

镍掺杂锰基层状氧化物构建稳定钾离子电池正极材料

余彪^{1*}, 马苗馨²

¹成都大学机械工程学院, 四川 成都

²新乡学院物理与电子工程学院, 河南 新乡

收稿日期: 2025年12月29日; 录用日期: 2026年1月20日; 发布日期: 2026年2月2日

摘要

为应对锂资源短缺对大规模储能的制约, 钾离子电池因其资源丰富、成本低廉而备受关注。锰基正极材料虽具有成本与容量优势, 但面临Jahn-Teller畸变导致结构不稳定等挑战。本文采用高温固相法制备了系列镍掺杂P2型 $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$)材料, 探究了镍掺杂对正极材料结构和储钾性能的影响。适量Ni掺杂(Mn:Ni = 9:1)使材料(002)晶面间距扩大, 有利于 K^+ 扩散。该材料表现出以赝电容行为为主的高度可逆反应, 具有最优的电化学性能, 首圈放电容量达 $94.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 100圈后容量保持率为52.3%, 均显著优于其他比例样品。研究表明, 适度镍掺杂可有效优化材料性能, 为高性能钾离子电池正极材料设计提供了参考。

关键词

层状氧化物, 钾离子电池, 正极材料, 元素掺杂

Ni-Doped Mn-Based Layered Oxides as Stable Cathode Materials for Potassium-Ion Batteries

Biao Yu^{1*}, Miaoxin Ma²

¹School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

²School of Physics and Electronic Engineering, Xinxiang University, Xinxiang Henan

Received: December 29, 2025; accepted: January 20, 2026; published: February 2, 2026

*通讯作者。

文章引用: 余彪, 马苗馨. 镍掺杂锰基层状氧化物构建稳定钾离子电池正极材料[J]. 材料科学, 2026, 16(2): 37-43.
DOI: 10.12677/ms.2026.162020

Abstract

To address the constraints posed by lithium resource scarcity on large-scale energy storage, potassium-ion batteries have attracted considerable attention due to their abundant resources and low cost. Although manganese-based cathode materials offer advantages in cost and capacity, they face challenges such as structural instability induced by Jahn-Teller distortion. In this work, a series of Ni-doped P2-type $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) materials were synthesized via a high-temperature solid-state method to investigate the influence of Ni doping on the structure and potassium storage performance of the cathode. Appropriate Ni doping ($\text{Mn}:\text{Ni} = 9:1$) leads to an expansion of the (002) interplanar spacing, which facilitates K^+ diffusion. The material exhibits a highly reversible reaction dominated by pseudocapacitive behavior and demonstrates optimal electrochemical performance, with an initial discharge capacity of $94.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and a capacity retention of 52.3% after 100 cycles, both significantly superior to those of other doping ratios. This study indicates that moderate nickel doping can effectively optimize material properties, providing a reference for the design of high-performance cathode materials for potassium-ion batteries.

Keywords

Layered Oxide, Potassium-Ion Battery, Cathode Material, Element Doping

Copyright © 2026 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

随着全球能源结构转型与可持续发展战略的深入推进, 开发高效、低成本且资源丰富的储能技术已成为能源领域的迫切需求[1]-[3]。目前, 锂离子电池虽占据主导地位, 但锂资源的有限性、地理分布不均以及成本持续攀升等问题, 严重制约了其在大规模储能领域的长期应用。因此, 寻找资源储量丰富、成本低廉的新型储能体系显得尤为关键。在众多替代性储能技术中, 钾离子电池因其钾资源储量丰富、成本低廉、工作电压较高以及与锂离子电池相似的工作原理而备受关注, 被视为在大规模储能领域中具有重要潜力的候选技术之一[4]-[8]。在钾离子电池正极材料体系中, 锰基材料因其资源丰富、环境友好及理论容量较高等优势, 成为研究的热点之一。然而, 锰基材料在充放电过程中易发生 Jahn-Teller 畸变, 导致结构退化、容量衰减和循环稳定性不佳, 限制了电池整体性能的提升。为克服这些挑战, 元素掺杂已成为调控材料电子结构、晶体稳定性和电化学性能的有效策略之一[9]-[12]。其中, 镍元素因具有合适的离子半径和可变的氧化态, 引入锰基正极材料中能够有效稳定晶体结构、增强电子与离子电导率, 从而提升材料的储钾性能和循环寿命。

