



层状 K_xMnO_2 基钾离子电池正极材料的研究现状及发展趋势

杨淑洁, 闵鑫*, 米瑞宇, 吴小文, 刘艳改, 黄朝晖, 房明浩*

中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: minx@cugb.edu.cn; fmh@cugb.edu.cn

收稿日期: 2022-07-03; 接受日期: 2022-07-11; 网络版发表日期: 2022-11-21

青海省科技厅国际合作项目(编号: 2022-HZ-807)资助

摘要 钾离子电池具有资源丰富、价格便宜等优点, 并且与锂离子电池原理相似, 是目前取代锂离子电池成为大型储能系统合适的候选者。正极材料对钾离子电池性能起着关键作用, 其中层状 K_xMnO_2 基正极材料因其高比容量、环境友好、成本低廉、独特的二维钾离子扩散通道而备受关注。但大尺寸的 K^+ 在充放电过程中的反复脱嵌会导致结构破坏, 并且 Mn^{3+} 产生的Jahn-Teller效应导致结构畸变, 容量快速下降, 商业应用难度较大。本文从 K_xMnO_2 材料层状结构调控出发, 系统总结了 K_xMnO_2 基正极材料的制备方法, 重点综述了单金属掺杂、双金属掺杂和碱金属掺杂等三种掺杂改性策略, 总结阐述了 K_xMnO_2 基正极材料在现阶段研究中存在的主要挑战并进一步展望了其未来发展方向, 可望为开发高效稳定的钾离子电池提供理论参考。

关键词 钾离子电池, 正极材料, 制备方法, 掺杂改性

1 引言

近年来, 随着化石能源的大量开采及应用, 煤、石油、天然气等一次能源日益枯竭, 化石能源燃烧所释放的二氧化碳加剧了温室效应, 导致环境恶化^[1,2]。为了降低对不可再生能源的依赖, 减少碳排放量, 发展绿色可持续再生能源成为必要^[3-5]。其中, 太阳能、风能、水能、潮汐能等可持续再生能源得到了大力发展, 但是受地域、环境、季节等影响因素难以实现能源利用的最大化, 这对储能技术和设备的开发提出了更高的要求。电化学储能作为一种高效储能系统受上述因素影响较小并且具有高能量密度、灵活性、循环

稳定性等优点, 因而受到了广泛关注^[6]。作为高效储能系统的锂离子电池已取得了重大成功, 但是随着锂离子电池的快速发展, 其不均匀的锂资源分布和锂盐成本的飞快上涨限制了其进一步应用^[7-9]。因此, 寻找资源丰富、价格便宜、性能优异的能源储能体系迫在眉睫。位于同主族的钾元素与锂元素具有相同的物理化学性质(表1), 并且地壳中的钾资源丰富, 成本低廉, 促使了钾离子电池成为研究热点^[10]。钾离子电池相比于锂离子电池的另一个成本优势是金属钾不会与铝发生合金化反应, 因此可使用更为便宜的铝集流体代替铜^[11,12]。此外, 钾具有与锂更为接近的标准电极电势(-2.93 V vs. SHE)^[13], 使得钾离子电池具有较高的工

引用格式: Yang S, Min X, Mi R, Wu X, Liu Y, Huang Z, Fang M. Research status and development trend of layered K_xMnO_2 -based cathode materials for potassium-ion batteries. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 2156-2167, doi: 10.1360/SSC-2022-0145

表1 锂、钾元素的物理化学性质比较

Table 1 Comparison of the physical properties of lithium and potassium

元素	相对原子质量	离子半径 (Å)	丰度 (wt.%)	E vs. SHE (V)	石墨的理论容量 (mAh g^{-1})
锂	6.94	0.76	0.0017	-3.04	372
钾	36.09	1.38	1.5	-2.93	279

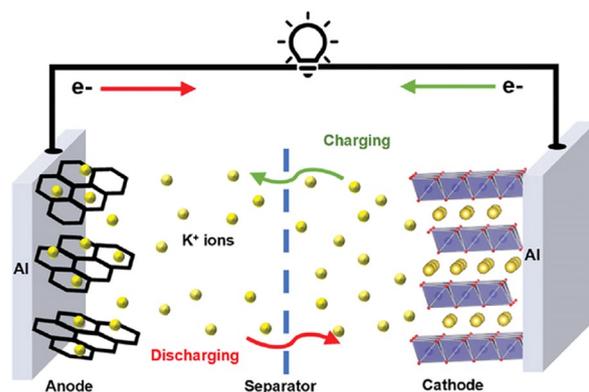
作电压和能量密度。K⁺比Li⁺的Lewis酸性更弱，导致K⁺具有更小的Stockes半径，从而表现出更高的离子电导率和迁移数^[14-16]。在碳酸丙烯酯(PC)溶剂中，K⁺/K标准氧化还原电位比锂还要低0.1 V，并且在碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯混合溶剂中(EC:DEC)低0.12 V，低的K⁺/K氧化还原电位为钾离子电池提供了更宽的电位窗口，从而在高能量密度上更有优势^[7,17]。因此，从资源丰度和能量密度的角度出发，钾离子电池在未来能源储能体系中拥有一席之地。

钾离子电池与锂离子电池结构相同，都是由正极、负极、隔膜和电解液组成^[18-20]。负极材料根据储钾机制的不同可分为三种类型：合金材料、插层材料和转化材料。目前钾离子电池常用隔膜为玻璃纤维隔膜，电解液以溶于有机溶剂的钾盐溶液为主。并且钾离子电池与锂离子电池具有相同的“摇椅式”工作原理，如图1所示，K⁺在电解液的运输作用下在正负极之间来回穿梭，并伴随着外电路的电荷转移，从而实现能量存储。

虽然钾离子电池有希望成为锂离子电池的下一个替代品，但是其发展仍然面临着一些问题，阻碍了其大规模应用。大尺寸的K⁺ (1.38 Å)导致动力学缓慢，无法实现快速的充放电，并且在充放电过程中K⁺反复脱嵌会导致体积变化大最终致使材料结构崩塌，容量急速衰减，最终造成材料失效^[22-24]。此外，由于K金属的强还原性和高反应活性，会导致副反应的发生并加速电解液的分解^[8]。因此，迫切需要开发新型电极材料提升钾离子电池的电化学性能，而正极材料在决定钾离子电池的能量、功率、循环寿命和成本方面发挥着关键作用。此外，正极材料还决定了电池的最大工作电压，正极材料的容量对全电池的性能也有重要影响^[11,21]。目前，常见的钾离子电池插层正极材料包括普鲁士蓝及其类似物、层状过渡金属氧化物、聚阴离子化合物和有机正极材料。

其中层状过渡金属氧化物K_xMO₂ (0 < x < 1, M为一个或多个过渡金属阳离子)具有较高的理论容量和独

特的二维钾离子扩散通道而被广泛应用于钾离子电池正极材料^[25-27]。K_xMO₂是由边共享的MO₆八面体形成MO₂层，K⁺在MO₂层间排列所形成的化合物。根据K⁺排列方式的不同，K_xMO₂可分为P2、P3和O3三种^[28] (图2)。结构不同，正极材料的电化学性能也不同。根据Delmas等^[29]提出的分类方法，P和O分别表示K⁺的三棱柱和八面体配位环境。数字表示一个晶胞中MO₂层的数量。由于K⁺的尺寸较大，当K⁺从正极脱出时，MO₂层滑动会使O3型转变为P3型，这是由于K⁺更倾向于在能量较低的三棱柱之间直接传输^[30]，因此P型结构比O型结构更加稳定。当M为过渡金属Mn时，所制备的K_xMnO₂正极材料由于成本低、安全性高、环境友

