第 48 卷第 7 期
2020 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 7
July，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.07.20200036

综 合 评 述

钾离子电池电极材料研究进展

王 振[1]，韩 坤[1]，徐 丽[2]，刘双宇[2]，李 慧[2]，李 平[1]，曲选辉[1]

(1. 北京科技大学新材料技术研究院，北京 100083；
2. 全球能源互联网研究院有限公司，先进输电技术国家重点实验室，北京 102211)

摘 要：综述了近几年来钾离子电池正、负极材料的最新研究状况，分析了影响不同类型正负极材料比容量、倍率性能、循环稳定性的主要因素，总结了钾离子电池电极材料的改性方法，如原子掺杂、包覆和结构设计等，展望了未来钾离子电池的发展方向。

关键词：钾离子电池；正极材料；负极材料；能源存储
中图分类号：TM911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)07–1013–12
网络出版时间：2020–04–13

Electrode Materials for Potassium-ion Batteries—A Short Review

WANG Zhen[1], *HAN Kun*[1], *XU Li*[2], *LIU Shuangyu*[2], *LI Hui*[2], *LI Ping*[1], *QU Xuanhui*[1]
(1. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. State Key Laboratory of Advanced Power Transmission Technology, Global Energy Interconnection Research Institute Co. Ltd., Beijing 102211, China)

Abstract: This review presents recent research progress on cathode and anode materials for potassium ion batteries (KIBs) and analyzes main factors affecting the specific capacity, rate performance and cycle stability of different types of cathode and anode materials. Moreover, some approaches for improving the performance of electrode materials for KIBs were summarized, including heteroatom doping, surface coating, microstructural regulation, *etc*.. In addition, a perspective for future research direction of KIBs was also presented.

Keywords: potassium-ion batteries; cathode material; anode material; energy storage

锂离子电池成本的日益上涨以及锂资源的不断消耗，使得锂离子电池已无法满足大规模储能的应用需求。因此，研究者不断寻找锂的替代者，如钠、镁、铝、钾、锌等；其中，钠和钾的储量丰富，性质与锂相似，因此可以采用类似于锂离子电池的制造方法。而钾离子电池相对于钠离子电池又具有 4 点优势：1) 钾的标准电极电位为–2.93 V，与锂接近(–3.04 V)，高于钠(–2.71 V)，使得钾离子电池可能具有更高的能量密度；2) 钾离子的半径较大，溶剂化离子半径小，电解液的电导率较高，具有更好的动力学性能；3) 钾和铝不生成合金，因此可以使用更轻质、便宜的铝作为负极的集流体；4) 钾离子电池的电解质盐(KPF_6)比相应的钠盐($NaPF_6$)更便宜。上述优点促使钾离子电池成为钠离子电池之后又一个研究热点，近年来发展迅速[1–3]。

目前报道的钾离子电池正极材料主要包括普鲁士蓝类似物、层状氧化物、聚阴离子化合物、有机材料等，根据储钾原理不同，负极材料主要有嵌入型碳基材料、合金类负极材料、转化型负极材料。各类型电极材料也存在不同的缺点，比如普鲁士蓝类似物正极材料电导率低、比容量低，过渡金属类正极材料相变多、循环稳定性较差，合金类与转化

收稿日期：2020–01–17。　修订日期：2020–02–11。
基金项目：全球能源互联网研究院有限公司科技项目(SGGR0000WLJS1801083)。
第一作者：王 振(1991—)，男，硕士研究生。
通信作者：李 平(1972—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–01–17.　**Revised date:** 2020–02–11.
First author: WANZG Zhen (1991–), male, Master candidate.
E-mail: 1422646843@qq.com
Correspondent author: LI Ping (1972–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: ustbliping@126.com

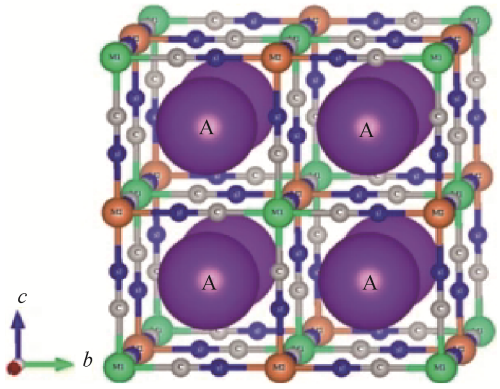
类负极材料体积膨胀较大、活性材料粉化严重等众多问题。为解决这些问题，各种改性手段被运用于电极材料中，本综述对近几年钾离子电池电极材料的发展状况进行系统的总结，并针对各类电极材料的缺点进行相应改性方法分析。

1 正极材料

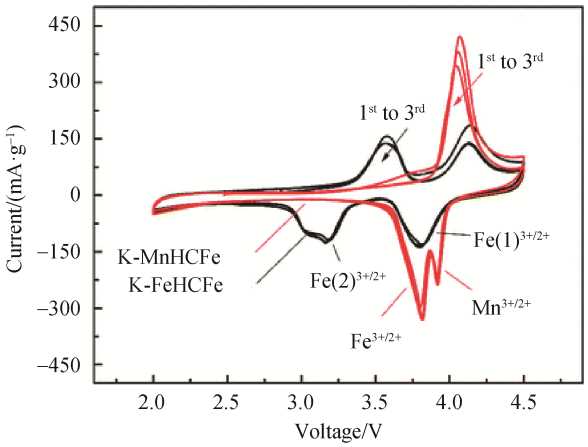
1.1 普鲁士蓝类似物正极材料

普鲁士蓝类似物的化学式可表示为 $A_xM[Fe(CN)_6]_y{\cdot}zH_2O$，其中 A 代表碱金属离子，M 代表过渡金属离子。普鲁士蓝化合物是一种典型的面心立方结构，空间群为 $Fm3m$，高自旋状态的 MN_6 和低自旋 FeC_6 在八面体中通过氰化物配体交替连接形成三维刚性骨架(图 1a)，从而获得开放的离子通道和宽敞的空隙位点。在开放的框架中，碱金属阳离子可以占据晶胞中“A”的位点，以较小的晶格应变沿(100)方向快速转移。普鲁士蓝类似物结构中 M 和 Fe 均可具有电化学活性，可实现两电子转移反应，提高理论容量。