基于以上背景, 本文通过镍掺杂策略对锰基正极材料进行改性研究, 系统探究镍掺杂对材料结构、形貌、电化学性能及储钾机制的影响, 为开发高性能、低成本的钾离子电池正极材料提供新的思路与实验依据。

2. 研究方法

2.1. 材料合成

$\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$)通过高温固相法合成。首先, 将 Na_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 NiO 按比例

称量(为补偿钠的挥发性, 需添加过量 5 wt% Na_2CO_3), 混合至玛瑙研钵中研磨 1 小时。将研磨均匀的混合物在空气中加热至 800°C 并保温 12 h, 待冷却至 200°C 时, 迅速将样品转移至充满高纯氩气的手套箱中。将合成样品分别命名为 NMO, MN91, MN82, MN73。

2.2. 电池组装

正积极片采用聚偏氟乙烯(PVDF)作为粘结剂, N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂, 乙炔黑作为导电剂, 将正极材料: 乙炔黑:PVDF 按 7:2:1 的质量比混合在 NMP 中并搅拌均匀。搅拌结束后, 将混合浆料均匀涂抹到铝箔上, 干燥 12 小时后裁成 12 mm 的圆形正积极片。在水氧含量均小于 0.1 ppm 的手套箱中进行 CR2032 扣式半电池的组装, 采用 Whatman 玻璃纤维作为隔膜, 1 M KFSI EC:DEC (体积比为 1:1)作为电解液, 钾块作为对电极。组装好的电池在 28°C 的恒温箱中进行充放电测试, 测试电压范围为 1.5~3.75 V。

3. 结果和讨论

为探究不同镍掺杂比例对材料物相与晶体结构的影响, 采用 X 射线衍射仪(XRD)对系列样品进行了表征, 结果如图 1 所示。所有样品的衍射峰均与 P2 型层状结构 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 的标准卡片(JCPDF#27-0751)匹配良好, 表明成功合成了目标相, 且镍的引入未改变其基本晶体构型。然而, 在约 16° 附近对应于(002)晶面的特征衍射峰随掺杂量变化表现出不同偏移情况。相较于未掺杂样品 NMO, MN91 的特征峰明显向低角度方向移动。根据布拉格方程($2d\sin\theta = n\lambda$), 这表明 Ni 元素的适量掺杂会增加层间距, 这可以增大离子扩散通道。然而, 随着镍含量进一步增加(MN82 与 MN73), 衍射峰向高角度回移, 意味着晶面间距发生收缩, 这可能是由于过量掺杂导致的晶格应力积累并诱发结构弛豫。

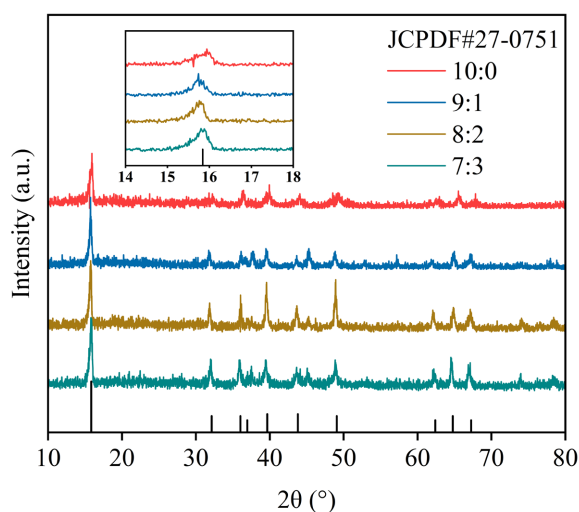


Figure 1. XRD patterns of materials with different Mn/Ni ratios
图 1. 不同锰镍比例的 XRD 图

为研究镍掺杂对材料微观形貌的影响, 采用扫描电子显微镜(SEM)对系列样品进行了观测。如图 2(a) 所示, 未掺杂的纯相样品(NMO)显示出由不规则纳米片堆叠形成的团聚体, 块体大小在 500~700 nm 范围。当引入少量 Ni(MN91)后, 材料仍保持片状形貌(图 2(b)), 但片层堆叠厚度减小, 块体大小减小至 200~500 nm 范围。这种厚度和块体的减小有利于扩大电极 - 电解液接触界面, 为钾离子的快速的离子扩散通道, 是 MN91 样品表现出优异动力学性能的关键微观形貌基础。随着镍掺杂量进一步增加(MN82 与 MN73, 图 2(c), 图 2(d)), 材料在微观形貌上并无明显变化。

