

钾离子电池锰基正极材料研究进展

杨佳悦, 唐煜

成都大学, 机械工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2024年1月15日; 录用日期: 2024年2月21日; 发布日期: 2024年2月29日

摘要

化石能源枯竭促进规模储量需求的不断增加。钾离子电池因其成本低廉、元素丰度高、理论工作电压高以及电解液中 K^+ 卓越的传输动力学, 将有望成商用锂离子电池的替代品。石墨作为钾离子电池负极展现出了优异的循环稳定性, 因此, 寻找与之相配的正极材料是钾离子电池面临的主要挑战。层状过渡金属氧化物因其结构稳定、合成过程简单及价格低廉等优点而被广泛研究。与以往对钾离子电池电极材料的综述不同, 本文从锰基层状氧化物失效机理入手, 结合各种改性方法, 如阴、阳离子掺杂、形貌设计和调整截止电压等策略以提高电化学性能。最后, 对未来钾离子电池领域的主要研究方向和热点进行了展望。

关键词

改性方法, 元素掺杂, 形貌设计, 钾离子电池, 层状过渡金属氧化物

Research Progress on Manganese-Based Cathode Materials for Potassium-Ion Batteries

Jiayue Yang, Yu Tang

School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

Received: Jan. 15th, 2024; accepted: Feb. 21st, 2024; published: Feb. 29th, 2024

Abstract

The depletion of fossil fuels has led to an increasing demand for large-scale reserves. Potassium-ion batteries are expected to be a replacement for commercial lithium-ion batteries due to their low cost, high element abundance, high theoretical operating voltage, and excellent transport kinetics of K^+ in the electrolyte. Graphite exhibits excellent cycling stability as the anode of potassium-ion batteries, so finding a suitable cathode material is the main challenge for potas-

assium-ion batteries. Layered transition metal oxides have been widely studied due to their stable structure, simple synthesis process, and low price. Different from the previous reviews on electrode materials for potassium-ion batteries, this paper starts from the failure mechanism of Mn-based layered oxides and combines various modification methods, such as anion and cation doping, morphology design, and adjustment of cut-off voltage to improve electrochemical performance. Finally, the main research directions and hotspots in the field of potassium-ion batteries in the future are prospected.

Keywords

Modification Methods, Elemental Doping, Potassium-Ion Batteries, Layered Transition Metal Oxides

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

化石燃料是目前全世界使用最广泛的能源, 然而伴随着化石能源资源日益短缺和其带来的日益增长的环境污染, 开发可再生能源(太阳能、风能、潮汐能等), 建立环保、高效的新能源结构体系已成为现代能源发展的重要趋势[1]。在电化学能源中, 电化学二次电池具有能量转化效率高、清洁无污染、方便灵活等优点。然而, 商用的锂离子电池中的重要资源锂元素储量有限[0.001% (质量)]且分布不均[2], 并且锂离子电池中的不同组成元素的回收效率差异很大, 出于经济考虑, 其中锂元素目前几乎不能再循环[3]。

在过去的几年里, 钠离子电池(SIBs)和钾离子电池(PIBs)被认为是很有前途的锂离子电池替代品, 因为它们的电化学原理相似, 但较锂离子电池在地壳中有着及其丰富的资源, 而且不与铝集流器发生合金反应。图 1(a)显示, 钾离子电池具有与锂离子电池相同的“摇椅式电池”工作机制, 使得 K^+ 在正极和负极电极材料之间来回穿梭实现可逆地插层/脱嵌[4]。与 SIBs 相比, PIBs 具有一些独特的优点: 1) 相对于标准氢电极(SHE), Li/Li^+ 、 Na/Na^+ 和 K/K^+ 的标准氧化还原电位分别为 -3.04 、 -2.71 和 -2.93 V, 最低的氧化还原电位代表钾离子电池可以获得更高的工作电压和比能量[5]; 2) 在 PC 溶液中, 钾离子不仅有着比钠、锂离子更小的斯托克半径, 使得钾离子电池的电解液拥有更高的离子电导率, 扩散动力学更快; 3) K^+ 在石墨中的初始电化学插入, 具有 $279 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的理论容量, 而 Na^+ 几乎不能插入石墨[6]。因此目前来看, 钾离子电池的负极研究水平已远远领先于正极材料, 而正极材料电化学性能的好坏直接决定了整个电池的性能。

钾离子电池正极材料分为四类: 层状过渡金属氧化物正极材料[7] [8] [9]、聚阴离子类正极材料[8] [9] [10] [11]、普鲁士蓝类似物正极材料[12] [13] [14] [15] [16]、有机类正极材料[17] [18] [19]。图 1(b)比较了 2021~2023 年报道的钾离子正极材料的科研文章数量。在各种钾离子电池正极材料中, 层状金属氧化物 (K_xTMO_2 ; $TM = Mn, Co, Ni, Fe, V, Cr$ 等及其混合物)因具有结构稳定、合成过程简单及价格低廉等优点而被广泛研究。图 1(c)显示了层状过渡金属氧化物的优点。然而, 在大尺寸 K^+ (1.38 \AA VS Li^+ : 0.76 \AA) 的插层/脱嵌过程中, 层状金属氧化物会发生不可逆相变, 这严重阻碍了层状金属氧化物发展, 危害其可逆容量和循环寿命。因此, 制定合理的结构优化策略是提高材料电化学性能的关键, 这决定了正极材料商业化生产的可行性。与以往对钾离子电池电极材料的综述不同, 本文从层状氧化物结构入手, 结合各种改性方法, 如阳离子取代、阴离子取代、形貌设计和调整截止电压等策略以提高电化学性能。最后,

