



铁掺杂 ϵ - MnO_2 纳米片的制备与电化学性能

严业八[†], 邓碧雯[†], 陶涛*, 鲁圣国*
(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要: 二氧化锰因资源丰富、价廉、无污染等特点,有望成为下一代锂电池正极材料。由于二氧化锰结晶形态的多样性,因此可以通过结构状态优化电极材料的制备方法,制备出具有优良的锂嵌入脱出性能的电极。然而,二氧化锰在循环过程中体积的变化及本征电导率低的原因,导致材料的容量衰减十分迅速。为了改善上述问题,可采用多种策略,如制备纳米结构的 MnO_2 、掺入其他元素稳定结构、与高导电的碳材料复合等,改善二氧化锰的电化学性能。以高锰酸钾(KMnO_4)和十八水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)为原料,通过水热反应在碳布上(CC)生长 Fe 掺杂的 ϵ - MnO_2 纳米片,同时为了提高纳米片正极的导电性和稳定性,将导电炭黑(Super P)和海藻酸钠(SA)的混合物涂敷在电极表面。通过 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(SEM)和拉曼光谱,分别对 MnO_2 纳米片正极样品的形貌和结构进行了表征;使用循环伏安法(CV)、恒流充放电等方法,研究 MnO_2 纳米片正极样品的电化学性能。结果表明,Fe 掺杂后的 ϵ - MnO_2 晶体尺寸减小,同时电荷转移电阻(R_{ct})变小,纳米片正极的电化学性能得到提高。在电极上涂覆 Super P 和 SA 后,电极的锂离子扩散系数提高,长循环性能与倍率性能进一步提高,在 0.5 C 电流密度下,循环 100 圈后,电极的放电比容量为 $151.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,比相同条件下制备的纯 MnO_2 的放电比容量提高了 $83.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$;在 2 C 大电流密度下循环 120 圈后, MnO_2 纳米片电极的比容量为 $133.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: ϵ - MnO_2 ; 水热法; Fe 掺杂; Li- MnO_2 二次电池; 锂电池; 纳米片; 正极材料

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2025)02-0321-06

引文格式: 严业八, 邓碧雯, 陶涛, 等. 铁掺杂 ϵ - MnO_2 纳米片的制备与电化学性能[J]. 材料研究与应用, 2025, 19(2): 321-326.
YAN Yeba, DENG Biwen, TAO Tao, et al. Preparation and Electrochemical Properties of Fe Doped ϵ - MnO_2 Nanosheets[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(2): 321-326.

0 引言

锂离子电池作为现如今重要的储能系统之一,其具有能量/功率密度高、循环寿命长、无记忆效应等优势。然而,在平衡成本、可持续性和性能等方面仍然存在挑战,如发展高性能正极被认为是瓶颈之一^[1-2]。由于锂离子电池正极中存在昂贵的 Ni 和 Co,以及供应链的问题,因此很难实现长期大规模的应用。为了解决该问题,可以在正极中使用其他廉价、储量丰富的材料,如铁、锰元素基材^[3]。二氧化锰(MnO_2)因成本低廉、无毒性及高的理论比容量($308 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 单电子反应)而备受关注,并且二氧化锰在一次电池中早已得到广泛的应用^[4-5]。 MnO_2

晶体是由 MnO_6 八面体基本单元构成,其中氧原子位于 MnO_6 八面体的 6 个顶角, Mn 原子位于整个八面体的体心,相邻的 MnO_6 八面体单元通过棱或顶点相互结合,并按照一定的规律紧密排列组合在一起构成不同晶型^[6-7]。 MnO_2 晶体结构主要有 α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 γ - MnO_2 、 δ - MnO_2 、 ϵ - MnO_2 等^[8-12]。但是, MnO_2 正极在循环过程中体积变化大、晶体结构发生转变,以及本征电导率低等原因,导致循环中容量快速衰减。为了克服这些问题,通常采用以下方法:(1)制备纳米结构的 MnO_2 (如纳米粒子、纳米棒、纳米线和介孔纳米结构),该结构的 MnO_2 可以增加电极表面与电解液的接触面积,从而缩短了反

收稿日期: 2024-03-04

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目(2022A1515010015); 广东省能源转换材料与技术重点实验室 2023 开放基金项目(MATEC2023KF010)

作者简介: 严业八, 硕士研究生, 研究方向为锂电池材料。E-mail: yanyeba98@163.com;