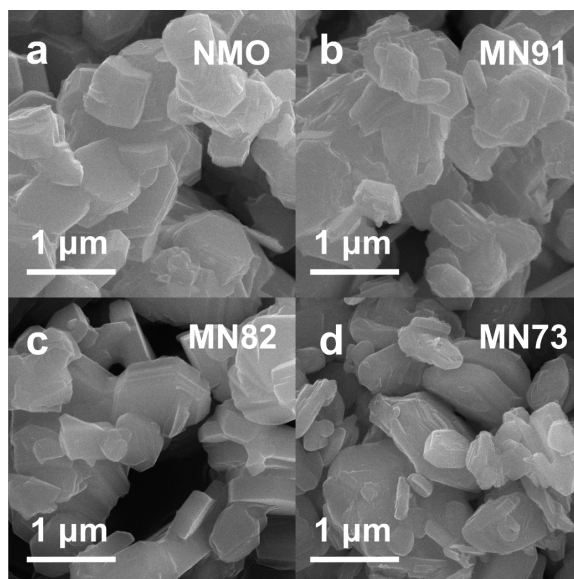


Figure 2. SEM images of (a) NMO, (b) MN91, (c) MN82 and (d) MN73

图 2. (a) NMO, (b) MN91, (c) MN82 和(d) MN73 的 SEM 图

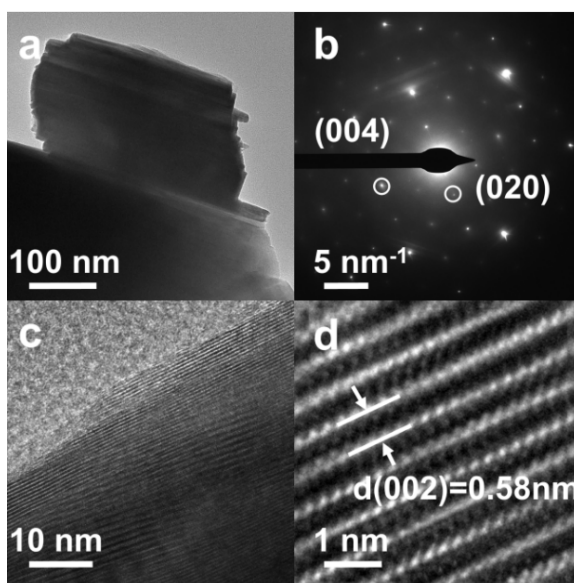


Figure 3. (a) TEM image of MN91, (b) SAED image of MN91, (c) and (d) HRTEM image of MN91

图 3. (a) MN91 的 TEM 图, (b) MN91 的 SAED 图, (c)和(d) MN91 的 HRTEM 图

为进一步探究最佳样品 MN91 的微观结构与晶体学特征, 采用了透射电子显微镜(TEM)、选区电子衍射(SAED)及高分辨透射电子显微镜(HRTEM)进行了系统表征, 结果如图 3 所示。图 3(a)的 TEM 图像显示出 MN91 样品由层状堆叠的纳米片构成, 其形貌与 SEM 观察结果一致, 进一步证实了材料的多级片状结构。图 3(b)的 SAED 图谱呈现出清晰、明亮的衍射斑点, 图中标注的斑点对应于(004)和(020)晶面, 可索引为 P2 型六方晶系结构。这表明 MN91 样品具有良好的单晶特性与结构有序性。图 3(c)和图 3(d)的 HRTEM 图像进一步在原子尺度揭示了材料的晶体结构。图中可以观察到排列整齐、连续且方向一致的晶格条纹。通过测量, 其晶面间距约为 0.58 nm, 对应于层状结构的(002)晶面, 这与上文中对 XRD 的观察结果一致。