对未来钾离子电池层状金属氧化物正极领域的主要研究方向和热点进行了展望。

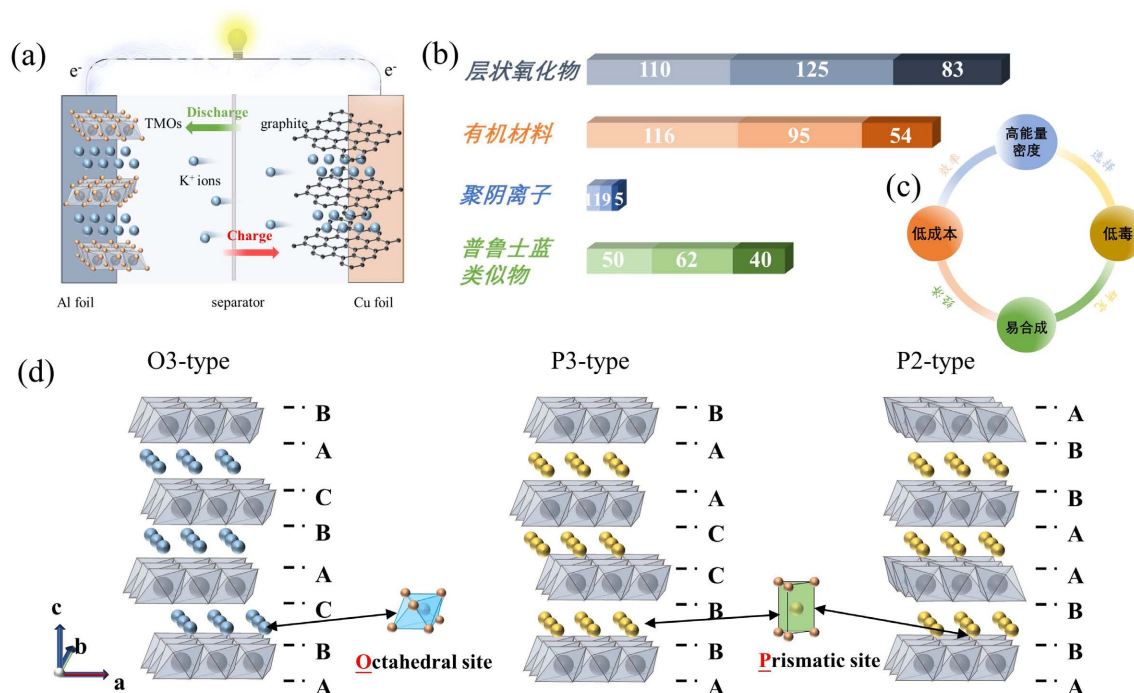


Figure 1. (a) Schematic diagram of the working mechanism of a typical potassium-ion battery; (b) the number of scientific papers on potassium cathode materials in 2021~2023 (data collected by Web of Science, 03 November 2023, searched for “potassium cathode”); (c) advantages of layered transition metal oxides; (d) Schematic diagram of O3, P3 and P2-type A_xMO₂ crystal structures

图 1. (a) 典型的钾离子电池全电池工作机理示意图; (b) 2021~2023 年关于钾阴极材料的科学论文数量(数据通过 Web of Science, 2023 年 11 月 03 日收集, 以 “potassium cathode” 为关键词进行搜索); (c) 层状过渡金属氧化物的优点; (d) O3 型、P3 型、P2 型 A_xMO₂ 晶体结构示意图

2. 层状锰基氧化物

层状锰基氧化物作为一种电化学储能材料, 因其较高的能量密度, 简单的结构和易于合成, 得到了广泛的研究[20] [21] [22]。该化合物结构分为碱金属(AM)离子层和过渡金属氧化物(TMO₂)层两部分, 其中 TMO₂ 四面体层由边缘共享的 TMO₆ 八面体构成。分层框架可根据两个相邻氧层之间的氧堆叠和 AM 离子环境主要可分为三种, 包括 P2 型, P3 型和 O3 型[23]。“P”和“O”分别代表碱金属 K⁺的棱柱形和八面体配位环境, 而“2”和“3”表示每个晶胞内与不同氧化物填料配位的 TM 层数。这些分层结构的示意图如图 1(d)所示。具有 K_xTMO₂ (TM: 过渡金属)通式的 K 基层状氧化物可分为两种主要结构: P2、P3 和 O3 结构结晶。O3 型层状材料以 ABCABC 模式堆叠, 而 P3 型和 P2 型分别以 ABBCCA 和 ABACAB 模式堆叠。钾离子电池层状锰基氧化物因其高成分多样性而受到广泛关注, 该多样性为电池中的电极提供了可调节的电化学性能[24] [25] [26]。然而初始含钾量不足[27]和正极材料在插层/脱嵌过程中由 Mn³⁺引起的 Jahn-Teller 效应, 使得钾离子电池应用受到一定程度的制约[28]。各种组合物的出现, 形成了复杂的结构化学, 这对层状堆叠结构, 导电性和氧化还原活性具有决定性作用, 这有可能成为功能材料性能的新途径。

2.1. P2 型锰基层状氧化物

作为一种成功的 K⁺插入宿主, P2 型材料拥有最简单的结构模式, 过渡金属层交错堆叠形成对称结构,

碱金属层的棱柱型支撑对大尺寸 K^+ 的稳定结构在 PIBs 稳定循环中起着至关重要的作用。然而, 在连续插层/脱嵌大尺寸 K^+ 的过程中, 由于板层的剧烈滑动, P2 相经常发生意想不到的相变, 这很容易导致不可逆的结构变形和快速的容量衰减。因此, 制定合理的结构优化策略是提高材料电化学性能的关键, 这决定了层状氧化物正极材料的发展。

通过有效的金属离子掺杂或取代方法, 可以优化层状氧化物的晶格结构, 从而提高其结构稳定性, 改善电化学性能, 这已被广泛应用于 SIBs 的层状氧化物阴极[29] [30] [31]。而对于钾离子正极层状氧化物中金属离子取代的研究尚处于起步阶段。其中 Ni 被选为掺杂剂, 是因为 Ni^{2+} (0.69 Å) 和 Mn^{3+} (0.645 Å) 有相似离子半径[32], 通过诱导阳离子重排, 可有效减缓正极材料在插层/脱嵌过程中由 Mn^{3+} 引起的 Jahn-Teller 效应, 避免结构退化, 提高电化学性能。例如, Zhang 等人设计了 P2 型 $K_{0.44}Ni_{0.22}Mn_{0.78}O_2$ 新型 Ni/Mn 基层状氧化物[33], 通过降低 Mn^{3+} 的比值来抑制 Jahn-Teller 效应(图 2(a))。在 1.5~4.0 V 的电压窗口内初始容量为 $125.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, Ni^{2+} 和 Mn^{4+} 在充放电过程中均表现出电化学活性。原位 XRD 图案揭示了 P2 型相下典型的固溶反应, 表明一个稳定的层状框架, 钾离子插层/脱嵌过程中 TMO_2 板没有发生滑动。因此, 阴极在电流密度为 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的情况下, 经过 500 次循环后, 容量保持率约为 67%, 具有令人满意的循环稳定性。结果进一步证实, 掺入适量的 Ni 可以有效减少结构降解, 产生更多的 K^+ 迁移通道, 从而保证优异的放大倍率和循环能力。