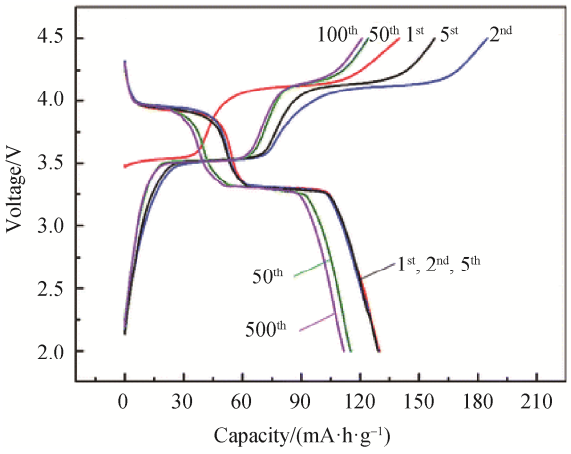
普鲁士蓝化合物的容量和电化学性能与过渡金属的种类密切相关。铁基普鲁士蓝因其成本低廉，合成工艺相对简单，被认为是最有希望的钾离子电池正极材料。Chong 等[1]制备了铁基普鲁士蓝，分子式 $KFe^{II}Fe^{III}(CN)_6$，由于不同自旋状态 Fe^{3+}/Fe^{2+} 氧化还原反应的存在，该材料在 3.47/3.17 和 4.10/3.83 V 处存在 2 对氧化还原峰(图 1b)，并在 2.0~4.5 V 电压范围内提供了 118.7 mA·h/g 放电容量。Bie 等[2]采用共沉淀反应制备了富钾态普鲁蓝材料 $K_{1.64}Fe[Fe(CN)_6]_{0.89}$(K-FeHCFe)，首圈放电比容量达到 130 mA·h/g，100 圈循环后仍存在约 90%的容量保持率(图 1c)。由于锰元素价格低廉，并且存在着 Mn^{3+}/Mn^{2+}氧化还原电对，锰基普鲁士蓝得到广泛关注，分子式为 $K_{1.75}Mn[Fe(CN)_6]_{0.93}$(K-MnHCFe)，锰基普鲁士蓝材料具有 137 mA·h/g 的高放电比容量



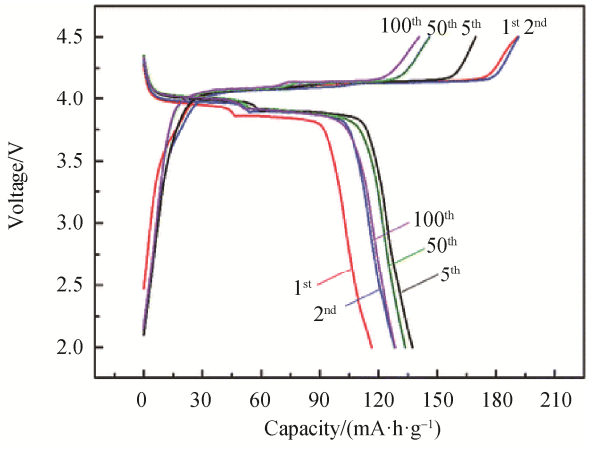
(a) Schematic crystal structures of PB[1]



(b) Cyclic voltammograms of K-MnHCFe and K-FeHCFe[1]



(c) Charge–discharge curves of K-FeHCFe[2]



(d) Charge–discharge curves of K-MnHCFe[2]

K-MnHCFe is $K_{1.75}Mn[Fe(CN)_6]_{0.93}$; K-FeHCFe is $K_{1.64}Fe[Fe(CN)_6]_{0.89}$.

图 1 普鲁士蓝晶体结构以及 K-FeHCFe 和 K-MnHCFe 的电化学性能

Fig. 1 Schematic crystal structures of Prussian blue (PB) and electrochemical properties of K-FeHCFe and K-MnHCFe