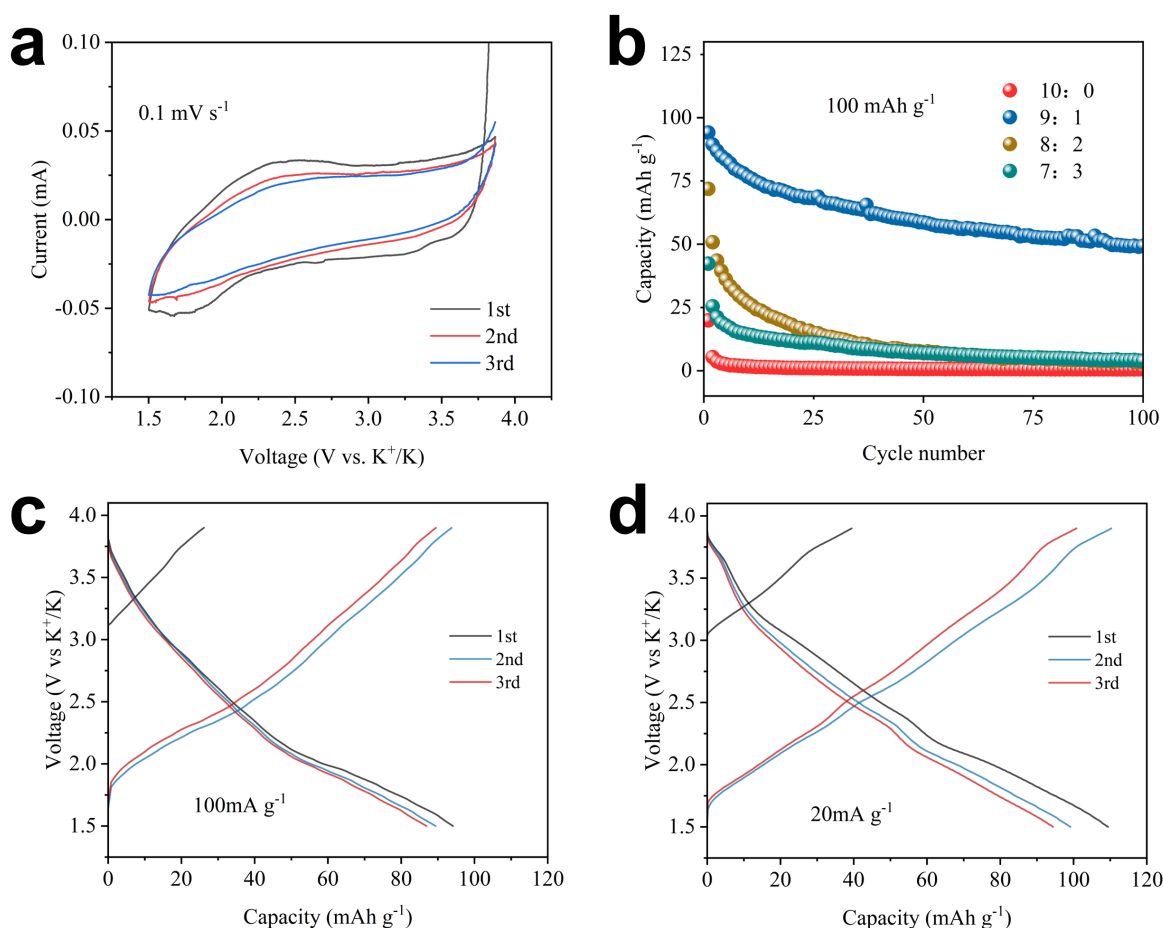


Figure 4. (a) CV Curves for the first 3 cycles of MN91, (b) Cycling performance of materials with different Mn/Ni ratios, (c) The first 3 charge-discharge profiles of MN91 at 100 mA·g⁻¹, and (d) at 20 mA·g⁻¹

图 4. (a) MN91 前 3 圈的 CV 曲线, (b) 不同锰镍比例材料的循环图, MN91 在(c) 100 mA·g⁻¹ 和(d) 20 mA·g⁻¹ 下的前 3 圈充放电曲线