此外, 通过制备多种金属氧化物的结构设计策略已显示出其在 K^+ 储存方面的潜力, 通过利用各种金属的协同作用来实现改善的电化学性能[34] [35]。如 Xu 等研究了 Ni、Ti 部分取代 Mn 对此类正极材料电化学性能的影响[34]。由于晶体结构中 Ti^{4+} 和 Ni^{2+} 取代了 Mn^{3+} , 导致了电压分布的平稳变化这不仅缓解了 K/空位排序对电压平台的影响, 还可能减缓 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 畸变诱发的层状结构变化。采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算来研究层状结构的详细信息。Ni 和 Ti 共掺杂的 P2-type $K_{0.6}Mn_{0.8}Ni_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ 在 MnO_6 八面体中显示出更均匀的 Mn-O 键的键长, 表明化学共取代策略抑制了 Jahn-Teller 效应。实验结果表明, P2-type $K_{0.6}Mn_{0.8}Ni_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ 正极在 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下超过 100 次循环, 可保持其初始容量的 88%。

研究人员还发现阴离子掺杂策略在提高钾离子电池正极材料电化学性能中也展示出优异的结果。例如, Xu 等人报告了一种引入 F 部分取代 O^{2-} 以增大层状结构的策略(图 2(b)), 配制成 P2 型 $K_{2/3}Mn_{7/9}Ni_{1/9}Ti_{1/9}O_{17/9}F_{1/9}$, 该策略最近更有利于快速 K^+ 转变而不进行剧烈的结构破坏[36]。F 阴离子的引入通过降低 Mn 元素的平均价来有效地增加氧化还原活性 Mn 阳离子浓度, 从而提供了从 $Mn^{3+/4+}$ 氧化还原偶得到更多的可逆容量, 而不是氧氧化还原。这种阴离子掺杂策略使阴极能够提供 $132.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆容量, 结构中具有 $0.53K^+$ 可逆插层。结果证明, 通过阴离子和阳离子共掺杂结构设计在增加离子扩散途径和增加碱金属离子扩散速率方面具有显著效果。

目前, 对层状金属氧化物的研究主要集中在活性金属中心和比例的调整, 反应机理的确定和结构分析。然而, 正极材料的形貌也对电化学性质有深远的影响[37]。传统的样品制备方法通常产生形状不规则的颗粒, 其表面结构容易被破坏并逐渐渗透通过其本体相, 导致结构塌陷和副反应。因此, 受控合成具有良好形貌的层状氧化物材料不仅可以提高库伦效率, 还可以获得高可逆容量, 这有助于通过阴极实现 K^+ 的充分储存。例如, Deng 等报道了 P2 型分层 $K_{0.65}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 微球[38]。独特的微球结构不仅大大缩短了 K^+ 的扩散距离, 还缓解了 K^+ 连续插层/脱嵌引起的内部应变, 从而改善了反应动力学和结构稳定性, 提高了 P2- $K_{0.65}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 的循环稳定性和倍率性能(图 2(c))。其在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时具有 $103 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的快速传输能力, 并且在 350 次循环后具有 78% 的容量保留率。构建以微球为阴极、硬碳为阳极的全电池, 证明了其具有优秀的商用潜质(100 次循环后保留 > 80%)。

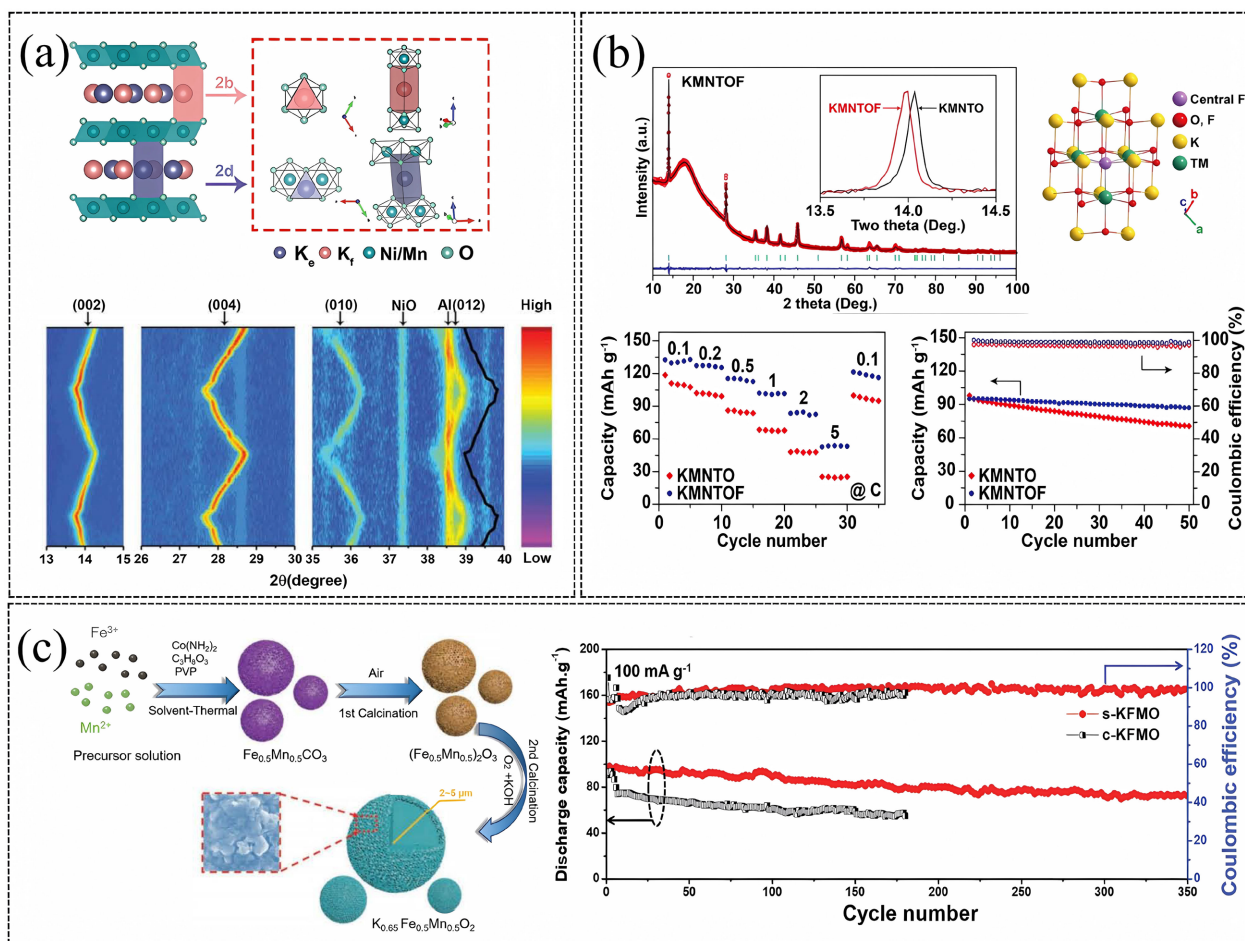


Figure 2. (a) Schematic diagram of the P2 hexagonal symmetry structure and *in-situ* XRD patterns during the first two charge-discharges [33]; (b) XRD refinement and local plots, F local environmental simulation plots, magnification plots, and the long-cycling performance of the sample at 1C [36]; (c) Schematic diagram of the synthesis and cycling properties of the microspheres [38]