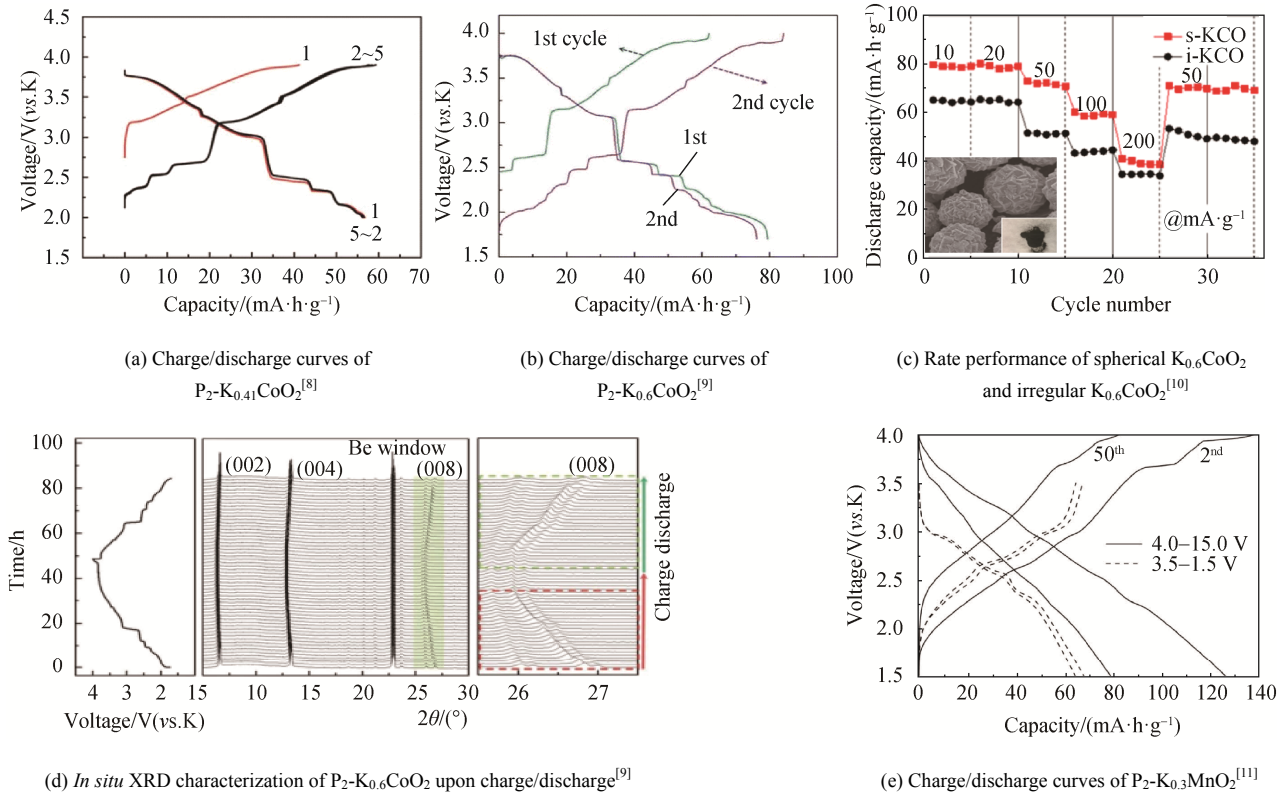
以及 3.6 V 的高电压统一放电平台(图 1d)，这可归因于 N 连接的高自旋状态的 Mn^{3+}/Mn^{2+}和与 C 连接的低自旋状态的 Fe^{3+}/Fe^{2+}相互影响、相互作用使其具有相近的能势[2]。除铁基、锰基普鲁士蓝化合物外，Wu 等[3]对过渡金属元素 Ni，Co，Cu 进行研究，发现所有的 $K_2MFe(CN)_6$ (M=Ni，Co，Cu)均呈现较低的容量(小于 65 mA·h/g)，这可能是由于低自旋状态的 Fe^{3+}/Fe^{2+}氧化还原位点利用不足造成的，最近，Ren 等[4]运用表面蚀刻技术增加镍基普鲁士蓝材料的储钾位点，储钾容量明显上升。虽然这些过渡金属的普鲁士蓝化合物容量较低，但它们对开放框架结构起支撑作用，使其循环稳定性和 Coulomb 效率较高，Wessells 等[5]将 $K_2M_2Fe(CN)_6$(M=Ni，Cu)作为钾离子电池正极，在水系电解液中实现超过 5 000 圈的充放电循环。

颗粒细化有助于促进钾离子在电极材料中的运输，缓解嵌 K^+的动力学性能。例如，He 等[6]系统地研究铁基普鲁士蓝的粒径效应，通过对比表明纳米级别的晶粒在电化学性能上具有明显的优势。此外普鲁士蓝化合物易存在结晶水[7]，影响材料的储钾能力，结晶水的进一步去除有助于提高普鲁士蓝化合物的比容量和循环稳定性。

1.2　过渡金属氧化物正极材料

过渡金属氧化物在锂离子电池正极材料中得到广泛应用，由于钾离子电池与锂离子电池存在相似的电化学反应机制，因此该类材料也成为钾离子电池正极材料的合理选择。过渡金属氧化物的化学通式可以写成 K_xMO_2，其中过渡金属元素(如 Co、Ni、Mn 等)由 M 表示。根据氧堆叠顺序的不同分为 O_3、O_2、P_3、P_2 等，其中 O 和 P 代表 K^+的配位环境，分别为八面体和三棱柱；2 和 3 代表氧原子的堆叠方式，分别为 *ABBAABBA*…和 *ABCABC*….，过渡金属元素 M 与 6 个氧形成 MO_6 八面体，K^+在 P 相或 O 相层间扩散。

Hironaka 等[8]和 Kim 等[9]研究了 P_2 型 $K_{0.41}CoO_2$(图 2a)和 $K_{0.6}CoO_2$(图 2b)的电化学性能和结构变化，这 2 种材料在 2.0~3.9 V 电压范围内有相似的阶梯式充放电曲线，比容量分别约为 60 和 80 mA·h/g，通过原位 X 射线衍射(XRD)分析表明(图 2d)，在钾离子的脱出/嵌入过程中 K_xCoO_2 存在较高的可逆性，但某些峰的不对称变化表明材料在钾化与去钾化过程中经历了多次相变，作者认为 K^+/空位有序化是导致脱嵌钾过程中多步相转变的原因。此外，为提高钾离子在 $KxCoO_2$ 材料中的扩散动力学性能和电化