为系统评估材料的储钾性能, 我们对不同锰镍比例的样品在 1.5~3.75 的电压范围内进行了电化学测试, 结果如图 4 所示。如图 4(a), 通过循环伏安(CV)曲线分析了材料的电化学行为与反应可逆性, MN91 整体无明显的突出的峰, 这表明其电化学过程中更多的是发生赝电容行为, K⁺在材料表面快速脱出/嵌入。前 3 圈中, 曲线重合较高, 曲线形状无明显变化, 表明该材料具有高度可逆的相变过程与优异的结构稳定性。随后, 对不同比例材料长循环稳定性进行了探究(图 4(b)), 以观察掺杂比例对材料电化学性能的影响。MN91 在循环中表现出最高的可逆容量和最佳的容量保持率, 首圈放电容量为 94.2 mAh·g⁻¹, 循环 100 圈后仍有 49.3 mAh·g⁻¹ 的可逆容量, 容量保持率为 52.3%, 显著优于其他比例样品及未掺杂样品(NMO)。MN82 与 MN73 样品容量较低且衰减较快, 这可能是由于过度 Ni 掺杂导致的晶格应力积累引发的结构畸变。对 MN91 在不同电流密度下的充放电曲线进行了探究, 如图 4(c), 图 4(d)所示, MN91 在 100 mA·g⁻¹ 和 20 mA·g⁻¹ 下均未显示出明显的电压平台, 与 CV 曲线中的氧化还原峰位对应, 进一步证实了其赝电容反应机制。此外, 首次充放电曲线间较小的不可逆容量损失, 以及后续循环中接近 100% 的库仑效率, 共同证明了其良好的可逆性。此外, 我们还对 MN91 进行了倍率性能测试, 如图 5(a)、图 5(b) 所示, MN91 在 20、50、100、200、500 mA·g⁻¹ 的电流密度下, 分别具有 111.4、81.9、70.5、63.0、51.6 mAh·g⁻¹ 的放电比容量, 并且在回到 20 mA·g⁻¹ 时, 仍具有 88.8 mAh·g⁻¹ 的放电比容量, 证明了其优秀的

倍率能力。

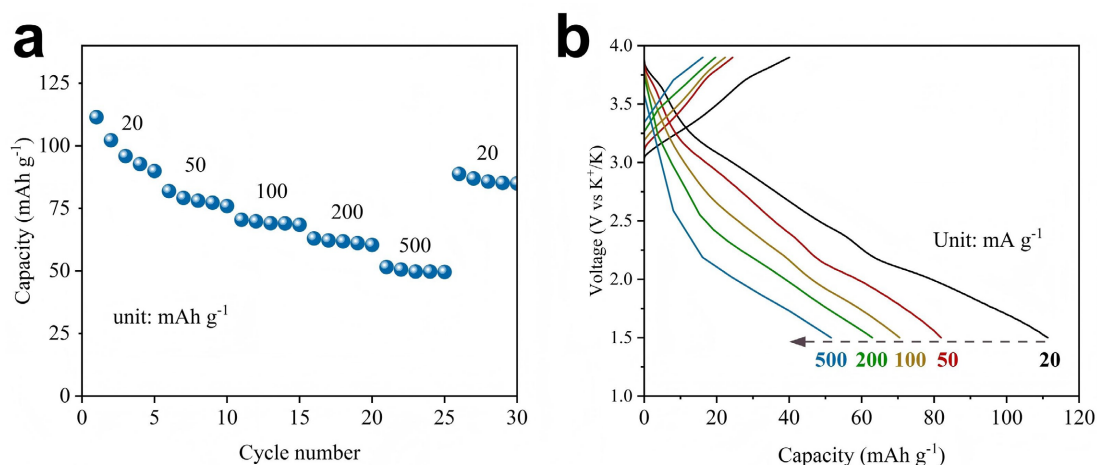


Figure 5. (a) Rate performance curve of MN91, (b) Charge-discharge curves of MN91 at different current densities
图 5. (a) MN91 的倍率图, (b) MN91 在不同电流密度下的充放电曲线

4. 总结

本工作系统研究了镍掺杂对 P2 型层状 Na_{0.7}MnO₂ 正极材料结构及储钾性能的调控机制。研究表明,适量的镍掺杂(Mn:Ni = 9:1)是优化其综合性能的关键,该比例使(002)晶面间距扩大,增加了离子传输通道。同时,其电化学过程表现出显著的赝电容行为与高度可逆性。MN91 在长循环中展现出优异的性能,首圈放电容量达 94.2 mAh·g⁻¹,100 圈后容量保持率达 52.3%,显著优于其他比例样品。而过量掺杂则会因为晶格应力与结构畸变的可能性,导致性能衰退。然而,该材料仍有提升空间,如单元素掺杂虽提高了容量,增加了一定的稳定性,但仍可进行惰性金属元素掺杂,进一步提升材料循环稳定性。总之本工作阐明了一种通过元素掺杂提升材料性能的有效策略,为设计高性能钾离子电池正极材料提供了明确指导。