邓碧雯, 本科生, 研究方向为新能源材料与器件。E-mail: 3013554282@qq.com。

通信作者: 陶涛, 博士, 副教授, 研究方向为纳米储能材料、储能电池。E-mail: taotao@gdut.edu.cn;

鲁圣国, 博士, 教授, 研究方向为纳米粉体和纳米复合材料等。E-mail: sglu@gdut.edu.cn。

应中 Li^+ 的传输距离^[13]; (2)用不同的金属离子取代Mn,如Li、Fe、Co、V、Sn等,以增强 MnO_2 的电化学反应能力^[14-15]; (3)用碳纳米管、石墨烯、乙炔黑等与 MnO_2 制备复合材料,以提高 MnO_2 导电性,防止循环过程中结构转变,提供缓冲载体^[16-19]。虽然上述方法可较好的改善 MnO_2 正极的电化学性能,但改性方法过于单一,导致其性能未能得到大幅的提升。

本研究采用水热法,在碳布上(CC)生长Fe掺杂的 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 纳米片,同时将导电炭黑(Super P)和海藻酸钠(SA)的混合物涂敷在正极表面,对其进行形貌结构及电化学性能的分析,研究Fe掺杂和Super P与SA涂覆对 MnO_2 正极电化学行为的影响。

1 实验部分

1.1 碳布预处理

碳布预处理:将碳布(CC, WOS1011)裁成 $3\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 的尺寸,在硝酸中浸泡8 h,随后分别在去离子水和无水乙醇中超声清洗30 min, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下

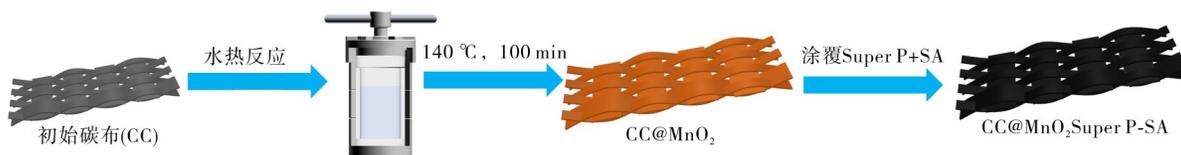


图1 材料合成示意图

Figure 1 Schematic diagram of material synthesis

1.3 Li-MnO₂电池的组装与测试

分别以电极A、电极B、电极C和电极D为正极,锂箔为负极,隔膜为Celgard 2400,电解液为含有体积比为1:1的1,3-二氧五环(DOL)/1,2-二甲氧基乙烷(DME)混合溶剂的双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI , $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),在充满氩气的手套箱中组装电池。在武汉蓝电测试系统(CT2001A)上进行恒流充放电测试,测试的电压区间为 $1.8\text{--}3.7\text{ V}$;在上海辰华电化学工作站(CHI660E)进行电化学阻抗测试和循环伏安测试,电化学阻抗谱的测试频率为 $1\times 10^{-2}\text{--}1\times 10^6\text{ Hz}$,循环伏安曲线的扫速为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,并通过Zveiw软件进行拟合。

1.4 材料表征

样品的形貌观察,在场发射扫描电子显微镜(EM, Hitachi Co., SU8220)下进行。X射线衍射(XRD)分析在Bruker D8 Advance上进行,其中扫描速度为 $10\text{ (}^\circ\text{)}\cdot\text{min}^{-1}$ 、扫描范围为 $10^\circ\text{--}90^\circ$ 。样品的拉曼光谱在Qontor (Renishaw, UK)上进行检测,其中激光波长为 532 nm 。

干燥12 h后待用。

1.2 MnO₂正极的制备

将 0.25 g 的 KMnO_4 (分析纯)和 1 mL 盐酸溶液加入到 60 mL 去离子水中,磁力搅拌 20 min ,配制均匀溶液。将该溶液倒入水热反应釜中,将预处理好的CC垂直放入水热反应釜中,并放入烘箱中加热到 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 100 min 。待冷却后,用去离子水反复冲洗CC,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h ,所得试样记为电极A。称取 0.032 g 的 $\text{FeSO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)加入到 KMnO_4 与盐酸的混合溶液中(KMnO_4 与 $\text{FeSO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 $20:1$),按照上述制备工艺进行,得到的CC试样记为电极B。将 30 mg 导电炭黑(Super P,分析纯)和 30 mg 海藻酸钠(SA,分析纯)加入 3 mL 的N-甲基吡咯烷酮(NMP)中并剧烈搅拌,将电极A、电极B浸入其中 2 min ,取出后在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h ,得到的试样分别记为电极C和电极D。其中, MnO_2 在碳布上的面载量为 $1.1\text{--}2.3\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, Super P与SA在碳布上的负载量为 $0.45\text{--}0.57\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。材料合成过程如图1所示。

