.
- [24] Hsu C T ,Hu Chichang. Synthesis and characterization of mesoporous spinel NiCo_2O_4 using surfactant-assembled dispersion for asymmetric supercapacitors [J]. *J Power Sources* 2013 ,242(22) : 662-671.

The Preparation and Electrochemical Performance of δ - MnO_2 Nanowire

HUANG Qingyuan¹ ,ZHANG Jiarong¹ ,DAI Fang² ,WANG Junyi¹ ,LI Ping¹ ,ZHANG Lei^{1*} ,WEN Zubiao^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330022 ,China;

2. Jiangxi Province Key Laboratory of Precision Drive and Control ,Nanchang Institute of Technology ,Nanchang Jiangxi 330099 ,China)

Abstract: The δ - MnO_2 nanowires are prepared by hydrothermal synthesis method using $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ as reactants and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ as templates. Their crystal structure ,morphology ,specific surface area are characterized by scanning electron microscopy ,X-ray diffraction ,nitrogen adsorption-desorption at 77 K ,respectively. Their electrochemical performances in 6 mol \cdot L⁻¹ KOH solution are evaluated by cyclic voltammetry ,galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy. The specific capacitance of δ - MnO_2 nanowires (127. 60 F \cdot g⁻¹) is much higher than that of β - MnO_2 (60. 89 F \cdot g⁻¹) at the scan rate of 2 mV \cdot s⁻¹. The δ - MnO_2 nanowires remain excellent cycling stability and the capacitance is no evident fading after a 2 500-cycle charge-discharge. The asymmetric supercapacitors of AC/6 mol \cdot L⁻¹ KOH/ δ - MnO_2 present the energy density of 10. 33 Wh \cdot kg⁻¹ at the power density of 36. 45 W \cdot kg⁻¹ at the 0. 4 A \cdot g⁻¹ current density.

Key words: supercapacitor; electrode material; δ - MnO_2 nanowire; eletrochemical performance (责任编辑: 刘显亮)