图1 钾离子电池工作原理^[21] (网络版彩图)Figure 1 Schematic of the working principle of potassium-ion battery^[21] (color online).图2 O3、P3、P2型层状K_xMO₂晶体结构示意图^[21] (网络版彩图)Figure 2 Crystal structures of O3, P3, and P2-type layered K_xMO₂^[21] (color online)

好、无毒、理论容量高等优势成为最有发展前途的正极材料^[31~34]。近几年,国内外对 K_xMnO_2 正极材料进行了广泛研究,提出了多种合成方法。但是 K_xMnO_2 正极材料在 K^+ 的脱嵌过程中会导致结构破坏,高压下发生相变,并且 Mn^{3+} 的存在会导致Jahn-Teller效应,这些问题都限制了其进一步应用,需要对其进行改性处理提升电化学性能。

本文以现有文献为基础,详细总结了 K_xMnO_2 正极材料的几种合成方法,根据掺杂元素的不同,总结了包括单金属掺杂、双金属掺杂和碱金属掺杂在内的三种掺杂改性策略,并对钾离子电池未来发展方向做出了展望。相信通过研究人员的不断努力,钾离子电池会成为大规模储能系统的中流砥柱。

2 制备方法

制备方法对钾离子电池正极材料的电化学性能有很大的影响。反应温度、反应时间、前驱体都会影响材料的结晶度、粒径大小和表面形貌,进而影响正极材料的初始容量,循环稳定性。目前,文献中已使用了几种制备 K_xMnO_2 基正极材料的方法,主要包括固相法、共沉淀法、溶剂热法等。本节内容总结了 K_xMnO_2

基正极材料的常用制备方法,并对其优缺点进行了分析。

2.1 固相法

固相法是目前合成 K_xMnO_2 基正极材料最常用的方法,一般采用锰的氧化物(MnO_2 或 Mn_2O_3)和钾盐(K_2CO_3 、 KOH 、 KNO_3 等)通过机械球磨或手工研磨混合均匀后在高温下煅烧形成。该方法具有工艺简单、成本低、适合工业化生产等优点。目前已报道的 K_xMnO_2 基正极材料的合成温度一般在 $850^\circ C$ 左右。

Vaalma等^[35]通过煅烧 $KMnO_4$ 首次成功制备出层状 $K_{0.3}MnO_2$ 正极材料,在 27.9 mA g^{-1} 的电流密度及 $1.5\sim 3.5\text{ V}$ 电压下,其初始放电容量为 70 mAh g^{-1} ,经过685次循环后容量保持率为57% (图3a)。此外,以 $K_{0.3}MnO_2$ 为正极,硬碳/炭黑为负极构建的全电池表现出了优异的电化学性能,经过100圈循环后库仑效率仍高于99% (图3b)。2017年, Kim等^[34]将 K_2CO_3 和 Mn_2O_3 混合均匀后通过高温固相法成功制备出了P3- $K_{0.5}MnO_2$ 正极材料,并且通过密度泛函理论(DFT)计算预测,当 x 在 $0.25\sim 0.66$ 之间时(图3c), K_xMnO_2 正极材料比较稳定。此外,还通过原位XRD技术研究了 K^+ 存储机制和 K^+ 含量对相变的影响。电化学测试结果表明,

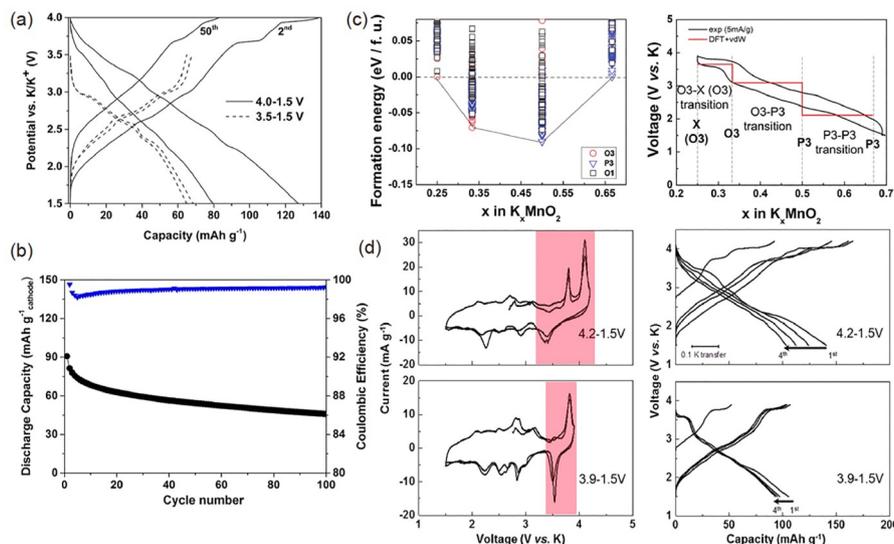


图 3 (a) 在 $3.5\sim 1.5\text{ V}$ 和 $4.0\sim 1.5\text{ V}$ 电压范围内, 0.1 C 下第2次和第50次循环的电位分布; (b) $K_{0.3}MnO_2$ -HC/CB电池的放电容量和库仑效率^[35]; (c) 通过DFT计算得到的P3、O3、O1型 K_xMnO_2 的形成能; (d) P3- $K_{0.5}MnO_2$ 在不同工作电压下的CV图和充放电曲线^[34] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Potential profiles of the 2nd and 50th cycle at 0.1 C in the voltage ranges $3.5\sim 1.5\text{ V}$ and $4.0\sim 1.5\text{ V}$; (b) discharge capacity and coulombic efficiency of the $K_{0.3}MnO_2$ -HC/CB cell ^[35]. (c) Formation energies of P3, O3, O1 type K_xMnO_2 calculated by DFT; (d) CV and charge-discharge curves of P3- $K_{0.5}MnO_2$ at different operating voltages ^[34] (color online)

P3-K_{0.5}MnO₂在电压为1.5~3.9 V的范围内具有106 mAh g⁻¹的可逆容量, 而当电压过高时, 会发生不可逆相变, 导致容量大幅衰减. 从CV曲线(图3d)中也能看出, 在4.2 V左右出现了一个新的氧化峰, 表明在高压区发生了不可逆的电化学反应. Liu等^[36]采用K₂CO₃和MnO₂为原料, 机械球磨后通过高温固相法分别在800和900 °C下合成两种不同晶体结构的P3-K_{0.23}MnO₂和P2-K_{0.21}MnO₂正极材料, 说明反应温度是获得不同晶体的关键, P2型化合物更倾向在高于P3的温度下稳定存在. 测试结果表明, P2-K_{0.21}MnO₂在电流密度为20 mA g⁻¹时, 放电比容量为99.3 mAh g⁻¹, P3-K_{0.23}MnO₂经过100次循环后容量保持率为75.5%.

虽然固相法具有容易制备等优点, 但是通常固相法合成的样品粒径较大, 并且高温煅烧过程中离子扩散速度较慢, 另外物理混合的方法容易造成不均匀产物的形成从而导致电化学性能较差. 因此, 可以将原料置于水或乙醇的溶剂中将离子均匀混合以获得粒径尺寸小且均匀的正极材料.

2.2 共沉淀法

共沉淀法在制备三元锂正极材料中已经实现了商业化应用, 说明共沉淀法产业化成熟, 对于合成钾离子电池正极材料提供了技术支持. 共沉淀法主要是向金属盐溶液中加入可以使之发生沉淀反应的沉淀剂, 获得组分均匀的前驱体, 经过抽滤、洗涤、干燥、高温分解得到氧化物的方法. 共沉淀法具有工艺简单、条件可控、产量大等优点.