图 2. (a) P2 型六方对称结构示意图和前两次充放电时的原位 XRD 图谱[33]; (b) XRD 细化图和局部图、F 局部环境模拟图、倍率图以及样品在 1C 下的长循环性能[36]; (c) 微球的合成示意图和循环性能图[38]

2.2. P3 型锰基层状氧化物

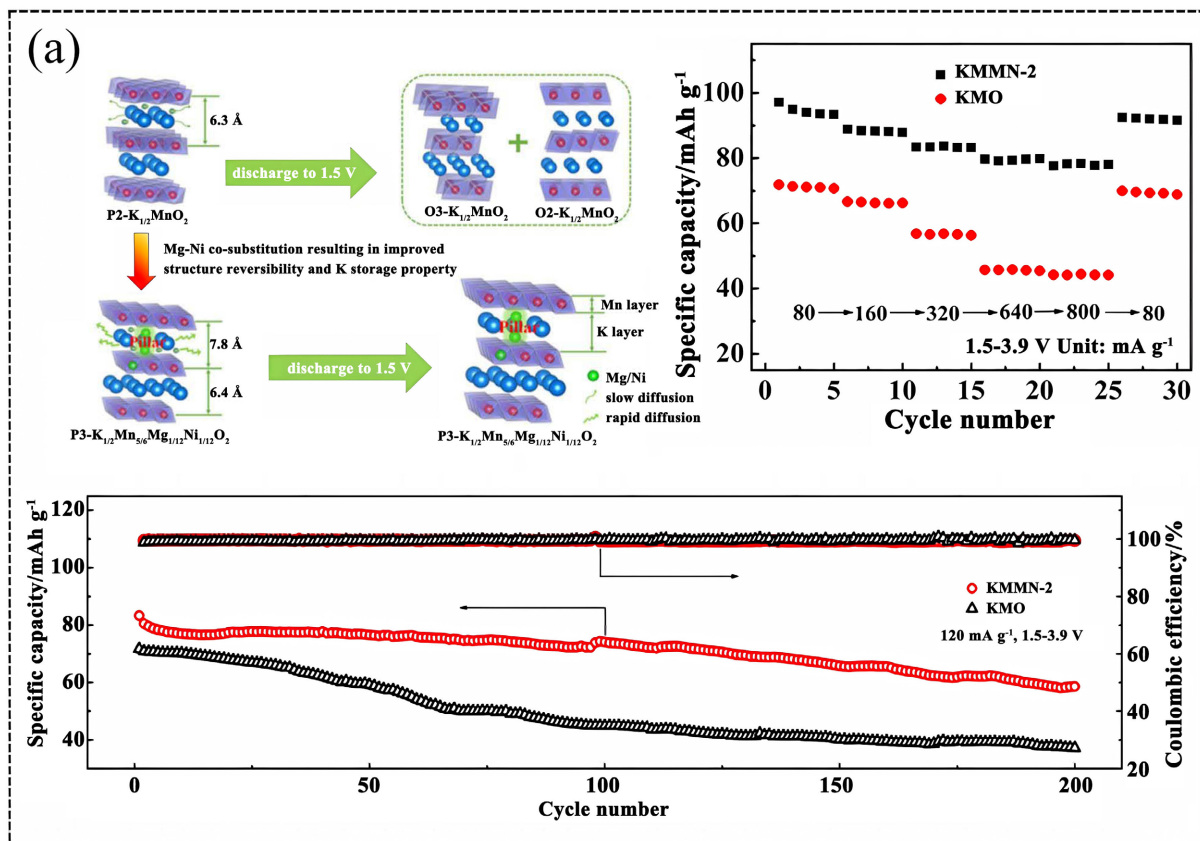
在对层状氧化物结构的长期学术研究中,更多的结晶相受到关注。特别是 P3 相被认为是与 O3 和 P2 相相关的独特结晶相[39]。碱金属离子在棱柱状位置的局部环境以及特定的扩散途径决定了 P3 相独特的电动力学。此外, P3 相层状氧化物比 O3 相具有更高的可逆容量和速率性能[40]。Liu 等人报道了 P3-K_{0.45}MnO₂ 作为插层主机,研究了其 K⁺ 储能特性[41]。该研究强调了含钾氧化锰化合物(P2/P3-K_xMnO₂) 是 KIB 的有前途的阴极材料。然而, P3 型层状氧化物的非对称性特殊结构在 K⁺ 插层/脱嵌过程中可能会被破坏,因此 P3 型氧化物不可避免地表现出不良的循环寿命。因此,必须优化 P3 型氧化物的碱金属离子迁移路径和电动力学性能,以满足 PIB 在储能领域的实际应用要求。

到目前为止,层状过渡金属氧化物的电动力学性能已经有了实质性的改善,尤其是元素替代由于有效改善了电动力学性能而受到了广泛关注。与 P2 结构类似,金属离子掺杂可有效缓解反应过程中的 Mn³⁺ 引起的 Jahn-Tell 效应,部分离子掺杂还会起到扩大和稳定层间距,提高反应过程中的离子脱嵌速率。例如, Liu 等人报告了一种将镍和镁引入 TM 层以稳定层状结构的策略[42],配制成 P3-K_{1/2}Mn_{5/6}Mg_{1/12}Ni_{1/12}O₂ (图

3(a)。Mg²⁺和 Ni²⁺的一部分占据 K⁺层, 起到“钉柱”的作用, 抑制 K⁺在插层/脱嵌过程中的层间滑动。“Mg-Ni 钉扎效应”不仅抑制了相变, 还减少了电池体积变化, 从而提高了循环性能。结果进一步证实, 适量的离子取代可以有效减少结构降解, 从而保证优异的放大倍率和循环能力。

高熵氧化物作为一种新方法, 引入了一种开发具有独特性能的先进材料的概念, 这是传统材料仅含有一种或几种优势元素所无法实现的。如多元材料 Co、Mg、Cu 和 Ti 通过形成 P3-K_{0.45}Mn_{0.6}Co_{0.1}Mg_{0.1}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O₂ 的固溶体引入 TM 层以抑制 Mn³⁺的 Jahn-Teller 畸变[43], 在保持高比容量的同时实现高 K⁺离子输运率和减轻体积变化(图 3(b))。因此, 在全电池中, K_{0.45}Mn_{0.6}Co_{0.1}Mg_{0.1}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O₂ 阴极在 50 mA·g⁻¹时表现出 100 mA·h·g⁻¹的高容量, 提供了优越的倍率能力(500 mA·g⁻¹时 65.8 mA·h·g⁻¹)和循环稳定性(在 100 mA·g⁻¹下循环 350 次后 67.8 mA·h·g⁻¹)。这些结果展示了多元素掺杂诱导五元无序过渡金属是提高层状氧化物电化学性能的有效策略, 并为先进钾离子电池正极材料的设计提供了新的指导。