(a) Charge/discharge curves of P_2-$K_{0.41}CoO_2$[8]

(b) Charge/discharge curves of P_2-$K_{0.6}CoO_2$[9]

(c) Rate performance of spherical $K_{0.6}CoO_2$ and irregular $K_{0.6}CoO_2$[10]

(d) *In situ* XRD characterization of P_2-$K_{0.6}CoO_2$ upon charge/discharge[9]

(e) Charge/discharge curves of P_2-$K_{0.3}MnO_2$[11]

图 2　钴基与锰基金属氧化物电化学性能以及 P_2-$K_{0.6}CoO_2$ 的原位 XRD 谱

Fig. 2　Electrochemical properties of cobalt-based and manganese-based metal oxides and *in situ* XRD characterization of P_2-$K_{0.6}CoO_2$

学性能，Deng 等[10]合成了分层微球状 P_2 型 $K_{0.6}CoO_2$，相比于不规则 $K_{0.6}CoO_2$，球形 $K_{0.6}CoO_2$ 的分层结构使嵌入 K^+的动力学性能更优越，减少了来自电解质的寄生反应，该材料表现出优异的倍率性能和循环性能，在 300 次循环后容量保持率近 87%(图 2c)。

相比于成本较高且存在毒性的钴，锰基金属氧化物材料备受关注。Vaalma 等[11]首次报道了 P_2 型 $K_{0.3}MnO_2$ 正极材料(图 2e)，其在 1.5~4.0 V 的电压窗口下可提供 136 mA·h/g 的高容量，但充电电压大于 3.5 V 时，晶体结构中的钾含量大大降低，电极材料易发生相邻氧层间的滑移，体积变化加大，最终导致严重的相降解，在 50 个循环后，容量保持率仅为 62%。Kim 等[12]制备了 P_3 型 $K_{0.5}MnO_2$ 正极材料，与 P_2 型 $K_{0.3}MnO_2$ 相似，当充电截止电压为 4.2 V，虽然可提供 140 mA·h/g 的高容量，也面临材料发生不可逆的结构变化，20 个循环后剩余容量仅为初始容量的 30%。对锰基金属氧化物进行阳离子掺杂(如 Ni、Co、Fe)，可以有效抑制复杂相变的发生，增强结构稳定性，以改善材料电化学过程的可逆性。Wang 等[13]通过静电纺丝技术得到了 $K_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 纳米线，由于其具有快速的 K^+扩散通道和三维电子传导网络，在 20 mA/g 的电流密度下获得 119 mA·h/g 的容量，循环 250 周后容量保持率为 76%。Liu 等[14]制备了 $K_{0.67}Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66}O_2$，在 2.0~4.3 V 电压范围内具有 76.5 mA·h/g 的可逆容量。

尽管层状金属氧化物有较大的理论容量和体积密度，但相对紧凑的晶格结构并不能很好地容纳体积较大的 K^+，这也是材料循环稳定性差、充放电过程中相转变复杂的主要原因，合理框架结构设计可以缓解嵌入/脱出 K^+过程中对材料结构的影响。Tian 等[15]利用水热法合成网状 $V_2O_5·0.6H_2O$ 干凝胶，限制在 V_2O_5 层中的结晶水扩大了材料的层间距，使其获得优异的钾储存能力，首圈放电比容量可达 224.4 mA·h/g，此外具有较大层间距的 $K_{0.5}V_2O_5$[16]、$K_{0.69}CrO_2$[17]也展现出良好的电化学性能。