2019年, Zhang等^[37]采用NH₄HCO₃溶液作为沉淀剂与MnSO₄溶液混合发生共沉淀反应制备出了尺寸均匀的MnCO₃亚微米球, MnCO₃再经氧化得到的MnO₂与K₂CO₃均匀混合, 在高温下煅烧8 h后得到空心亚微米球P3-K_{0.5}MnO₂正极材料. 电化学测试结果表明, P3-K_{0.5}MnO₂在10 mA g⁻¹的电流密度下, 首圈放电比容量达到了104 mAh g⁻¹, 当电流密度重新回到10 mA g⁻¹时, 仍然具有87.7 mAh g⁻¹的高比容量, 说明该方法制备的P3-K_{0.5}MnO₂正极材料具有良好的可逆性. 此外, 在200 mA g⁻¹电流密度下循环400圈后, 容量保持率为89.1%, 其优异的循环稳定性归因于亚微米球中空的内部分布、高结晶度和球形结构三者之间的协同效应. 中空的内部分布可以更好地缓解充放电过程中的机械应力并缩短扩散路径, 球形结构可以防止正极材

料由于K⁺嵌入/脱出过程中晶型结构的破坏.

与传统共沉淀法相比, 草酸辅助共沉淀法在沉淀过程中无需考虑pH值, 不用通入氮气等保护气防止金属离子氧化并且共沉淀反应时间更短. Liu等^[38]采用草酸辅助共沉淀的方法制备了P2-K_{0.3}MnO₂和P3-K_{0.45}MnO₂正极材料. 通过比较电化学测试结果发现, 在20 mA g⁻¹电流密度下, P3-K_{0.45}MnO₂具有高初始放电比容量128.6 mAh g⁻¹, 并且在200 mA g⁻¹时表现出51.2 mAh g⁻¹的优良倍率性能, 略优于P2-K_{0.3}MnO₂. 循环测试结果也表明, K_{0.45}MnO₂(100圈循环后容量保持率为70.8%)优于K_{0.3}MnO₂(100圈循环后容量保持率为61.1%). 此外, 扫描电子显微镜(SEM)图结果表明, 虽然两种晶型的K_xMnO₂都具有微米级片状颗粒, 但K含量较高的化合物显示出较小的粒径, 说明钾含量不仅会影响晶体结构和颗粒形貌大小, 并且对电化学性能也有较大影响.

虽然共沉淀法已经应用于工业化生产, 但是在沉淀过程中, 溶液pH值、络合剂的选择、反应温度和搅拌速度等因素对样品形貌和尺寸大小至关重要. 因此, 在制备过程中应仔细调控相关影响参数, 以确保合成电化学性能较好的正极材料.

2.3 溶剂热法

溶剂热法是将反应物与有机溶剂或其他溶剂混合均匀后, 在一定温度的密闭高压设备下进行化学合成生成沉淀物的一种方法. 水热法是以水为溶剂的一种溶剂热法. 溶剂热法可以制备出具有特殊形貌的前驱体, 具有粒径尺寸可控, 产物分散均匀等优点.

Liu等^[39]通过水热KMnO₄制备了由超薄纳米片自组装的层状K_{0.32}MnO₂微球. 电化学测试结果表明, 在10 mA g⁻¹电流密度下, 其可逆放电容量为95.1 mAh g⁻¹. 此外, 他们还证明了采用该方法制备的正极材料在充放电过程中发生了固溶体机制而不是通常认为的多相相变过程. 通过非原位测试结果发现, K_{0.32}MnO₂纳米片优异的形貌和结构稳定性使得K_{0.32}MnO₂正极材料在循环过程中具有快速的电化学动力学, 因此可以获得高倍率容量、长循环寿命以及更好的电压稳定性.

目前, 采用溶剂热法对K_xMnO₂的研究比较少, 大多都是通过掺杂阳离子通过溶剂热法合成制备出具有一定形貌的K_xMnO₂基正极材料. 例如, Deng等^[26]采用

锰盐、铁盐、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、维生素C为反应物溶解在乙二醇有机溶剂中进行溶剂热反应, 成功制备出了具有球形形貌的 $P2-K_{0.65}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料, 实验流程如图4a所示. 在 20 mA g^{-1} 的电流密度下, 其首圈比容量高达 151 mAh g^{-1} (图4b); 在 100 mA g^{-1} 电流密度下, 350次循环后容量保持率为78% (图4c). 该材料出色的电化学性能得益于其特殊的微球形貌和纳米堆积结构. 此外, Zhou等^[40]也采用溶剂热法制备出了类花生形貌的P3型 $K_{0.45}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_2$ 正极材料. 其独特的分层结构有效地减少了与电解液的接触, 加速了钾离子扩散动力学. 因此, 该正极材料获得了 123.2 mA h g^{-1} 的高可逆容量, 并在300次循环后容量保持率达到73.8%.

尽管溶剂热法通过调节反应温度、反应时间、添加剂含量等可以合成出具有特殊形貌、尺寸均匀的纳米级正极材料, 但是其生产效率低下给商业化生产带来了挑战, 并且溶剂热法是在一定压力下进行的, 所以具有一定的危险性.

2.4 其他方法

此外, 还有一些其他制备方法, 包括: 溶胶凝胶法、燃烧法和离子交换法. 在碱金属离子电池正极材料的制备过程中, 溶胶凝胶法通常采用金属盐和柠檬酸的混合溶液经过水解缩聚过程, 逐渐形成凝胶, 再经过后续热处理得到化合物. 在溶胶凝胶法中, 为了

防止生成的是沉淀而并不是溶胶, 因此pH的控制十分重要. Zhang等^[31]采用溶胶凝胶法制备了Co掺杂的 K_xMnO_2 正极材料. 作者采用KOH、四水乙酸锰、四水乙酸钴为原料, 柠檬酸为螯合剂, 后续经高温煅烧制备出了 $K_{0.3}Mn_{0.95}Co_{0.05}O_2$ 正极材料. 在Mn位仅引入5%的Co就可以使正极材料在 22 mA g^{-1} 电流密度下可逆容量提升30%, 440 mA g^{-1} 时提升92%. Co的引入降低了 Mn^{3+} 的含量, 抑制了Jahn-Teller效应, 增强了离子扩散能力.

燃烧法与溶胶凝胶法类似, 金属盐大多选用具有氧化性的硝酸盐, 并且制备过程中无需凝胶化过程. Choi等^[33]将硝酸钾、六水硝酸锰、六水硝酸钴、柠檬酸配制均匀的水溶液, 然后在热板上持续搅拌蒸发成干燥粉末, 粉末经热处理后得到 $P3-K_{0.54}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料. $P3-K_{0.54}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 提供了 120.4 mAh g^{-1} 的高可逆容量, 即使在 500 mA g^{-1} 的电流密度下, 仍然能达到 78 mAh g^{-1} 的高放电容量. 虽然燃烧法更为简单, 但是在燃烧的过程中会释放有毒烟雾, 对实验室安全造成隐患.

Myung等^[41]采用离子交换法制备了 $P2-K_{0.75}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 正极材料. 他们首先采用喷雾热解法制备了 $P2-Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 正极材料, 然后将 $P2-Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 组装为钾离子电池的半电池, 经过10次的充放电循环, K^+ 完全取代 Na^+ 形成 $P2-K_{0.75}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 正极. 该正极材料表现出令人意外的高可逆容量, 在电流密度为 1400 mA g^{-1} 时, 还能达到 91 mAh g^{-1} , 并且经过500圈循环后容量保持率为83%. 在锰基正极材料中对于离子交换法目前研究还较少, 可能是由于装成半电池进行离子交换的过程中, 对于离子交换机理并没有进行详细的研究, 因此在离子交换的过程中需要不断地拆开电池取出正极材料进行相关测试直到 Na^+ 被完全替换. 这就造成离子交换法存在制备时间长、步骤繁琐等问题.