参考文献

- [1] Wang, X., Xiao, Z., Han, K., Zhang, X., Liu, Z., Yang, C., *et al.* (2022) Advances in Fine Structure Optimizations of Layered Transition-Metal Oxide Cathodes for Potassium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article ID: 2202861. <https://doi.org/10.1002/aenm.202202861>
- [2] Zheng, Y., Xie, H., Li, J., Hui, K.S., Yu, Z., Xu, H., *et al.* (2024) Insights into the Jahn-Teller Effect in Layered Oxide Cathode Materials for Potassium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **14**, Article ID: 2400461. <https://doi.org/10.1002/aenm.202400461>
- [3] Gao, X.-W., Wang, S.-S., Li, Q., Yang, R., Liu, Z. and Luo, W. (2024) A Synergistic Pinning Effect in a Layer-Structured Oxide Cathode for Enhancing Stability towards Potassium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **12**, 15676-15684. <https://doi.org/10.1039/d4ta02504k>
- [4] Yang, L., Shi, C., Pan, X., Xu, W., Wang, Y., Yang, W., *et al.* (2025) Activating Oxygen Redox in Layered K_xTMO₂ to Construct High-Capacity and Enable Phase-Transition-Free Potassium Ion Cathode. *Advanced Functional Materials*, **35**, Article ID: 2502974. <https://doi.org/10.1002/adfm.202502974>
- [5] Zeng, F., Ying, H., Gao, A., Qiu, D., Zou, X., Zhang, L., *et al.* (2025) Bimetallic Substitution Engineering Enabled Fast-Charging Layered Oxide Cathodes for Potassium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, e20413. <https://doi.org/10.1002/adfm.202520413>
- [6] Chu, Y., Mu, Y., Zou, L., Wu, F., Yang, L., Feng, Y., *et al.* (2024) Oxygen Release in Ni-Rich Layered Cathode for Lithium-Ion Batteries: Mechanisms and Mitigating Strategies. *ChemElectroChem*, **11**, e202300653. <https://doi.org/10.1002/celec.202300653>

-
- [7] Chen, H., Zhao, L., Cheng, X., Gao, X., Liu, Z., Li, S., *et al.* (2025) Boosting Structural Stability and Air Stability Towards Layered Oxide Cathodes for Potassium Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **507**, Article ID: 160252. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160252>
- [8] Li, Z., Xiao, W., Qian, H., Lv, W., Zhang, K., Wu, M., *et al.* (2025) Spontaneous Passivation on High-Voltage Manganese-Based Layered Oxide Cathodes via Selective Surface Doping for Potassium-Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **507**, Article ID: 160414. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160414>
- [9] Cai, Y., Liu, W., Chang, F., Jin, S., Yang, X., Zhang, C., *et al.* (2023) Entropy-Stabilized Layered $\text{K}_{0.6}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Mn}_{0.725}\text{O}_2$ as a High-Rate and Stable Cathode for Potassium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 48277-48286. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c11059>
- [10] Wang, S., Liu, Z., Gao, X., Wang, X., Chen, H. and Luo, W. (2023) Layer-Structured Multitransition-Metal Oxide Cathode Materials for Potassium-Ion Batteries with Long Cycling Lifespan and Superior Rate Capability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 57165-57173. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c13707>
- [11] Liu, Z., Gao, X., Mu, J., Chen, H., Gao, G., Lai, Q., *et al.* (2024) Multiphase Riveting Structure for High Power and Long Lifespan Potassium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, **34**, Article ID: 2315006. <https://doi.org/10.1002/adfm.202315006>
- [12] Ding, X., Wang, Y., Wang, X., Geng, L., Guo, C., Liu, W., *et al.* (2023) Multi-Element Doping Induced Transition Metal Disordered Layered Oxide for Rapid and Stable Potassium Storage. *Chemical Engineering Journal*, **466**, Article ID: 143331. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143331>