1.3 聚阴离子化合物

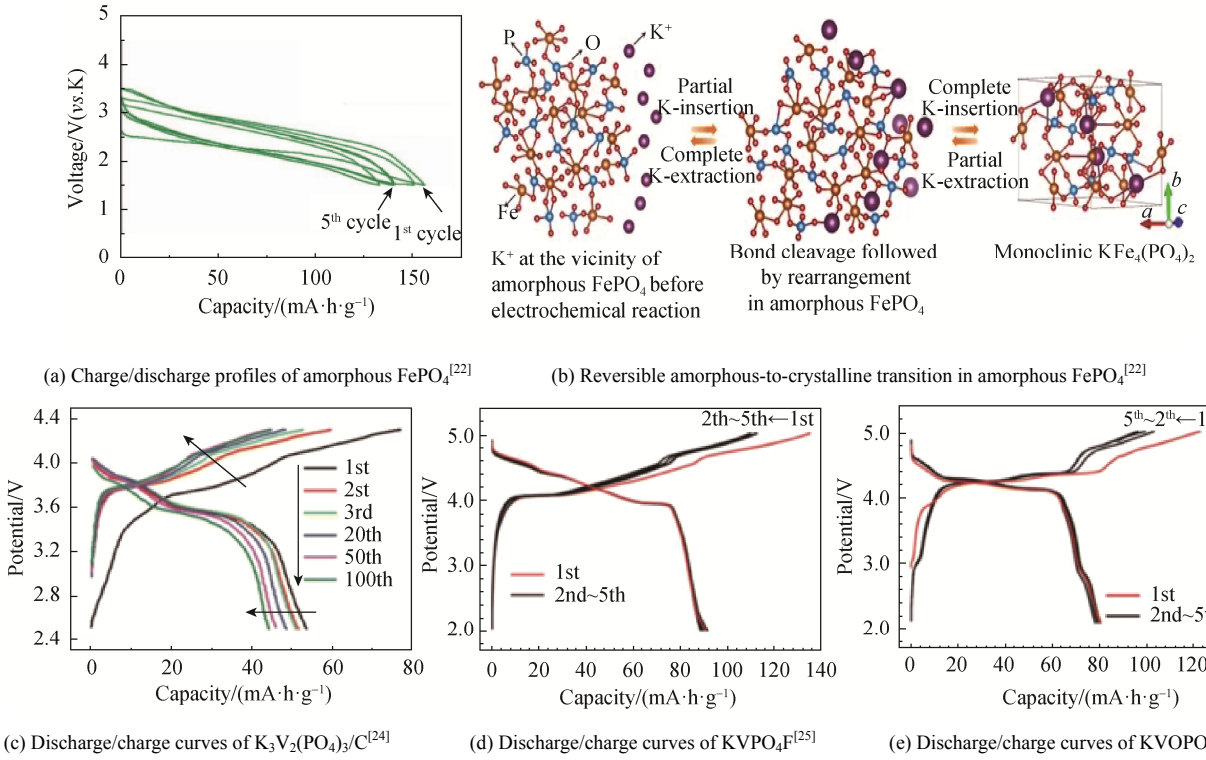
聚阴离子化合物的通式可以表示为 $K_xM_y[(XO_m)^n]$，其中，M 表示过渡金属离子，X 则代表的是 P、V、S、Si 等。X 多面体和 M 多面体通过共边或者共点构成富有空隙的三维框架结构，为 K^+提供了丰富的空位。电负性较强的阴离子团以及 X—O 强共价键使该材料具有工作电压高、结构稳定等特点，但由于该材料电导率较低，造成其容量衰退严重，倍率性能较差[18]。$LiFePO_4$ 作为一种比较成熟的正极材料[19–21]，在锂离子电池中得到广泛应用，但对于半径较大的 K^+而言很难制备纯净橄榄石相 $KFePO_4$。Mathew 等[22]报道了无定形 $FePO_4$ 材料(图 3a 和图 3b)，在 1.5~3.5 V 的电压窗口下可提供 156 mA·h/g 的容量，50 次循环后仍具有 70%的可逆容量。过渡金属的引入，可以丰富聚阴离子化合物的氧化还原电对，保证电化学过程的可逆性，碳包覆可以改善材料电化学性能。Han 等[23]制备了碳包覆的 $KTi_2(PO_4)_3$ 纳米材料，该材料在 64 mA/g 的电流密度下可提供 75.6 mA·h/g 放电容量，且 100 次循环后容量几乎没有衰减，而未被碳包覆的 $KTi_2(PO_4)_3$ 纳米材料，10 个循环后容量下降到 40.0 mA·h/g。Han 等[24]首次制备了碳包覆的 $K_3V_2(PO_4)_3$/C 复合物阴极材料(图 3c)。该材料在 2.5~4.3 V 电压窗口内可提供 54 mA·h/g 的可逆容量，在 20 mA/g 的电流密度下循环 100 周后能保持初始容量的 80%，相比于块状未经碳包覆的 $K_3V_2(PO_4)_3$，其循环稳定性和电化学性能明显提高。

碳包覆，减小材料尺寸外可以提高材料的电导率，改善材料的循环稳定性，掺杂电负性较强的原子则可提高材料的工作电压平台，从而使材料的能量密度得以提升。Chihara 等[25]在聚阴离子型框架结构中引入强电负性的 F 和 O，制备出具有 4 V 工作电压平台的 $KVPO_4F$(图 3d)和 $KVOPO_4$(图 3e)正极材料。八面体结构的 $V^{III}O_4F_2$ 存于 $KVPO_4F$ 材料中促使氧化还原电对 V^{3+}/V^{4+}在 4.13 V 电压平台下提供了 92 mA·h/g 放电容量；同为八面体的 $V^{IV}O_6$ 存在于 $KVOPO_4$ 中促使氧化还原电对 V^{4+}/V^{5+}在 4.0 V 的电压平台下提供了 84 mA·h/g 放电容量。

通过选择不同的阴离子基团，构造出混合阴离子体系，可以获得新的结构和新的材料体系，为聚阴离子材料提供更多的可能性。据报道 $KFeSO_4F$ 正极材料可逆的脱嵌约 0.8 个 K^+，对应约 102 mA·h/g 的比容量[26]。对 $K_2[(VO)_2(HPO_4)_2(C_2O_4)]$ 进行储钾性能测试，结果表明，该材料的可逆容量在 81 mA·h/g 左右，且循环性能良好[27]。

1.4 其他正极材料

有机类正极材料具有合成简单、成本低等特点并且可通过调控有机化合物的结构来调节材料氧化还原电位，提高材料能量密度。苝四酸二酐(PTCDA)[28]、聚五烯四酮硫化物(PPTS)[29]等作为钾离子电池正极材料可提供较高可逆容量。当然，有机类正极材料也存在一些缺点，如热稳定性差、导电性差，与有机电解液存在可溶问题[30]，钾离子电池各类型正极材料电化学性能如表 1 所示。



(a) Charge/discharge profiles of amorphous $FePO_4$[22]　(b) Reversible amorphous-to-crystalline transition in amorphous $FePO_4$[22]