3 掺杂改性

虽然目前已经采用了多种方法制备 K_xMnO_2 正极材料, 但是现有的 K_xMnO_2 电化学性能仍无法达到商业化水平. 主要存在以下3个问题: (1) 由于 K^+ 半径较大, 层状结构在经历持续的充放电过程时, 结构容易遭到不可逆破坏^[42]; (2) 实验证明 K_xMnO_2 正极材料在高压

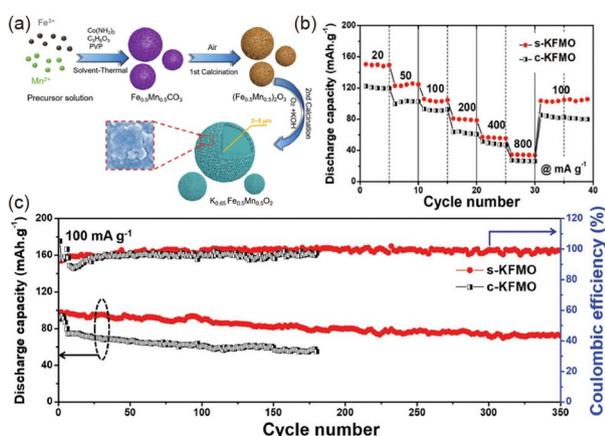


图4 (a) $P2-K_{0.65}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料的制备过程示意图; (b) 倍率性能; (c) 循环性能^[26] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic diagram of the preparation process of $P2-K_{0.65}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$; (b) rate capability; (c) cycle performance^[26] (color online)

下容易发生相变^[34],从而导致容量快速衰减;(3) K_xMnO_2 正极材料中的Mn存在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 两种价态,而随着 K^+ 含量增多, Mn^{3+} 含量也越多,其中 Mn^{3+} 的存在会导致Jahn-Teller效应,进而导致Mn的溶解和结构畸变^[43-45],因此需要对 K_xMnO_2 正极材料进行改性处理.其中通过掺杂改性制备出更稳定的结构,提升锰离子价态,减少结构畸变.稳定工作电压是目前解决上述问题的有效方式.目前,掺杂元素主要包括两种类型:一种是具有电化学活性的过渡金属Ni、Fe,另一种是电化学惰性的Ti、Mg等.

3.1 单金属掺杂

掺杂具有电化学活性的金属阳离子,不仅可以抑制 Mn^{3+} 的Jahn-Teller效应,并且在充放电过程中阳离子的氧化还原电对会贡献容量,从而提高能量密度.Luo等^[46]采用固相法合成了一系列的Fe掺杂P3- $K_{0.45}Mn_{1-x}Fe_xO_2$ 正极材料($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$),并对其进行了电化学性能测试.结果表明,当 $x=0.2$ 时,制备的P3- $K_{0.45}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ 具有最好的循环稳定性和最高的倍率性能,在 20 mA g^{-1} 电流密度下可提供 106.2 mAh g^{-1} 的可逆容量,并且循环100圈后容量保持率为77.3%.此外, Mai等^[47]采用静电纺丝的方法制备了具有纳米线形貌的 $K_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料,原位表征证实了合成的纳米线具有稳定的层状骨架结构,交联的网络结构提供了快速的钾离子扩散通道(图5a).因此,在电流密度为 20 mA g^{-1} 的情况下,其放电容量达到了 178 mAh g^{-1} (图5b),经过45圈循环后仍然具有 125 mAh g^{-1} 的放电容量,容量保持率约为70%(图5c),是目前Fe/Mn基正极材料中性能最好的.同时该工作对设计和构建具有稳定结构的一维纳米材料提供了现实基础.从商业化的角度来看,Fe/Mn基正极由于资源丰富、价格便宜、无毒无害等特点作为钾离子电池的正极材料具有极大优势.

此外, Zheng等^[48]采用固相法合成了Ni掺杂的P2- $K_{0.44}Ni_{0.22}Mn_{0.78}O_2$ 正极材料.电化学性能测试结果如图6a, c所示,当电流密度为 10 mA g^{-1} 时,其可逆容量为 125.5 mAh g^{-1} ,并且循环500圈后容量保持率为67%,这可能表明Ni/Mn基 K_xMnO_2 具有优异的结构稳定性.此外,通过原位X射线衍射(XRD)测试发现(图6b),正极材料中存在的微量NiO杂质在充放电过程中峰保持不变,说明NiO不具有电化学活性,该材料在充

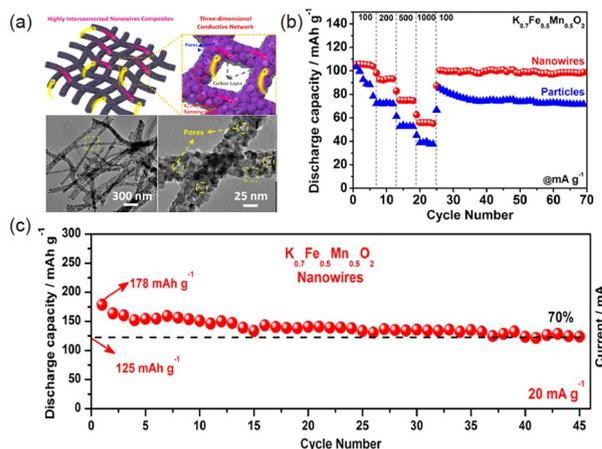


图5 (a) $K_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 纳米线结构设计和SEM图; (b) 倍率性能; (c) 循环性能^[47](网络版彩图)

Figure 5 (a) Structure design and SEM images of $K_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ nanowires; (b) rate capability; (c) cycling performance^[47] (color online)

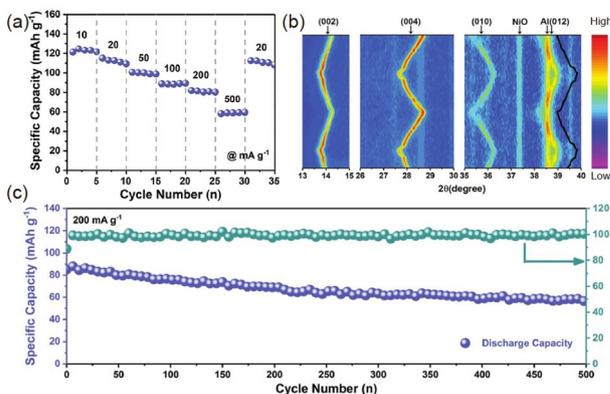


图6 (a) P2- $K_{0.44}Ni_{0.22}Mn_{0.78}O_2$ 正极材料的倍率性能; (b) 在1.5~4.0 V电压范围和 10 mA g^{-1} 电流密度下第一次和第二次充电/放电过程中的原位XRD图; (c) 循环性能^[48](网络版彩图)

Figure 6 (a) Rate capability of P2- $K_{0.44}Ni_{0.22}Mn_{0.78}O_2$; (b) *in situ* XRD patterns collected during the first and second charge/discharge at 10 mA g^{-1} in the voltage range of 1.5–4.0 V; (c) cycling performance^[48] (color online).

放电过程中具有完整的单相转变机制并显示出较小的体积变化(1.5%). Guo等^[27]也通过掺杂金属Ni制备了P3- $K_{0.67}Mn_{0.83}Ni_{0.17}O_2$ 正极材料.电化学测试结果表明,在 20 mA g^{-1} 的电流密度下,其初始放电容量为 122 mAh g^{-1} ,并且倍率性能和循环稳定性都高于相应不含Ni掺杂的正极材料,说明适量的Ni可以抑制Jahn-Teller效应、稳定结构、给 K^+ 提供更多的迁移路径,从而提高了倍率性能和循环稳定性.