1.5 电化学阻抗谱(EIS)测量和锂离子扩散系数(D)的计算

锂离子扩散系数 D 可以通过公式 $D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2}$ 计算^[20-21]。式中, A 是极片的几何面积, n 是化学反应中传递的电子数, F 是法拉第常数, C 是锂离子在极片中的浓度, σ 是直线 $Z'\text{-}\omega^{-1/2}$ 的斜率, R 是气体常数, T 是实验时的开尔文温度。其中, F 和 R 为常数, n 、 A 和 C 在所有样品测试实验中始终保持一致,唯一影响计算结果的是 σ 。

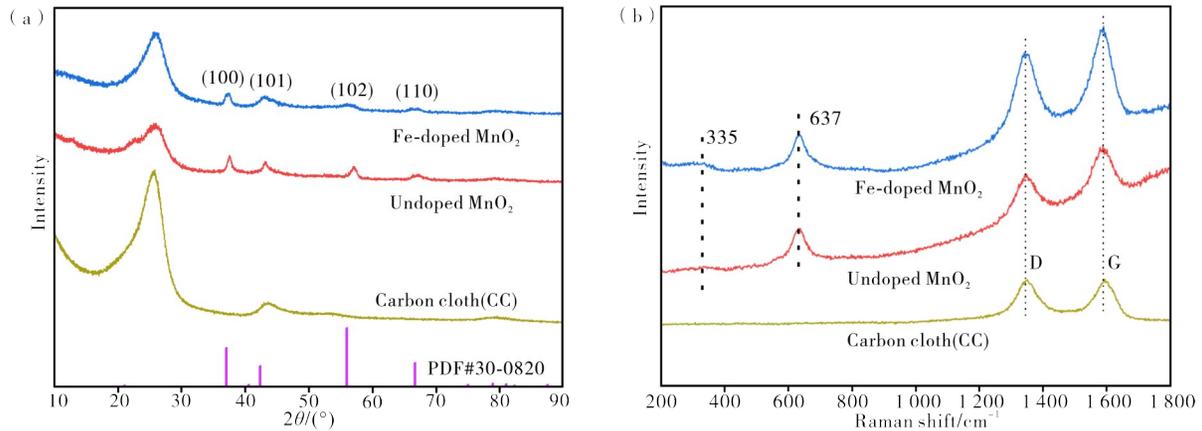
2 结果与讨论

2.1 MnO₂正极的表征

碳布(CC)、电极A和电极B的XRD如图2(a)所示。从图2(a)可见,电极A和电极B的衍射图谱基本一致,所有衍射峰都对应 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的标准卡片(PDF#30-0820),在 37.120° 、 42.401° 、 56.027° 及 66.761° 处存在衍射峰,分别对应 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 的(100)、(101)、(102)和(110)晶面。图2(b)是CC、电极A

和电极B的拉曼图谱。从图2(b)可见,电极A和电极B的最强衍射均与ε-MnO₂的标准卡片(PDF#30-0820)^[22]相对应。在637 cm⁻¹处的最强波段是[MnO₆]八面体的吸收振动,而在335 cm⁻¹处的波段

则属于Mn—O弯曲振动。表明,MnO₂成功生长在碳布上。表1为电极A、B电极的晶胞参数。由表1可知,掺杂后的MnO₂晶胞参数发生变化。说明,Fe被掺杂到MnO₂中^[23]。



(a)—XRD 图谱;(b)—拉曼图谱。
(a)—XRD spectra;(b)—Raman spectra.