其次, 通过分层球形结构设计和金属离子掺杂相结合的策略, 可以进一步显著缓解不可逆结构演化, 提高电化学性能。最近报道了 P3-K_{0.5}Mn_{0.72}Ni_{0.15}Co_{0.13}O₂, 通过 Ni、Co 共取代 Mn 位点, 以抑制 Mn³⁺的 Jahn-Teller 效应, 并且独特的亚微米大小的初级颗粒组成的密集堆积的次级微球层状结构扩散距离短, 能有效促进钾离子的迁移, 还能承受连续的 K⁺插层/脱嵌所带来的高应力[44]。其在 10 mA·g⁻¹条件下具有 82.5 mA·h·g⁻¹的可逆容量, 在 500 mA·g⁻¹条件下具有 57.9 mA·h·g⁻¹的卓越倍率性能; 在 50 mA·g⁻¹条件下循环 100 次后具有 85%的容量保持率。即使在 200 mA·g⁻¹下循环, 在 300 次循环后仍保持 75%的容量保留。此外, 高振实密度的 P3 型 K_{0.5}Mn_{0.72}Ni_{0.15}Co_{0.13}O₂ 微球可以提高电极的压实密度, 从而获得基于阴极电极体积的 121.1 Wh L⁻¹的高体积能量密度。



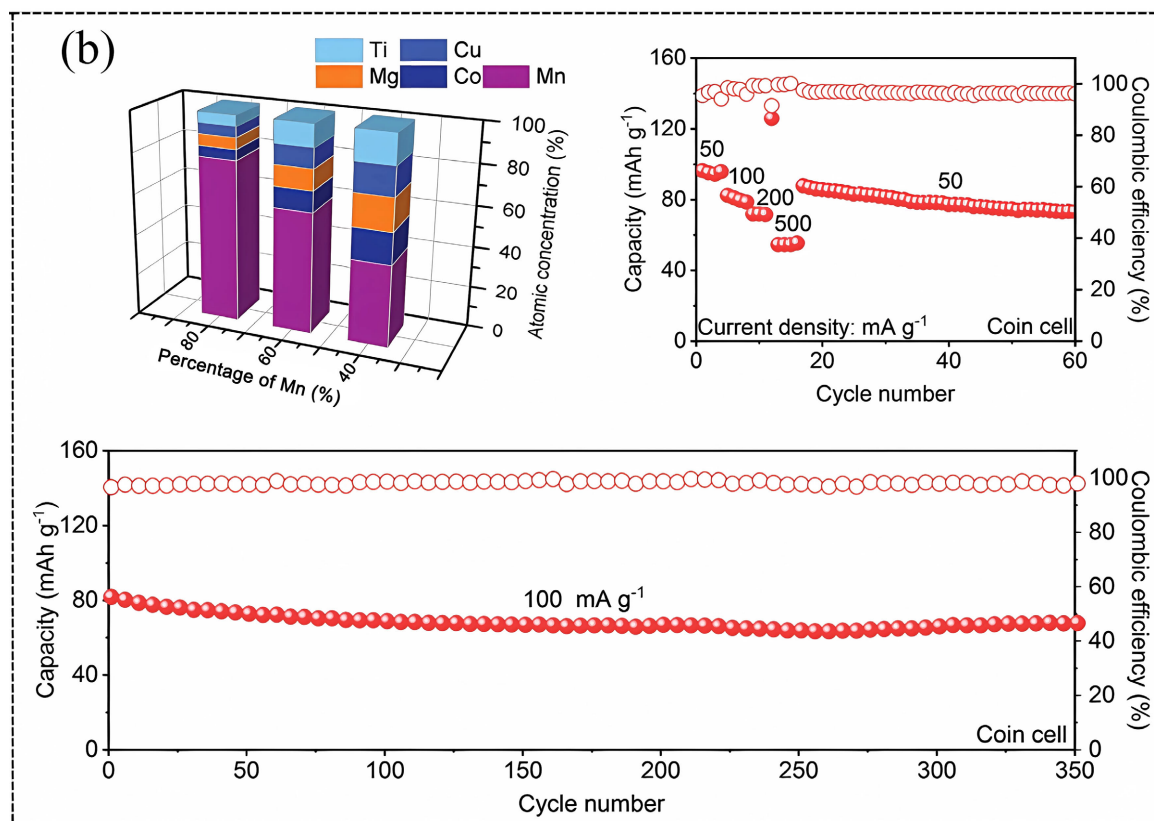


Figure 3. (a) Schematic diagram of phase transition suppression, rate performance diagram, and cycle performance and coulomb efficiency diagram [42]; (b) ICP-MS elemental content plots, whole cell rate plots, and long-cycle plots [43]

图 3. (a) 相变抑制示意图、倍率性能图和循环性能与库仑效率图[42]; (b) ICP-MS 元素含量图、全电池倍率图和长循环图[43]

电压问题, 特别是高截止电压下的复杂相变问题, 严重阻碍了高可逆容量和高能量密度阴极材料的发展。最近, Kim 等人合成 P3-K_{0.5}MnO₂, 并研究了其在钾离子电池正极中的性能[45]。在 1.5~3.9 V 的电压窗口内, P3-K_{0.5}MnO₂ 电极提供约 100 mA·h·g⁻¹ 的可逆容量, 并在 20 次循环后保持了 81% 的原始容量。值得注意的是, 当上限电压高达 4.2V 时 P3-K_{0.5}MnO₂ 的初始容量高达 140 mA·h·g⁻¹。然而, 这种容量的增加是以牺牲循环性能为代价的, 在 1.5~4.2 V 电压范围内, 经过 20 次循环后, 仅能保留 30% 的初始放电容量。实验数据表明, 这种较差的循环稳定性可能是由发生在 4.0 V 以上高压区域内不可逆结构变化造成的。在放电过程中, 原位 XRD 谱图证明该材料的结构在 4 V 以下高度可逆。事实上, 降低截止电压并不是以降低可逆容量和能量密度为代价实现稳定循环性能的理想策略。因此, 如何设计合适的网格结构, 提高其在高压区的稳定性, 成为一个迫切需要解决的问题。