(c) Discharge/charge curves of $K_3V_2(PO_4)_3/C$[24]　(d) Discharge/charge curves of $KVPO_4F$[25]　(e) Discharge/charge curves of $KVOPO_4$[25]

图 3　无定形 $FePO_4$、$K_3V_2(PO_4)_3/C$、$KVPO_4F$、$KVOPO_4$ 的电化学性能以及无定形 $FePO_4$ 非晶相–晶相可逆转变示意图

Fig. 3　Electrochemical properties of amorphous $FePO_4$, $K_3V_2(PO_4)_3/C$, $KVPO_4F$, $KVOPO_4$ and the reversible amorphous-to-crystalline transition in amorphous $FePO_4$

表 1　钾离子电池正极材料电化学性能

Table 1　Electrochemical performance of cathodes for potassium ion batteries (KIBs)

Cathode	Voltage range/V	Cycle performance/(mA·h·g^{-1}) [Current density/(A·g^{-1}), cycle number]	Rate capability/(mA·h·g^{-1}) [Current density/(A·g^{-1})]	Reference
$KFe^{II}Fe^{III}(CN)_6$	2.0~4.5	73.0 (0.10, 1 000)	40.6(0.500)	[1]
$K_{1.64}Fe[Fe(CN)_6]_{0.89}$	2.0~4.5	≈130.0 (30.00,5)	120.0 (0.100)	[2]
$K_{1.75}Mn[Fe(CN)_6]_{0.93}$	2.0~4.5	≈137.0 (30.00, 5)	108.0 (1.000)	[2]
$K_{1.51}Ni_{1.05}Fe(CN)_6$	2.0~4.5	≈60.0 (20.00, 15)	≈64.0 (20.000)	[3]
$K_{1.55}Co_{0.88}Fe(CN)_6$	2.0~4.5	≈38.0 (20.00, 15)	≈60.0 (20.000)	[3]
$K_{1.40}Cu_{0.93}Fe(CN)_6$	2.0~4.5	≈29.0 (20.00, 15)	≈35.0 (20.000)	[3]
P_2-$K_{0.41}CoO_2$	2.0~3.9	≈55.0 (11.80, 30)	≈40.0 (472.000)	[8]
P_2-$K_{0.6}CoO_2$	1.7~4.0	≈36.0 (0.10, 120)	43.0 (0.150)	[9]
SphericalP2-$K_{0.6}CoO_2$	1.7~4.0	71.3 (10.00, 300)	65.0 (100.000)	[10]
P_2-$K_{0.3}MnO_2$	1.5~4.0	≈80.0 (27.90, 50)	15.0 (1.400)	[11]
P_3-$K_{0.5}MnO_2$	1.5~3.9	≈70.0 (20.00, 50)	≈100.0 (20.000)	[12]
$K_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	1.5~4.0	≈60.0 (1.00, 450)	≈52.0 (1.000)	[13]
$K_{0.67}Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66}O_2$	2.0~4.3	66.8 (20.00, 100)	49.0 (0.100)	[14]
$V_2O_5{\cdot}0.6H_2O$	1.5~4.0	103.5 (50.00, 500)	≈40.0 (1.000)	[15]
$K_{0.5}V_2O_5$	1.5~3.8	72.9 (100.00, 250)	60.0 (200.000)	[16]
$K_{0.69}CrO_2$	1.5~3.8	≈65.0 (100.00, 1 000)	65.0 (1.000)	[17]
$FePO_4$	1.5~3.5	≈109.0 (4.00, 50)	156.0 (4.000)	[22]
$KTi_2(PO_4)_3/C$	1.2~2.8	≈72.0 (64.00, 100)		[23]
$K_3V_2(PO_4)_3/C$	2.5~4.3	52.0 (20.00, 100)	22.0 (0.200)	[24]
$KVPO_4F$	2.0~5.0	≈80.0 (6.65, 30)	92.0 (6.650)	[25]
$KVOPO_4$	2.0~5.0	≈84.0 (6.65, 5)	84.0 (6.650)	[25]
$K_2[(VO)_2(HPO_4)_2(C_2O_4)]$	2.0~4.6	54.0 (21.80, 200)	≈32 (0.218)	[27]
PTCDA	1.5~3.0	90.0 (50.00, 200)	75.0 (0.500)	[28]

PTCDA is 3,4,9,10-perylenetetracarboxylicacid-dianhydride.

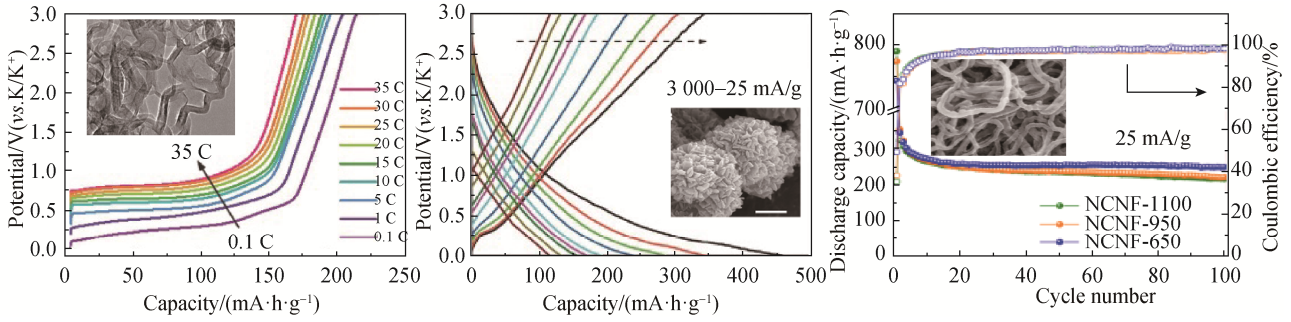
2 负极材料

2.1 嵌入型碳材料

碳材料在安全和循环寿命方面都表现出良好的性能，而且成本低廉、环境友好，因此被广泛用作钾离子电池(KIBs)负极材料。碳材料可以与金属钾发生嵌入反应生成 KC_8，理论上可提供 279 mA·h/g 的比容量，其储钾机制为嵌入型。根据碳材料石墨化程度的不同，通常可以分为石墨、软碳、硬碳和石墨烯等。