图2 碳布、电极A和电极B的XRD图谱和拉曼图谱

Figure 2 XRD and Raman spectra of carbon cloth, electrode A and electrode B

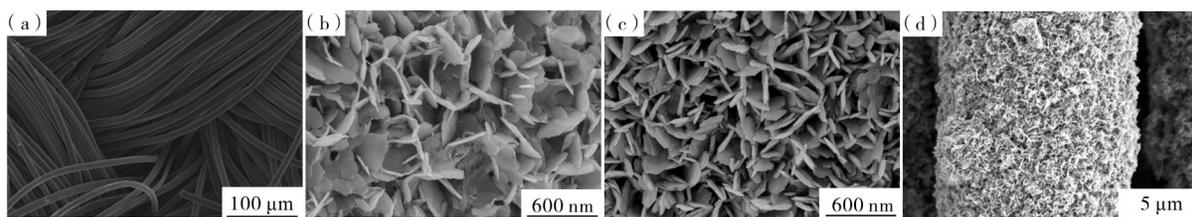
表1 纯MnO₂和Fe掺杂MnO₂的晶胞参数(通过Jade 6计算)

Table 1 Unit cell parameters of pure MnO₂ and Fe²⁺ doped MnO₂ (calculated by Jade 6)

样品	a/Å	c/Å	V/Å ³
纯MnO ₂	2.7673	4.348	28.835 8
Fe ²⁺ 掺杂	2.7965	4.370	29.596 6

图3为碳布(CC)、电极A、电极B和电极D的SEM图像。从图3可见:初始碳布(见图3(a))经水

热反应后,MnO₂纳米片均匀的生长在碳布表面,并且这些MnO₂纳米片堆积在CC表面形成网状结构(见图3(b));当Fe掺杂后,MnO₂的形貌没有发生明显的变化,但是纳米片的尺寸略有减小(见图3(c))。表明,合成的三维纳米结构的MnO₂具有更高的比表面积,可以更好地与电解质接触,在反应过程中提供更多的活性位点。为提高电极在循环过程中的导电性和稳定性,将导电炭黑和海藻酸钠的混合物涂覆在Fe掺杂的MnO₂碳布表面(见图3(d))。



(a)—初始碳布;(b)—电极A(纯MnO₂);(c)—电极B(Fe掺杂MnO₂);(d)—电极D(涂覆Super P+SA/Fe掺杂MnO₂)。
(a)—initial carbon cloth;(b)—electrode A (pure MnO₂);(c)—electrode B (Fe-doped MnO₂);(d)—electrode D (coated with Super P+SA/Fe doped MnO₂) .

图3 初始碳布、电极A、电极B和电极D的SEM图

Figure 3 SEM images of initial carbon cloth, electrode A, electrode B and electrode D