掺杂具有电化学惰性的金属阳离子是稳定晶体结构、抑制Jahn-Teller畸变的有效策略, 并且可以作为结构支柱增强力学性能。

Shi等^[49]制备了Ti掺杂的 $P2-K_{5/9}Mn_{7/9}Ti_{2/9}O_2$ 正极材料, 并且通过研究Ti对晶体结构的影响, 发现Ti的引入抑制了 Mn^{3+} 的Jahn-Teller效应引起的晶格畸变。此外, 电化学测试结果发现, 加入Ti之后材料初始容量有所下降但是容量衰减较慢, 这是因为Ti本身不具有电化学活性, Ti^{4+} 取代 Mn^{4+} 之后导致电化学活性Mn降低, 从而导致初始容量低, 同时 Ti^{4+} 比 Mn^{4+} 更稳定, 循环稳定性有所提高。原位测试结果表明(图6d), Ti^{4+} 的存在可以有效防止P2型结构 MO_2 层的滑动, 即使在高压下充电, P2-O2相变都有效减少, 并且形成了稳定的OP4相, 能够在放电时回到P2型结构。此外, Weng等^[50]通过在 K_xMnO_2 掺入 Mg^{2+} 改善其结构稳定性, 这是因为 Mg^{2+} 取代 Mn^{3+} 增加了 Mn^{4+} 含量, 抑制了Jahn-Teller畸变。该材料在 20 mA g^{-1} 时具有高的可逆容量 144.5 mAh g^{-1} , 在 100 mA g^{-1} 电流密度下循环400圈后容量保持率高达82.5%。

我们可以发现, 金属Ti的掺杂可防止 MO_2 层的滑

动, 从而提高充放电过程中的结构稳定性, 而Mg的掺杂可降低 Mn^{3+} 的Jahn-Teller畸变, 从而实现高的电化学性能。但是对于具有非化学活性的金属离子, 其掺杂含量需要仔细调整, 过量掺杂反而会降低正极材料的容量。

3.2 双金属掺杂

虽然二元正极材料比一元锰氧化物正极材料在性能上有很大提升, 但是仍然无法满足实际生活需求, 因此开发多元金属共掺杂的正极材料对提升电化学性能起着关键作用。镍钴锰三元正极材料在锂离子电池中已经得到了商业化应用, 在钾离子电池中也备受关注。目前已有工作对三元正极材料进行了研究。例如, Xu等^[51]采用溶剂热的方法合成了微球和微立方体形貌1:1共存的层状 $P3-K_{0.48}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 正极材料, 该材料显示出了良好的储钾能力和循环稳定性。Lu等^[52]采用共沉淀法制备了具有核壳结构的 $P3-K_{0.5}Mn_{0.85}Ni_{0.1}Co_{0.05}O_2$ 正极材料(图7a), 该正极材料表现出了高的可逆容量(20 mA g^{-1} 电流密度下为 96 mAh g^{-1})和优异的循环稳定性(图7c, d)。此外, 其与商用石墨负极组

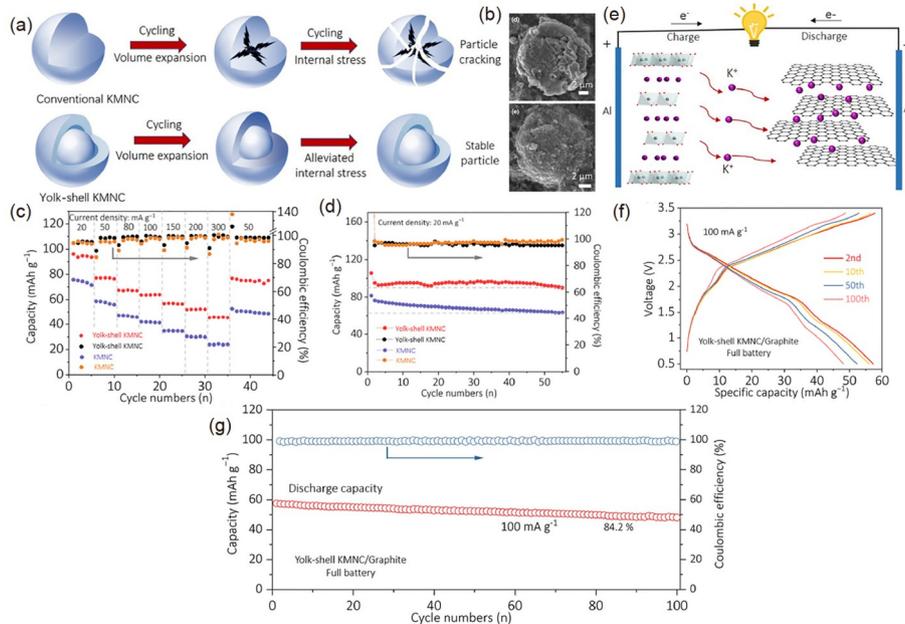


图7 (a) 两种不同形貌的 $P3-K_{0.5}Mn_{0.85}Ni_{0.1}Co_{0.05}O_2$ 正极材料在充电过程中的形貌变化的理论模型; (b) 循环100圈后的两种不同形貌的SEM图; (c) 倍率性能; (d) 循环性能; (e) $P3-K_{0.5}Mn_{0.85}Ni_{0.1}Co_{0.05}O_2$ /石墨全电池示意图及其充放电曲线(f)和循环性能(g)^[52] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Theoretical model of the morphological changes of $P3-K_{0.5}Mn_{0.85}Ni_{0.1}Co_{0.05}O_2$ cathode materials with two different morphologies during charging; (b) SEM images of the two different morphologies after 100 cycles; (c) rate capability and (d) cycle performance; (e) schematic illustration of $P3-K_{0.5}Mn_{0.85}Ni_{0.1}Co_{0.05}O_2$ /graphite full cell and its (f) charge-discharge curve and (g) cycle performance [52] (color online).

装的全电池也具有优异的循环稳定性(100 mA g⁻¹电流密度下循环100圈后容量保持率为84.2%) (图7e~g). 通过循环前后形貌的变化发现(图7b), 具有核壳结构的正极材料在循环后结构依然完整, 而普通的三元正极材料结构遭到了严重破坏, 说明核壳结构具有更好的机械稳定性, 可以更好地缓解K⁺在嵌入/脱嵌过程中产生的内部应变, 从而保持结构的完整性. 采用乙醇介导的共沉淀法也在合成K_xMnO₂基正极材料中被报道. Zhou等^[53]合成了具有独特多孔微管结构的K_{0.5}Mn_{0.8}-Co_{0.1}Ni_{0.1}O₂正极材料. 电化学测试结果显示, 其在20 mA g⁻¹电流密度下具有高的可逆容量94.5 mAh g⁻¹和显著的循环稳定性. 这表明多孔微观结构大大缩短了K⁺扩散距离, 缓解了连续K⁺嵌入/脱嵌引起的内应力, 从而改善了反应动力学和结构完整性, 提高了循环稳定性和倍率性能.