2.3. O3 型锰基层状氧化物

与 P2 和 P3 型氧化物相比, O3 型层状氧化物曾经受到较小的关注。但其独特的稳定结构, 为高稳定性和高电化学性能层状氧化物阴极材料设计提供了合适的模板。在 O3 型层状氧化物中, 碱金属元素占据正六面体位置, 与 P2 和 P3 占据棱柱状结构不同, 这使得碱金属在插层/脱嵌过程中具有较低的速率和较小的空间结构, 导致其可逆容量相对较低。例如, 通过比较 Ni、Fe、Mn 在 P3-K_{0.75}[Mn_{0.8}Fe_{0.1}Ni_{0.1}]O₂ 和 O3-K_{0.25}[Mn_{0.8}Fe_{0.1}Ni_{0.1}]O₂ 中的积分自旋矩, 测定了 K⁺插层/脱嵌过程中各过渡金属在 K_x[Mn_{0.8}Fe_{0.1}Ni_{0.1}]O₂ 中的氧化还原反应[40]。计算结果表明 O3 相由于从主体结构中提取 K⁺而减少了层间距离, 因此扩散缓

慢。而过渡金属离子在 $\text{P3-K}_{0.75}[\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$ 中能够提供足够的电子促进 K^+ 从结构中释放, 在 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 表现出 $120 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 高可逆容量。尽管 O3 型化合在提升速率方面有很大的进展, 但是, 现阶段研究人员研究上更偏向于钠离子电池[46] [47]和锂/钠离子电池[48] [49] [50], 对钾离子电池涉猎较少。

3. 总结

总的来说, PIB 是一种资源丰富、成本低廉的电池系统, 目前正引起人们极大的研究兴趣, 这使得它在大规模储能方面具有巨大的应用潜力。层状过渡金属氧化物因为其易于合成和成本低等优点, 已成为 PIB 潜在的正极材料。然而, 钾离子的体积更大, 这使得层状氧化物在充放电过程中的结构恢复变得更加困难, 它还会导致更快的容量衰减和更复杂的相变。如, P2 型结构在离子插层/脱嵌过程中的不可逆相变, P3 型结构高压状态下的不稳定问题导致更快的容量衰减, 和 O3 型结构在充放电过程中, 因为碱金属离子更偏向棱柱状位点而引起的一系列复杂相变和低容量问题。因此必须在阴极材料上实施适当的设计, 以便它们能够在长时间的循环中存活, 并具有令人满意的结构完整性和电化学稳定性。我们关注了目前 PIB 用先进阴极材料的研究进展, 重点关注其稳定性问题。一般来说, 现有的层状过渡金属氧化物正极材料在实际电池应用中仍不能满足人们的需要。如表 1 所示, 我们总结了层状氧化物正极材料的发展现状, 主要关注其电压窗口、可逆容量和循环稳定性。

Table 1. Electrochemical properties of some typical layered transition metal oxides

表 1. 一些典型层状过渡金属氧化物的电化学性质

结构	材料	电压	初始容量($\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	容量保持率	参考文献
P2	$\text{K}_{0.44}\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.78}\text{O}_2$	1.5~4.0 V	70 ($50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	90% (1~500 圈)	[33]
	$\text{K}_{0.6}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$	1.5~4.2 V	69.9 ($200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	88% (1~100 圈)	[34]
	$\text{K}_{2/3}\text{Mn}_{7/9}\text{Ni}_{1/9}\text{Ti}_{1/9}\text{O}_{17/9}\text{F}_{1/9}$	1.5~4.2 V	~97.5 ($100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	91% (1~50 圈)	[35]
	$\text{K}_{0.65}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	1.5~4.0 V	103 ($100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	78% (1~350 圈)	[38]
P3	$\text{K}_{1/2}\text{Mn}_{5/6}\text{Mg}_{1/12}\text{Ni}_{1/12}\text{O}_2$	1.5~3.9 V	83.3 ($120 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	70.4% (1~200 圈)	[42]
	$\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$	1.5~3.9 V	~75 ($1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	70.3% (1~500 圈)	[43]
	$\text{K}_{0.5}\text{Mn}_{0.72}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$	1.5~4.0 V	~61 ($200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	75% (1~300 圈)	[44]
	$\text{K}_{0.5}\text{MnO}_2$	1.5~3.9 V 1.5~4.2 V	100 ($120 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 140 ($120 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	81% (1~20 圈) 30% (1~20 圈)	[45]
O3	$\text{K}_{0.25}[\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$	-	-	--	[40]

4. 展望

对于今后钾离子电池层状金属氧化物设计可参考以下几点:

1) 为了减少结构的恶化, 可以适当提高 Mn 离子的价态, 以减少八面体中 Jahn-Teller 畸变的破坏作用, 从而减少 K^+ 在插层/脱嵌过程中的结构转变, 避免晶体结构的无序。此外, 合理设计氧化还原对组合 (如 $\text{Fe}^{3+/4+}$ 和 $\text{Mn}^{3+/4+}$) 有助于提高能量密度。因此, 合理利用双能级结构和掺杂元素的双配位设计思想可以为开发先进的钾离子电池层状金属氧化物正极材料提供有效途径。

2) 其次, 在高电位循环时, 碳酸盐溶剂形成的稳定的阴极中间相可以有效地防止电解质与活性物质之间的负反应。正极材料与电解质之间的自适应形成稳定的阴极中间相对电化学的稳定性和快速动力学具有重要意义。

3) 此外, 平衡生产成本和生产方式之间的关系是提高整体电化学性能的挑战, 也是 PIB 商业化的关键环节。可以通过调整结构类型、引入杂原子等技术手段, 帮助提高有限能量密度。结合对低成本、化学/热稳定性和电化学性能的需求, 开发最合适的元素组成和比例, 以生产适合大规模储能应用的经济适用型 PIB 正极材料。

尽管关于钾离子电池正极材料的研究迅速发展, 但这种新兴电池研究仍处于早期阶段。但是我们相信经过研究人员不断努力, 低成本、无毒性、易于合成的过渡金属层状氧化物在钾离子电池中的更大应用将在工业层面得到证实, 这有可能在不久的将来促进低成本钾离子电池在储能系统中的广泛应用。