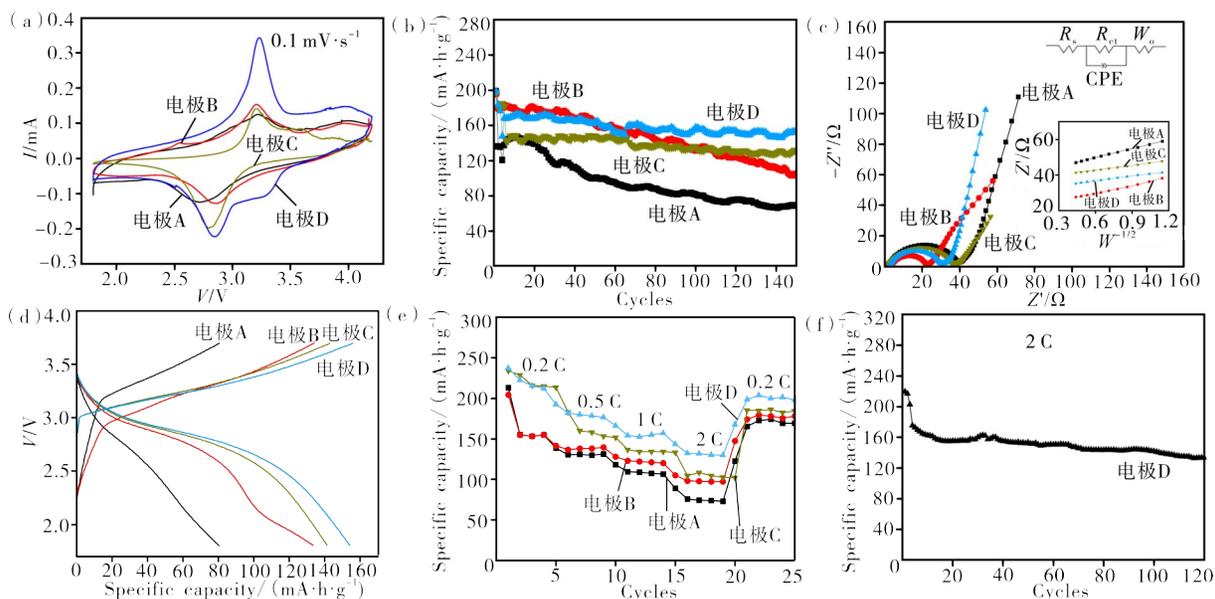
2.2 MnO₂正极电化学性能

为了研究Fe掺杂对MnO₂性能的影响,将电极A、电极B、电极C和电极D分别组装成纽扣电池,在室温下进行循环伏安测试(CV)、恒流充放电测试和电化学阻抗测试(EIS),结果如图4所示。从图4(a)可见:MnO₂存在一对还原氧化峰,分别对应着锂离子

的嵌入和脱出;电极D的氧化还原峰的形状更加清晰,峰电流更大。说明,锂离子在电极D中更容易嵌入和脱出。从图4(b)可见:在0.5 C的电流密度下,电极A、电极B、电极C和电极D的首圈放电比容量相差不大,分别为198.5、195.9、197.1和198.2 mA·h·g⁻¹;循环100圈后,电极D的比容量和容量保持率均高于电极A、电极B和电极C,其比容

量和容量保持率分别为 $151.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 76.6% ，而电极 A 的比容量、容量保持率仅为 $68.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 34.4% ，电极 B 的比容量、容量保持率为 $104.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 53.3% ，电极 C 的比容量、容量保持率为 $129.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 65.8% 。说明，Fe 的掺杂使得材料的电化学性能提高，并且导电炭黑和海藻酸钠的加入对电化学性能的影响更大，提高了循环性能。从图 4(c) 可见，当 Fe 的掺入时，电极 B 的电荷转移电阻 (R_{ct}) 为 22.3Ω ，而未掺杂的电极 A 的电荷转移电阻 (R_{ct}) 为 40.2Ω 。说明，Fe 掺杂降低了 MnO_2 的

电荷转移电阻。从图 4(d) 可见，电极 B、电极 C 和电极 D 经 100 圈循环后，充放电平台仍较明显。相较而言，电极 D 有着较高的放电平台和较低的充电平台，表明电极 D 具有较小的极化。从图 4(e) 可见，电极 D 的比容量明显高于电极 A、电极 B 和电极 C，当电流密度为 2 C 时，电极 D 的比容量为 $131.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，而电极 A、电极 B、电极 C 的比容量分别为 74.2 、 97.5 和 $108.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从图 4(f) 可见，在 2 C 下，电极 D 前 3 圈循环为小电流活化，循环 120 圈后比容量为 $133.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 、容量保持率为 76.1% 。



(a)— $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下的循环伏安曲线；(b)—电池在 0.5 C 下的循环性能；(c)—电池循环前的交流阻抗谱；(d)—循环 100 圈后电池放电容量-电压曲线对比；(e)—电极倍率性能；(f)—电极 D 在 2 C 下的循环性能。
(a)—cyclic voltammety curve at $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ；(b)—cycle performance of the battery at 0.5 C ；(c)—AC impedance spectrum of the battery before cycle；(d)—comparison of battery discharge capacity-voltage curves after 100 cycles；(e)—electrode rate performance；(f)—the cycle performance of electrode D at 2 C 。

图 4 电极 A、电极 B、电极 C 和电极 D 电化学性能

Figure 4 Electrochemical properties of electrodes A, B, C and D

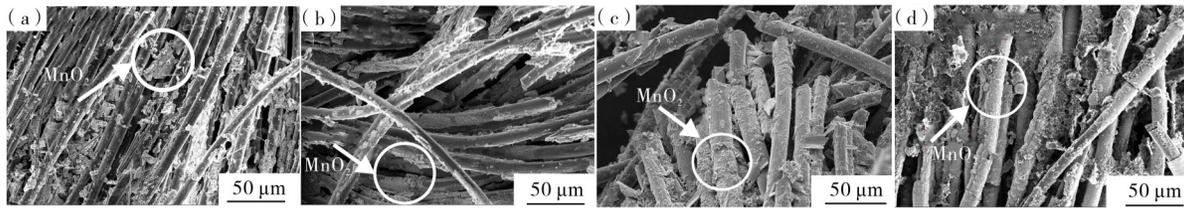
表 2 为通过计算得到的锂离子扩散系数。由表 2 可知，电极 A、电极 B、电极 C、电极 D 的锂离子扩散系数分别为 1.90×10^{-14} 、 2.41×10^{-14} 、 5.81×10^{-14}