除了常见的镍钴锰三元正极材料, 目前研究人员也对其他三元正极材料进行了相关研究, 例如, Chou等^[54]采用溶胶凝胶法制备了Mg-Ni共掺杂的P3-K_{1/2}-Mn_{5/6}Mg_{1/12}Ni_{1/12}O₂ (KMMN)正极材料, 其不同扫描速度下的CV曲线如图8a所示. 测试结果揭示了该正极材料在电化学过程中具有扩散控制和赝电容控制的两种储存机制, 说明Ni不仅参与了电化学反应还提供了赝电容贡献, 从而提供了更高的可逆容量. 此外, 作者基于DFT进行了第一性原理计算, 结果如图8b~d所示. 从图8b, c中可以发现, KMMN中K⁺扩散只需要0.74 eV远低于KMO中的2.41 eV, 说明在掺杂Mg-Ni的KMMN正极材料中, K⁺具有更快的迁移速度和更短的迁移路径. 与原始KMO中的带隙相比, KMMN的费米能级也促进了电子的快速转移. 作者根据原位XRD绘制了Mg-Ni作用的示意图(图8e). 原位表征结果发现, 掺杂的Mg²⁺和Ni²⁺同时占据了Mn和K位, 在结构中具有支柱作用, 抑制了K⁺在脱嵌过程中金属氧化层的滑动, 不仅抑制了相变还减少了体积变化, 从而改善了循环性能. 此外, Fe-Ni共掺杂的三元正极材料也被广泛研究, 包括草酸共沉淀法合成的P3-K_{0.45}Ni_{0.1}Fe_{0.1}Mn_{0.8}O₂^[55]、燃烧法制备的P3-K_{0.5}Mn_{0.8}Fe_{0.1}Ni_{0.1}O₂^[56]正极材料等.

3.3 碱金属掺杂

此外, 碱金属离子也被用作掺杂离子制备K_xMnO₂基正极材料. 例如, Luo等^[57]采用共沉淀法成功制备了Na取代K的P3/P2-K_{0.37}Na_{0.3}Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66}O₂正极材

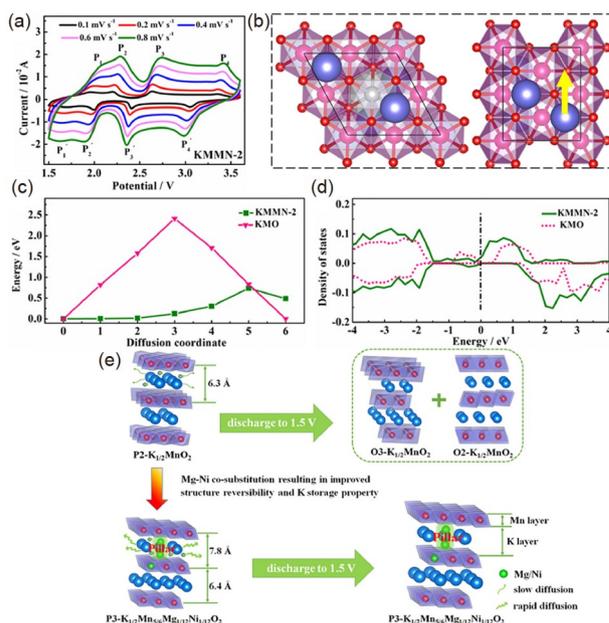


图8 (a) KMMN在不同扫描速度下的CV曲线; (b) KMMN (左)和KMO (右)中K⁺扩散途径示意图; (c) KMMN和KMO的迁移能垒和DOS比较; (d) KMMN和KMO的迁移能垒和DOS比较; (e) KMMN和KMO的相变抑制示意图^[54] (网络版彩图)

Figure 8 (a) CV curves of KMMN at different scan rates; (b) schematic diagram of K⁺ diffusion pathway in KMMN (left) and KMO (right); (c) comparison of migration energy barriers and DOS in KMMN and KMO; (d) comparison of migration energy barriers and DOS in KMMN and KMO; (e) schematic of phase transition suppression of KMMN and KMO [54] (color online).

料. 研究发现, 适量的Na可以稳定层状结构, 进一步提高循环性能和倍率性能, 并且Na含量会影响晶体结构由单相变为两相结构. 电化学测试结果也证实了掺杂Na⁺的正极材料电化学性能比不掺杂的有显著提高. 目前, 对碱金属掺杂制备K_xMnO₂基正极材料研究还较少, 碱金属掺杂对提升K_xMnO₂基正极材料电化学性能开辟了一条新道路. 综上, 我们对本文中所提到的K_xMnO₂基正极材料在半电池中的制备方法, 电化学性能进行了比较, 如表2所示.

4 总结与展望

钾离子电池由于其资源丰富、价格低廉、具有更接近于锂的标准电极电势, 在取代锂离子电池方面展现出了巨大潜力. 其中正极材料在电池体系中起着关键作用. K_xMnO₂基正极材料由于理论容量高、成本低、环境友好等优点被广泛研究. 本工作详细介绍了K_xMnO₂基正极材料在制备方法及掺杂改性策略方面

表 2 K_xMnO_2 基正极材料在半电池中的电化学性能

Table 2 Electrochemical performance of K_xMnO_2 cathodes in half-cell

材料	合成方法	电压窗口 (V)	容量 ($mAh\ g^{-1}$)	容量保持率	Ref.
$K_{0.3}MnO_2$	固相法	1.5~3.5	70 在 $27.9\ mA\ g^{-1}$	57%在 685 次循环后 ($27.9\ mA\ g^{-1}$)	[35]
$P3-K_{0.5}MnO_2$	固相法	1.5~3.9	106在 $5\ mA\ g^{-1}$	70% 在 50 次循环后 ($20\ mA\ g^{-1}$)	[34]
$P3-K_{0.23}MnO_2$	固相法	1.5~3.5	73.4 在 $20\ mA\ g^{-1}$	75.5% 在 100 次循环后 ($20\ mA\ g^{-1}$)	[36]
$P2-K_{0.21}MnO_2$	固相法	1.5~3.5	88.8 在 $20\ mA\ g^{-1}$	71.6% 在 100 次循环后($20\ mA\ g^{-1}$)	[36]
$P3-K_{0.5}MnO_2$	共沉淀法	1.5~3.9	104 在 $10\ mA\ g^{-1}$	89.1% 在 400 次循环后 ($200\ mA\ g^{-1}$)	[37]
$P3-K_{0.45}MnO_2$	共沉淀法	1.5~4.0	128.6 在 $20\ mA\ g^{-1}$	70.8% 在 100 次循环后($20\ mA\ g^{-1}$)	[38]
$K_{0.32}MnO_2$	水热法	2.0~4.5	95.1 在 $10\ mA\ g^{-1}$	70.56% 在 50 次循环后 ($10\ mA\ g^{-1}$)	[39]
$P2-K_{0.65}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	溶剂热法	1.5~4.2	151 在 $20\ mA\ g^{-1}$	78% 在 350 次循环后 ($100\ mA\ g^{-1}$)	[26]
$P3-K_{0.45}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_2$	溶剂热法	1.2~3.9	123.2 在 $20\ mA\ g^{-1}$	73.8% 在 300 次循环后 ($300\ mA\ g^{-1}$)	[40]
$K_{0.3}Mn_{0.95}Co_{0.05}O_2$	溶胶凝胶法	2.0~3.6	99 在 $22\ mA\ g^{-1}$	75% 在 500 次循环后 ($173\ mA\ g^{-1}$)	[31]
$P3-K_{0.54}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	燃烧法	1.5~3.9	120.4 在 $20\ mA\ g^{-1}$	85% 在 100 次循环后($20\ mA\ g^{-1}$)	[33]
$P2-K_{0.75}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$	离子交换法	1.5~4.3	110 在 $20\ mA\ g^{-1}$	86% 在 300 次循环后 ($20\ mA\ g^{-1}$)	[41]
$P3-K_{0.45}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$	固相法	1.5~4.0	106 在 $20\ mA\ g^{-1}$	77% 在 100 次循环后($20\ mA\ g^{-1}$)	[46]
$K_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	静电纺丝	1.5~4.0	178 在 $20\ mA\ g^{-1}$	85% 在 200 次循环后 ($500\ mA\ g^{-1}$)	[47]
$P2-K_{0.44}Ni_{0.22}Mn_{0.78}O_2$	固相法	1.5~4.0	125.5 在 $10\ mA\ g^{-1}$	67% 在 500 次循环后 ($200\ mA\ g^{-1}$)	[48]
$P3-K_{0.67}Mn_{0.83}Ni_{0.17}O_2$	固相法	1.5~3.8	122 在 $20\ mA\ g^{-1}$	75% 在 200 次循环后 ($500\ mA\ g^{-1}$)	[27]
$P2-K_{5/9}Mn_{7/9}Ti_{2/9}O_2$	固相法	1.5~4.2	52.2 在 $500\ mA\ g^{-1}$	-	[49]
$K_{0.7}Mn_{0.7}Mg_{0.3}O_2$	间苯二酚-甲醛法	1.5~4.0	144.5 在 $20\ mA\ g^{-1}$	82.5%在 400 次循环后($100\ mA\ g^{-1}$)	[50]
$P3-K_{0.48}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.6}O_2$	溶剂热法	1.5~4.2	57 在 $40\ mA\ g^{-1}$	76.2% 在 150 次循环后 ($40\ mA\ g^{-1}$)	[51]
$P3-K_{0.5}Mn_{0.85}Ni_{0.1}Co_{0.05}O_2$	共沉淀法	1.5~3.9	96 在 $20\ mA\ g^{-1}$	80.5% 在 400 次循环后($200\ mA\ g^{-1}$)	[52]
$P3-K_{0.5}Mn_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1}O_2$	共沉淀法	1.5~4.0	94.5 在 $20\ mA\ g^{-1}$	-	[53]
$P3-K_{0.45}Ni_{0.1}Fe_{0.1}Mn_{0.8}O_2$	共沉淀法	1.5~3.9	91在 $20\ mA\ g^{-1}$	67% 在 100 次循环后($20\ mA\ g^{-1}$)	[55]
$P3-K_{1/2}Mn_{5/6}Mg_{1/12}Ni_{1/12}O_2$	溶胶凝胶法	1.5~3.9	94.6 在 $80\ mA\ g^{-1}$	70.4% 在 200 次循环后 ($120\ mA\ g^{-1}$)	[54]
$P3-K_{0.5}Mn_{0.8}Fe_{0.1}Ni_{0.1}O_2$	燃烧法	1.5~3.9	120 在 $50\ mA\ g^{-1}$	74% 300 次循环后 ($50\ mA\ g^{-1}$)	[56]
$P3/P2-K_{0.37}Na_{0.3}Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66}O_2$	共沉淀法	2.0~4.3	86.1 在 $20\ mA\ g^{-1}$	62% 在 100 次循环后 ($100\ mA\ g^{-1}$)	[57]