2.1.1 常规碳材料 石墨类材料凭借其独特的层状结构，较高的导电性以及低的嵌钾电势，不易形成钾枝晶等特点被认为是最有潜力商业应用的钾离子电池负极材料，但在脱嵌钾过程中，也面临体积变化较大、结构退化严重、钾离子扩散速率较慢等缺点。构造高度稳定的结构体系，缓解体积膨胀，对于延长碳基材料电极寿命具有重要意义。Cao 等[31]在高温下对炭黑进行热处理制得高度石墨化碳纳米笼(CNC)(图 4a)。该材料具有的中空纳米笼结构可以缓解体积改变，有效避免层间滑移并减少固相中的离子扩散长度，从而具有良好的循环稳定性和动力学性能。An 等[32]采用价格低廉、层间距较大的商用膨化石墨作为钾离子电池的负极材料，该材料具有与普通石墨相当的容量，但由于其独特的结构使其具有更优越的循环性能和倍率性能，在 200 mA/g 电流密度下循环 500 次仍具有 174 mA·h/g 容量。为满足钾离子电池的应用需求，越来越多的石墨材料被研究，如具有短程有序和长程无序结构的聚纳米晶石墨[33]、具有较大层间距的活性石墨[34]、石墨化纳米碳等[35]，这些材料相比传统石墨表现出优异的性能。

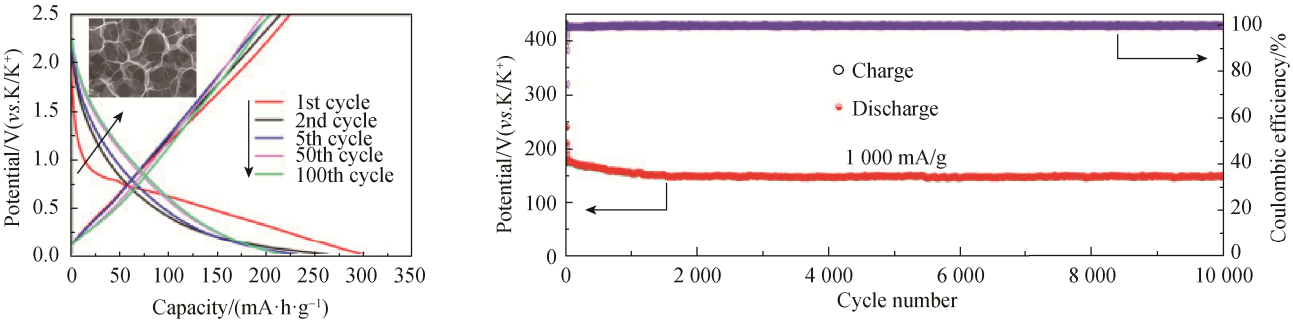
硬碳通常由无规则分布的石墨化微区、扭曲的石墨烯纳米片以及上述 2 种微结构之间的空隙组成，由于 *c* 方向上的无序性和平面中完美的六边形网络使其倾向于保持非晶态结构，因此其嵌钾前后结构变化较小，作为钾离子电池负极可能提供良好的循环稳定性。Jian 等[36]合成了硬碳微球(HCS)，在 28 mA/g 的电流密度下可提供 262 mA·h/g 的可逆容量。Yang 等[37]合成了 N/O 双掺杂硬碳微球(NOHPHC)(图 4b)，在 25 和 3 000 mA/g 下分别可产生 365 和 118 mA·h/g 的可逆容量。出色的性能主要归因于氮/氧双掺杂后层间距(0.391 nm)和比表面积(约 1 030 m^2/g)增加，并产生大量的表面活性位点。



(a) High-resolution TEM image and voltage profiles of CNC electrode[31]

(b) SEM image and the charge–discharge curves of NOHPHC[37]

(c) SEM image and cycling performance of NCNFs[40]



(d) SEM image and charge-discharge curves of Fe_3C@PGC-NGF[47]

(e) Cycling performance of Fe_3C@PGC-NGF[47]

CNC is graphitic carbon nanocage; NOHPHC is nitrogen/oxygen dual-doped hard carbon; NCNF is nitrogen doped carbon nanofibers; Fe_3C@PGC-NGF is three-dimensional N-doped graphenic framework coupled with Fe_3C@porous graphite carbon core–shell structures.