参考文献

- [1] Hwang, J.Y., Myung, S.T. and Sun, Y.K. (2017) Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chemical Society Reviews*, **46**, 3529-3614. <https://doi.org/10.1039/C6CS00776G>
- [2] Hosaka, T., Shimamura, T., Kubota, K. and Komaba, S. (2019) Polyanionic Compounds for Potassium-Ion Batteries. *The Chemical Record*, **19**, 735-745. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800143>
- [3] Armand, M., Axmann, P., Bresser, D., Copley, M., Edström, K., Ekberg, C., Zhang, H., *et al.* (2020) Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art and Anticipated Developments. *Journal of Power Sources*, **479**, Article ID: 228708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708>
- [4] Li, W., Bi, Z., Zhang, W., Wang, J., Rajagopalan, R., Wang, Q., Wang, B., *et al.* (2021) Advanced Cathodes for Potassium-Ion Batteries with Layered Transition Metal Oxides: A Review. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 8221-8247. <https://doi.org/10.1039/D0TA12129K>
- [5] Kubota, K., Dahbi, M., Hosaka, T., Kumakura, S. and Komaba, S. (2018) Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion.” *The Chemical Record*, **18**, 459-479. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700057>
- [6] Luo, W., Wan, J., Ozdemir, B., Bao, W., Chen, Y., Dai, J., Hu, L., *et al.* (2015) Potassium Ion Batteries with Graphitic Materials. *Nano Letters*, **15**, 7671-7677. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03667>
- [7] Toriyama, M.Y., Kaufman, J.L. and Van Der Ven, A. (2019) Potassium Ordering and Structural Phase Stability in Layered $K_x\text{CoO}_2$. *ACS Applied Energy Materials*, **2**, 2629-2636. <https://doi.org/10.1021/acsam.8b02238>
- [8] Mathew, V., Kim, S., Kang, J., Gim, J., Song, J., Baboo, J.P., Kim, J., *et al.* (2014) Amorphous Iron Phosphate: Potential Host for Various Charge Carrier Ions. *NPG Asia Materials*, **6**, e138. <https://doi.org/10.1038/am.2014.98>
- [9] Obrezkov, F.A., Ramezankhani, V., Zhidkov, I., Traven, V.F., Kurmaev, E.Z., Stevenson, K.J. and Troshin, P.A. (2019) High-Energy and High-Power-Density Potassium Ion Batteries Using Dihydrophenazine-Based Polymer as Active Cathode Material. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **10**, 5440-5445. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b02039>
- [10] Han, J., Li, G.N., Liu, F., Wang, M., Zhang, Y., Hu, L., Xu, M., *et al.* (2017) Investigation of $K_3V_2(\text{PO}_4)_A/\text{C}$ Nanocomposites as High-Potential Cathode Materials for Potassium-Ion Batteries. *Chemical Communications*, **53**, 1805-1808. <https://doi.org/10.1039/C6CC10065A>
- [11] Hu, Y., Tang, W., Yu, Q., Wang, X., Liu, W., Hu, J. and Fan, C. (2020) Novel Insoluble Organic Cathodes for Advanced Organic K-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article ID: 2000675. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000675>
- [12] Bie, X., Kubota, K., Hosaka, T., Chihara, K. and Komaba, S. (2017) A Novel K-Ion Battery: Hexacyanoferrate(II)/Graphitecell. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 4325-4330. <https://doi.org/10.1039/C7TA00220C>
- [13] Zhou, A., Cheng, W., Wang, W., Zhao, Q., Xie, J., Zhang, W., Li, J., *et al.* (2021) Hexacyanoferrate-Type Prussian Blue Analogs: Principles and Advances toward High-Performance Sodium and Potassium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2000943. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000943>
- [14] Lu, Y., Wang, L., Cheng, J. and Goodenough, J.B. (2012) Prussian Blue: A New Framework of Electrode Materials for Sodium Batteries. *Chemical Communications*, **48**, 6544-6546. <https://doi.org/10.1039/c2cc31777j>
- [15] Wang, Z., Dong, K., Wang, D., Luo, S., Liu, Y., Wang, Q., Zhao, N., *et al.* (2019) Ultrafine SnO_2 Nanoparticles Encapsulated in 3D Porous Carbon as a High-Performance Anode Material for Potassium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **441**, Article ID: 227191. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227191>
- [16] Eftekhari, A. (2004) Corrigendum to “Potassium Secondary Cell Based On Prussian Blue Cathode” [J. Power Sources 126 (2004) 221-228]. *Journal of Power Sources*, **136**, 201-201. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.003>
- [17] Zhao, Q., Lu, Y. and Chen, J. (2017) Advanced Organic Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1601792. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601792>