的最新研究进展。 K_xMnO_2 正极材料虽然已经取得了一些成就,但是其商业化应用仍然面临挑战。为了促进钾离子电池的进一步应用,我们结合 K_xMnO_2 基正极材料在现阶段研究中存在的问题,对其未来发展方向提出以下几点展望:

(1) 大尺寸的 K^+ 在充放电过程中会导致结构破坏, Mn^{3+} 的Jahn-Teller效应会导致结构畸变等问题,因此设计具有结构稳定的层状正极材料具有重要意义。其中阳离子掺杂改性在一定程度上增强了结构稳定性,抑制了Jahn-Teller畸变,从而提升可逆容量和循环稳定性。此外,制备出具有特殊形貌的纳米结构可以缓解充放电过程中的体积应变,防止结构破坏,从而促进 K^+ 传输。目前已报道的研究成果对探索高比容量和高循环寿命的钾离子电池层状正极材料具有重要指导意义。

此外,采用对环境友好、低成本的元素设计层状正极材料对于钾离子电池的实际应用非常重要。

(2) 层状金属氧化物正极材料由于吸湿性很难在正常环境下稳定存在,层状正极材料极易吸收空气中的水分子从而导致结构变形,循环稳定性变差。对于 K_xMnO_2 基正极材料来说,其储钾层层间距更大,对空气中的水分子更敏感,因此正极材料必须在无水分的手套箱中保存,这也无疑增加了制造成本。此外,钾离子层状正极材料大多都是缺K型化合物,低钾含量限制了半电池和全电池的电化学性能。因此,设计和开发具有空气稳定的 K_xMnO_2 基正极材料对实现钾离子电池的实际应用十分重要。其中表面涂层的方法能有效地保护层状正极材料,避免空气损害。

(3) 目前对于钾离子电池正极材料的反应机理和

模拟技术方面的研究还较少, 通过理论计算可以确定掺杂离子的类型来帮助优化正极材料, 预测正极材料电化学性能. 此外, K_xMnO_2 基正极材料在充放电过程中往往伴随着多个相变过程, 并且循环过程中内部结构和成分变化对电池的电化学性能产生着紧密影响. 采用原位表征技术可以获得充放电过程中的实时数据, 深入了解电极材料在电化学反应中的反应机理, 避免了由于拆卸过程造成的不准确性.

(4) 由于金属钾比较活泼, 遇水极易发生爆炸, 但是目前对于钾离子失效电池的处置鲜有报道, 一定程度上增加了安全隐患. 此外, 全电池性能是商业化的基础, 应大力研究全电池体系. 对于钾离子电池而言, 合适的隔膜和电解液也是提升性能的一个方向.

总之, 基于钾离子电池在大规模储能系统中的巨大潜力, 相信通过科研人员的不断努力, 这些问题终将被解决, 钾离子电池成为大型储能系统指日可待.