表 2 电极 A、电极 B、电极 C 和电极 D 的锂离子扩散系数
Table 2 Lithium-ion diffusion coefficients of electrodes A, B, C and D

样品	$D/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
电极 A	1.90×10^{-14}
电极 B	2.41×10^{-14}
电极 C	5.81×10^{-14}
电极 D	6.65×10^{-14}

和 $6.65 \times 10^{-14} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。表明，当 Fe 掺入及涂覆导电炭黑和海藻酸钠后， MnO_2 的锂离子扩散系数增大，有利于 MnO_2 电化学性能的提升。

图 5 为电极 A、电极 B、电极 C 和电极 D 循环 100 圈后的 SEM 图。从图 5 可见，经 100 圈循环后，电极 A 的大部分活性物质 MnO_2 从 CC 上脱离（见图 5(a)）；电极 B 和电极 C 相对于电极 A 而言，脱落情况有所改善（见图 5(b) 和 (c)）；电极 D 在循环后仍保持完整的结构，有着更高的稳定性（见图 5(d)）。表明，Fe 掺杂及涂覆 Super P 和 SA 提高了 MnO_2 循环中结构的稳定性。



(a)—电极 A;(b)—电极 B;(c)—电极 C;(d)—电极 D。

(a)—electrodes A;(b)—electrodes B;(c)—electrodes C;(d)—electrodes D.

图5 电极 A、电极 B、电极 C 和电极 D 循环 100 圈后的 SEM 图像

Figure 5 SEM images of electrodes A, B, C and D after 100 cycles

3 结论

本文通过水热法在碳布上生长 ϵ - MnO_2 纳米片,以 $\text{FeSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 为 Fe 源进行掺杂,将导电炭黑和海藻酸钠的混合物涂覆在碳布表面,并对其形貌结构以及电化学性能的分析,同时研究了 Fe 掺杂和 Super P 与 SA 对 MnO_2 正极的影响。研究发现,Fe 掺杂和添加导电炭黑和海藻酸钠,不但可以减小 MnO_2 纳米片的尺寸,而且还降低了 MnO_2 电荷转移电阻,提高了锂离子扩散系数。电化学测试表明,当 Fe 掺杂和 Super P 和 SA 的混合物添加后,在 0.5 C 下循环 100 圈后,纯 MnO_2 的放电容量提高了 $83.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,并且在 2 C 的电流密度下循环 120 圈后比容量为 $133.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,表现出良好的电化学性能。

参考文献:

- [1] MA W, ZHANG Y, PAN S, et al. Smart fibers for energy conversion and storage [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(12): 7009-7061.
- [2] XIE C, GUO Y, ZHENG Z. Pushing the limit of flexible batteries [J]. *CCS Chemistry*, 2023, 5(3): 531-543.
- [3] LI M, LU J. Cobalt in lithium-ion batteries [J]. *Science*, 2020, 367(6481): 979-980.
- [4] MOAZZEN E, KUCUK K, ARYAL S, et al. Nanoscale MnO_2 cathodes for Li-ion batteries: Effect of thermal and mechanical processing [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 448: 227374.
- [5] 谢慰,张海燕,陈易明,等.超级电容器电极材料的制备与性能研究 [J]. *材料研究与应用*, 2008, 2(4): 483-485.
- [6] JULIEN C M, MAUGER A. Nanostructured MnO_2 as electrode materials for energy storage [J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(11): 396.
- [7] JULIEN C M, MASSOT M, POINSIGNON C. Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2004, 60(3): 689-700.
- [8] HASHEM A M A, MOHAMED H A, BAHLOUL A, et al. Thermal stabilization of tin-and cobalt-doped manganese dioxide [J]. *Ionics*, 2008, 14: 7-14.
- [9] WANG M, YANG Q, ZHANG T, et al. Facile synthesis of β - MnO_2 /polypyrrole nanorods and their enhanced lithium-storage properties [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(24): 19952-19956.
- [10] HE H, FU C, AN Y, et al. Biofunctional hollow γ - MnO_2 microspheres by a one-pot collagen-templated biomineralization route and their applications in lithium batteries [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(59): 37040-37048.
- [11] TANG C, WANG X, MA M, et al. Optimizing the electrons/ions diffusion kinetics in δ - MnO_2 for realizing an ultra-high rate-capability supercapacitor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144784.
- [12] ZHAO W, KONG Q, WU X, et al. ϵ - MnO_2 @C cathode with high stability for aqueous zinc-ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 605: 154685.
- [13] JIAO F, BRUCE P G. Mesoporous crystalline β - MnO_2 —A reversible positive electrode for rechargeable lithium batteries [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(5): 657-660.
- [14] HASHEM A M A, MOHAMED H A, BAHLOUL A, et al. Thermal stabilization of tin-and cobalt-doped manganese dioxide [J]. *Ionics*, 2008, 14: 7-14.
- [15] MALANKAR H, UMARE S S, SINGH K. Room temperature synthesis of Li-doped MnO_2 and its electrochemical activity [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(23): 2016-2018.
- [16] RADICH J G, CHEN Y S, KAMAT P V. Nickel-doped MnO_2 nanowires anchored onto reduced graphene oxide for rapid cycling cathode in lithium ion batteries [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2013, 2(10): M3178.
- [17] TU F, WU T, LIU S, et al. Facile fabrication of MnO_2 nanorod/graphene hybrid as cathode materials for lithium batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 106: 406-410.
- [18] LI J, ZHAO Y, WANG N, et al. Enhanced performance of a MnO_2 -graphene sheet cathode for lithium ion batteries using sodium alginate as a binder [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(26):