- [18] Zhang, W., Huang, W. and Zhang, Q. (2021) Organic Materials as Electrodes in Potassium-Ion Batteries. *Chemistry: A European Journal*, **27**, 6131-6144. <https://doi.org/10.1002/chem.202005259>
- [19] Kapaev, R.R. and Troshin, P.A. (2020) Organic-Based Active Electrode Materials for Potassium Batteries: Status and Perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 17296-17325. <https://doi.org/10.1039/D0TA04741D>
- [20] 安金玲. 层状锰基钠离子电池正极材料制备及电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2023.
- [21] 谭杰. 水系锌离子电池锰基正极材料的制备与研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 电子科技大学, 2023.
- [22] Chen, M., Wang, E., Liu, Q., Guo, X., Chen, W., Chou, S.L. and Dou, S.X. (2019) Recent Progress on Iron- and Manganese-Based Anodes for Sodium-Ion and Potassium-Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, **19**, 163-178. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.03.030>
- [23] Delmas, C., Fouassier, C. and Hagenmuller, P. (1980) Structural Classification and Properties of the Layered Oxides. *Physica B + C*, **99**, 81-85. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90214-4](https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90214-4)
- [24] 黄妍. 钾离子电池锰基层状正极材料的结构设计及储能性质研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2023.
- [25] Liu, T.Z., Hou, S., Li, Y.P., et al. (2022) Insight of K-Deficient Layered K_xMnO_2 Cathode for Potassium-Ions Batteries. *Journal of Energy Chemistry*, **64**, 335-343. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.062>
- [26] 陈志宇. 高倍率钾离子电池正极材料水钠锰矿的制备及储钾性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [27] Liu, C.L., Luo, S.H., Huang, H.B., Zhai, Y.C. and Wang, Z.W. (2019) Layered Potassium-Deficient P2- and P3-Type Cathode Materials K_xMnO_2 for K-Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **356**, 53-59. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.012>
- [28] De Picciotto, L.A., Thackeray, M.M., David, W.I.F., Bruce, P.G. and Goodenough, J.B. (1984) Structural Characterization of Delithiated $LiVO_2$. *Materials Research Bulletin*, **19**, 1497-1506. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90264-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90264-2)
- [29] Hwang, J., Kim, J., Yu, T. and Sun, Y. (2019) A New P2-Type Layered Oxide Cathode with Extremely High Energy Density for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article ID: 1803346. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803346>
- [30] Zhu, Y.E., Qi, X., Chen, X., Zhou, X., Zhang, X., Wei, J., Zhou, Z., et al. (2016) A P2- $Na_{0.67}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ Cathode Material with Excellent Rate Capability and Cycling Stability for Sodium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 11103-11109. <https://doi.org/10.1039/C6TA02845D>
- [31] Kaliyappan, K., Liu, J., Xiao, B., Lushington, A., Li, R., Sham, T. and Sun, X. (2017) Enhanced Performance of P2- $Na_{0.66}(Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13})O_2$ Cathode for Sodium-Ion Batteries by Ultrathin Metal Oxide Coatings via Atomic Layer Deposition. *Advanced Functional Materials*, **27**, Article ID: 1701870. <https://doi.org/10.1002/adfm.201701870>
- [32] Piao, J.Y., Gu, L., Wei, Z., Ma, J., Wu, J., Yang, W., Wan, L.J., et al. (2019) Phase Control on Surface for the Stabilization of High Energy Cathode Materials of Lithium Ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 4900-4907. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13438>
- [33] Zhang, X., Yang, Y., Qu, X., Wei, Z., Sun, G., Zheng, K., Du, F., et al. (2019) Layered P2-Type $K_{0.44}Ni_{0.22}Mn_{0.78}O_2$ as a High-Performance Cathode for Potassium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1905679. <https://doi.org/10.1002/adfm.201905679>
- [34] Xu, Y.S., Zhou, Y.N., Zhang, Q.H., Qi, M.Y., Guo, S.J., Luo, J.M., Wan, L.J., et al. (2021) Layered Oxides with Solid-Solution Reaction for High Voltage Potassium-Ion Batteries Cathode. *Chemical Engineering Journal*, **412**, Article ID: 128735. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128735>
- [35] Feng, J., Luo, S., Yang, L., Cai, K., Dou, Y., Wang, Q., Liu, X., et al. (2022) P2- $K_{0.76}Fe_{0.2}Mg_{0.1}Mn_{0.7}O_2$ Made from Earth-Abundant Elements for Rechargeable Potassium Ion Battery. *Energy Storage*, **4**, e277. <https://doi.org/10.1002/est2.277>
- [36] Xu, Y.S., Qi, M.Y., Zhang, Q.H., Meng, F.Q., Zhou, Y.N., Guo, S.J., Wan, L.J., et al. (2022) Anion Doping for Layered Oxides with a Solid-Solution Reaction for Potassium-Ion Battery Cathodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 13379-13387. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c00811>
- [37] Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M. and Komaba, S. (2014) Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chemical Reviews*, **114**, 11636-11682. <https://doi.org/10.1021/cr500192f>
- [38] Deng, T., Fan, X., Chen, J., Chen, L., Luo, C., Zhou, X., Wang, C., et al. (2018) Layered P2-Type $K_{0.65}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ Microspheres as Superior Cathode for High-Energy Potassium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1800219. <https://doi.org/10.1002/adfm.201800219>
- [39] 余满, 张博, 卢中华, 等. 新型钾离子电池层状正极材料 P3 型 $K_{0.5}MnO_2$ 的制备及储钾性能研究[J]. 太原理工大

学学报, 2023, 54(4): 637-646.

- [40] Choi, J.U., Kim, J., Jo, J.H., Kim, H.J., Jung, Y.H., Ahn, D.C., Myung, S.T., *et al.* (2020) Facile Migration of Potassium Ions in a Ternary P3-Type $K_{0.5}[Mn_{0.8}Fe_{0.1}Ni_{0.1}]O_2$ Cathode in Rechargeable Potassium Batteries. *Energy Storage Materials*, **25**, 714-723. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.09.015>
- [41] Zhou, Y.N., Wang, P.F., Niu, Y.B., Li, Q., Yu, X., Yin, Y.X., Guo, Y.G., *et al.* (2019) A P2/P3 Composite Layered Cathode for High-Performance Na-Ion Full Batteries. *Nano Energy*, **55**, 143-150. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.072>
- [42] Liu, L., Liang, J., Wang, W., Han, C., Xia, Q., Ke, X., Li, W., *et al.* (2021) A P3-Type $K_{1/2}Mn_{5/6}Mg_{1/12}Ni_{1/12}O_2$ Cathode Material for Potassium-Ion Batteries with High Structural Reversibility Secured by the Mg-Ni Pinning Effect. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 28369-28377. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c07220>
- [43] Li, S., Wu, L., Fu, H., Rao, A.M., Cha, L., Zhou, J. and Lu, B. (2023) Entropy-Tuned Layered Oxide Cathodes for Potassium-Ion Batteries. *Small Methods*, **7**, Article ID: 2300893. <https://doi.org/10.1002/smt.202300893>
- [44] Deng, Q., Zheng, F., Zhong, W., Pan, Q., Liu, Y., Li, Y., Liu, M., *et al.* (2020) P3-Type $K_{0.5}Mn_{0.72}Ni_{0.15}Co_{0.13}O_2$ Microspheres as Cathode Materials for High Performance Potassium-Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **392**, Article ID: 123735. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123735>
- [45] Kim, H., Seo, D., Kim, J.C., Bo, S., Liu, L., Shi, T. and Ceder, G. (2017) Investigation of Potassium Storage in Layered P3-Type $K_{0.5}MnO_2$ Cathode. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1702480. <https://doi.org/10.1002/adma.201702480>
- [46] 孔国强, 冷明哲, 周战荣, 等. Sb 掺杂 O3 型 $Na_{0.9}Ni_{0.5}Mn_{0.3}Ti_{0.2}O_2$ 钠离子电池正极材料[J]. 无机材料学报, 2023, 38(6): 656-662.
- [47] Zhang, T., Ren, M., Huang, Y., Li, F., Hua, W., Indris, S. and Li, F. (2024) Negative Lattice Expansion in an O3-Type Transition-Metal Oxide Cathode for Highly Stable Sodium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202316949.
- [48] 张书明, 张娜, 贺诗阳, 等. 基于 O3 型层状材料 $NaNi(0.33)Li(0.11)Ti(0.56)O_2$ 的对称型钠离子电池[C]//中国化学会第 30 届学术年会论文集. 2016: 1.
- [49] Wang, Q., Mariyappan, S., Rousse, G., Morozov, A.V., Porcheron, B., Dedryvère, R., Tarascon, J.M., *et al.* (2021) Unlocking Anionic Redox Activity in O3-Type Sodium 3D Layered Oxides via Li Substitution. *Nature Materials*, **20**, 353-361. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00870-8>
- [50] Zheng, S., Zhong, G., McDonald, M.J., Gong, Z., Liu, R., Wen, W., Yang, Y., *et al.* (2016) Exploring the Working Mechanism of Li^+ in O3-Type $NaLi_{0.1}Ni_{0.35}Mn_{0.55}O_2$ Cathode Materials for Rechargeable Na-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 9054-9062. <https://doi.org/10.1039/C6TA02230H>