参考文献

- Hu Z, Liu Q, Chou SL, Dou SX. *Cell Rep Phys Sci*, 2021, 2: 100286
- Li L, Hu Z, Liu Q, Wang JZ, Guo Z, Liu HK. *Cell Rep Phys Sci*, 2021, 2: 100657
- Xu R, Du L, Adekoya D, Zhang G, Zhang S, Sun S, Lei Y. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2001537
- Chu S, Majumdar A. *Nature*, 2012, 488: 294–303
- Zou C, Xiong B, Xue H, Zheng D, Ge Z, Wang Y, Jiang L, Pan S, Wu S. *Pet Explor Dev*, 2021, 48: 480–491
- Min X, Xiao J, Fang M, Wang WA, Zhao Y, Liu Y, Abdelkader AM, Xi K, Kumar RV, Huang Z. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 2186–2243
- Eftekhari A, Jian Z, Ji X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 4404–4419
- Liu Y, Gao C, Dai L, Deng Q, Wang L, Luo J, Liu S, Hu N. *Small*, 2020, 16: 2004096
- Hu Z, Hao J, Shen D, Gao C, Liu Z, Zhao J, Lu B. *Green Energy Environ*, 2022, doi: 10.1016/j.gce.2022.05.004
- Zhang W, Liu Y, Guo Z. *Sci Adv*, 2019, 5: eaav7412
- Zhang Q, Wang Z, Zhang S, Zhou T, Mao J, Guo Z. *Electrochem Energy Rev*, 2018, 1: 625–658
- Liu P, Wang Y, Hao H, Basu S, Feng X, Xu Y, Boscoboinik JA, Nanda J, Watt J, Mitlin D. *Adv Mater*, 2020, 32: 2002908
- Hwang JY, Myung ST, Sun YK. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1802938
- Kubota K, Dahbi M, Hosaka T, Kumakura S, Komaba S. *Chem Rec*, 2018, 18: 459–479
- Gabaudan V, Monconduit L, Stievano L, Berthelot R. *Front Energy Res*, 2019, 7: 46
- Dhir S, Wheeler S, Capone I, Pasta M. *Chem*, 2020, 6: 2442–2460
- Zhou M, Bai P, Ji X, Yang J, Wang C, Xu Y. *Adv Mater*, 2021, 33: 2003741
- Liu S, Kang L, Jun SC. *Adv Mater*, 2021, 33: 2004689
- Liao J, Chen C, Hu Q, Du Y, He Y, Xu Y, Zhang Z, Zhou X. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 25575–25582
- Wang J, Yin B, Gao T, Wang X, Li W, Hong X, Wang Z, He H. *Acta Phys-Chim Sin*, 2022, 38: 2012088
- Nathan MGT, Yu H, Kim GT, Kim JH, Cho JS, Kim J, Kim JK. *Adv Sci*, 2022, 9: 2105882
- Rajagopalan R, Tang Y, Ji X, Jia C, Wang H. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1909486
- Xiao Z, Meng J, Xia F, Wu J, Liu F, Zhang X, Xu L, Lin X, Mai L. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 3129–3137
- Wu L, Gu M, Feng Y, Chen S, Fan L, Yu X, Guo K, Zhou J, Lu B. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2109893
- Zhang X, Wei Z, Dinh KN, Chen N, Chen G, Du F, Yan Q. *Small*, 2020, 16: 2002700
- Deng T, Fan X, Chen J, Chen L, Luo C, Zhou X, Yang J, Zheng S, Wang C. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1800219
- Bai P, Jiang K, Zhang X, Xu J, Guo S, Zhou H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 10490–10495
- Hosaka T, Kubota K, Hameed AS, Komaba S. *Chem Rev*, 2020, 120: 6358–6466
- Delmas C, Fouassier C, Hagenmuller P. *Phys B C*, 1980, 99: 81–85
- Kim H, Seo DH, Urban A, Lee J, Kwon DH, Bo SH, Shi T, Papp JK, McCloskey BD, Ceder G. *Chem Mater*, 2018, 30: 6532–6539
- Zhang Q, Didier C, Pang WK, Liu Y, Wang Z, Li S, Peterson VK, Mao J, Guo Z. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900568
- Nathan MGT, Naveen N, Park WB, Sohn KS, Pyo M. *J Power Sources*, 2019, 438: 226992
- Choi JU, Kim J, Hwang JY, Jo JH, Sun YK, Myung ST. *Nano Energy*, 2019, 61: 284–294
- Kim H, Seo DH, Kim JC, Bo SH, Liu L, Shi T, Ceder G. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702480

- 35 Vaalma C, Giffin GA, Buchholz D, Passerini S. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: A1295–A1299
- 36 Liu T, Hou S, Li Y, Xue S, Hu J, Fu H, Yang C, Zhao L. *J Energy Chem*, 2022, 64: 335–343
- 37 Peng B, Li Y, Gao J, Zhang F, Li J, Zhang G. *J Power Sources*, 2019, 437: 226913
- 38 Liu C, Luo S, Huang H, Zhai Y, Wang Z. *Chem Eng J*, 2019, 356: 53–59
- 39 Chong S, Wu Y, Chen Y, Guo S, Tai Z, Shu C, Tan Q, Sun J, Liu Y. *Electrochim Acta*, 2019, 293: 299–306
- 40 Zhang Z, Sun J, Duan L, Du Y, Li J, Shen J, Zhou X. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 554–560
- 41 Jo JH, Choi JU, Park YJ, Jung YH, Ahn D, Jeon T, Kim H, Kim J, Myung S. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1903605
- 42 Pramudita JC, Sehwat D, Goonetilleke D, Sharma N. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602911
- 43 Reed J, Ceder G, Van Der Ven A. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001, 4: A78–A81
- 44 Ma X, Chen H, Ceder G. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: A1307–A1312
- 45 Lu J, Zhan C, Wu T, Wen J, Lei Y, Kropf AJ, Wu H, Miller DJ, Elam JW, Sun YK, Qiu X, Amine K. *Nat Commun*, 2014, 5: 5693
- 46 Liu C, Luo S, Huang H, Liu X, Zhai Y, Wang Z. *Chem Eng J*, 2019, 378: 122167
- 47 Wang X, Xu X, Niu C, Meng J, Huang M, Liu X, Liu Z, Mai L. *Nano Lett*, 2017, 17: 544–550
- 48 Zhang X, Yang Y, Qu X, Wei Z, Sun G, Zheng K, Yu H, Du F. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1905679
- 49 Xu YS, Zhang QH, Wang D, Gao JC, Tao XS, Liu Y, Sun YG, Gu L, Chang BB, Liu CT, Shi SQ, Cao AM. *Energy Storage Mater*, 2020, 31: 20–26
- 50 Weng J, Duan J, Sun C, Liu P, Li A, Zhou P, Zhou J. *Chem Eng J*, 2020, 392: 123649
- 51 Xu S, Bao C, Yu M, Liu S, Chen L, Zhang D. *Mater Lett*, 2020, 270: 127733
- 52 Hao J, Xiong K, Zhou J, Rao AM, Wang X, Liu H, Lu B. *Energy Environ Mater*, 2022, 5: 261–269
- 53 Duan L, Xu Y, Zhang Z, Xu J, Liao J, Xu J, Sun Y, He Y, Zhou X. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 22820–22826
- 54 Liu L, Liang J, Wang W, Han C, Xia Q, Ke X, Liu J, Gu Q, Shi Z, Chou S, Dou S, Li W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 28369–28377
- 55 Dang R, Yan QB, Zhao E, Li N, Wu K, Chen Z, Wu Z, Liu X, Hu Z, Xiao X. *Sci China Mater*, 2022, 65: 1741–1750
- 56 Choi JU, Kim J, Jo JH, Kim HJ, Jung YH, Ahn DC, Sun YK, Myung ST. *Energy Storage Mater*, 2020, 25: 714–723
- 57 Liu C, Luo S, Huang H, Zhai Y, Wang Z. *Electrochim Acta*, 2018, 286: 114–122

Research status and development trend of layered K_xMnO_2 -based cathode materials for potassium-ion batteries

Shujie Yang, Xin Min^{*}, Ruiyu Mi, Xiaowen Wu, Yangai Liu, Zhaohui Huang, Minghao Fang^{*}

School of Materials Science and Engineering, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

**Corresponding authors (email: minx@cugb.edu.cn; fmh@cugb.edu.cn)*

Abstract: Potassium-ion batteries have the advantages of abundant resources, low price, and similar principles to lithium-ion batteries, and are currently promising candidates to replace lithium-ion batteries as large-scale energy storage systems. Cathode materials play a key role in the performance of potassium-ion batteries, among which layered K_xMnO_2 -based cathode materials have attracted much attention due to their high specific capacity, environmental friendliness, low cost, and unique two-dimensional structure. However, the repeated intercalation/deintercalation of large-sized K^+ during the charging and discharging process will lead to the structural damage, and the Jahn-Teller effect generated by Mn^{3+} can easily cause structural distortion, resulting in a rapid capacity decrease of potassium-ion batteries, which much hinders their commercial application. Beginning with the control of the layered structure of K_xMnO_2 materials, this review systematically summarizes the preparation methods of K_xMnO_2 -based cathode materials, and focuses on the doping modification of K_xMnO_2 -based cathode materials, including single metal doping, dual metal doping and alkali metal doping. And this paper summarizes the main challenges existing in the current research and further looks forward to its future development direction, which is expected to provide a theoretical reference for the development of high-efficiency and stable potassium-ion batteries.

Keywords: potassium-ion batteries, cathode materials, preparation method, doping modification

doi: [10.1360/SSC-2022-0145](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0145)