- 13002-13004.
- [19] JOHNS P, ROBERTS M, OWEN J. Conformal electrodeposition of manganese dioxide onto reticulated vitreous carbon for 3D micro battery applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(27): 10153-10159.
- [20] WANG X Y, CHENG Q, HUANG T, et al. Effect of calcination atmosphere on Li/Ni disorder and electrochemical performance of layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27 (2) : 437-442.
- [21] WANG X, HAO H, LIU J, et al. A novel method for preparation of macroporous lithium nickel manganese oxygen as cathode material for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(11): 4065-4069.
- [22] TIAN F X, LI H, ZHU M, et al. Effect of MnO_2 polymorphs' structure on low-temperature catalytic oxidation: Crystalline controlled oxygen vacancy formation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(16): 18525-18538.
- [23] ZENG J, WANG S, LIU Q, et al. High-capacity V-/Sc-/Ti-doped MnO_2 for Li/ MnO_2 batteries and structural changes at different discharge depths [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 127: 115-122.

Preparation and Electrochemical Properties of Fe Doped $\epsilon\text{-MnO}_2$ Nanosheets

YAN Yeba[†], DENG Biwen[†], TAO Tao^{*}, LU Shengguo^{*}

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Manganese dioxide is a promising candidate for the next generation lithium battery cathode materials owing to its abundant resources, low cost and environmentally friendly nature. The diversity of manganese dioxide crystal provides an opportunity to optimize electrode material preparations and structural configurations, thereby enabling the fabrication of electrodes with excellent lithium intercalation/deintercalation properties. However, significant volume changes and low intrinsic conductivity of manganese dioxide during cycling process lead to rapid capacity decay. To address these challenges, it is possible to construct nanostructured MnO_2 , incorporate other elements for structural stabilization, and form composites with highly conductive carbon materials. In order to improve the electrochemical properties of manganese dioxide, potassium permanganate (KMnO_4) and ferrous sulfate octadecahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) were used as raw materials to grow Fe-doped manganese dioxide (MnO_2) nanosheets on carbon cloth (CC). A mixture of conductive carbon black (Super P) and sodium alginate (SA) was applied to the electrode surface in order to improve the conductivity and stability of the nanosheet cathode. The morphology and structure of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. Electrochemical properties of the samples were studied by cyclic voltammetry (CV) and constant current charge-discharge methods. The results show that Fe doping effectively reduced particle size and charge transfer resistance (R_{ct}), consequently improving electrochemical performance. After further coating the electrode with Super P and SA, the lithium-ion diffusion coefficient of the electrode was increased, and the long-cycle performance and rate performance were further improved. The discharge specific capacity of the material was $151.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles at a current density of 0.5 C , which was $83.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ higher than that of pure MnO_2 prepared under the same conditions. At the current density of C , the specific capacity of the nanosheet electrode is $133.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ after 120 cycles.

Keywords: $\epsilon\text{-MnO}_2$; hydrothermal method; Fe doping; lithium-manganese secondary battery; lithium battery; nanosheets; cathode materials