图 4 (a) CNC、NOHPHC、NCNF、Fe_3C@PGC-NGF 的形貌与电化学性能

Fig. 4 Morphology and electrochemical properties of CNC, NOHPHC, NCNF and Fe_3C@PGC-NGF

Chen 等[38]通过碳化废弃的龙虾壳，制备得到了高比表面积和大层间距离的氮掺杂纳米纤维状硬碳，也具有较高的可逆容量和循环稳定性。软碳是一种经低温碳化后得到的负极材料，它们主要由石墨微晶构成[39]。软碳的层间距离具有可控性，适当的层间距离有利于提高钾离子电导率，同时其表面缺陷较多有利于钾离子的储存和快速脱嵌。Xu 等[40]报道了纳米纤维状的软碳阳极(NCNF)(图 4c)，该材料具有优越的倍率能力和循环性能。各种碳负极材料的电化学性能如表 2 所示。

表 2　钾离子电池中碳负极的电化学性能

Table 2　Electrochemical performances of carbon anode materials for KIBs

Anode	Initial Coulomb efficiency/%	Cycle performance/(mA·h·g^{-1}) [Current density/(A·g^{-1})，cycle number]	Rate capability/(mA·h·g^{-1}) [Current density/(A·g^{-1})]	Reference
Graphite	57.40	100.0 (140.0, 50)	80.0 (0.279)	[39]
Graphitic carbon nanocage	40.00	195.0 (55.0, 100)	40.0 (1.395)	[31]
Commercial expanded graphite	81.56	228.0 (50.0, 200)	175.0 (0.200)	[32]
Polynanocrystalline graphite	54.10	≈70.0 (100.0, 300)	13.6 (1.000)	[33]
Activated graphite	≈65.00	100.0 (200.0, 100)	30.0 (1.000)	[34]
Graphitic nanocarbon		189.0 (200.0, 200)	56.6 (5.000)	[35]
Hard carbon microspheres	61.80	216.0 (37.2, 100)	136.0 (1.860)	[36]
Nitrogen/oxygen dual-doped hard carbon	25.00	230.6 (50.0, 100)	118.0 (3.000)	[37]
Nitrogen-rich hard carbon		205.0 (33.0, 200)	156.0 (5.040)	[38]
Soft carbon	50.00	227.1 (558.0, 50)	140.0 (1.395)	[39]
Nitrogen doped carbon nanofibers	38.00	248.0 (25.0, 100)	126.0 (5.000)	[40]
Hard–Soft composite carbon	67.00	200.0 (279.0, 200)	121.0 (1.395)	[41]
N-doped hierarchically porous carbon	30.28	296.8 (50.0, 100)	193.1 (0.500)	[42]

2.1.2　掺杂与表面修饰的石墨烯材料　　相比于普通的碳材料，石墨烯具有更为优异的性能，但可逆性较差，需要改性处理以提高其综合性能。对石墨烯进行原子掺杂，可有效提高材料的循环稳定性和比容量，比如氮掺杂可扩大石墨烯层间距，增加储钾活性位点，活化 K_8C 的反应途径，使材料获得优良的电化学性能[43]，F 掺杂使石墨烯具有较大的比表面积和介孔结构，有效地提高了材料的循环稳定性[44]。此外 B 掺杂，S 掺杂[45]，N、O 双掺杂，P、O 双掺杂[46]也均被用于石墨烯材料的探究，异质原子掺杂为长寿命，高容量石墨烯材料的发展提供了更大的可能性(表 3)。为了进一步提高掺杂石墨烯的电化学性能，可对其进行表面修饰。Han 等[47]通过一步化学发泡法合成了 Fe_3C@C 纳米颗粒修饰的三维氮掺杂石墨烯复合材料(Fe_3C@PGC-NGF)，将其作为钾离子电池负极材料时表现出优异的循环性能(图 4d 和图 4e)，在 1 000 mA/g 电流密度下循环 10 000 次仍可提供 155 mA·h/g 容量。

表 3　原子掺杂石墨烯的电化学性能

Table 3　Electrochemical performances of heteroatom doping graphene

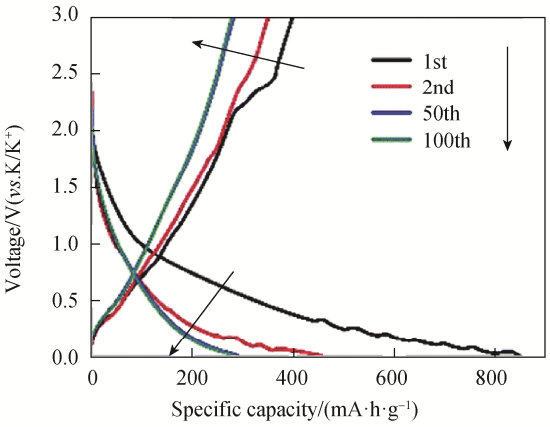
Anodes	Initial Coulomb efficiency/%	Cycle performance/(mA·h·g^{-1}) [Current density/(A·g^{-1})，cycle number]	Rate capability/(mA·h·g^{-1}) [current density/(A·g^{-1})]	Reference
Reduced graphene oxide	50.2	150.0 (10, 175)	90.0 (0.05)	[48]
Few layered graphene	47.0	140.0 (100, 100)		[49]
Nitrogen-doped graphene	55.0	210.0 (100 100)		[43]
Few-layer F-doped graphene foam	41.2	165.9 (500, 200)	212.6 (0.50)	[44]
Sulphur-doped reduced graphene oxide	≈65.0	361.0 (50, 50)	224.0 (1.00)	[45]
Phosphorus and oxygen dual-doped graphene	22.6	474.0 (50, 50)	160.0 (2.00)	[46]
Fe_3C@PGC-NGF	72.0	300.0 (50, 200)	195.0 (1.00)	[47]

2.2　合金类负极材料

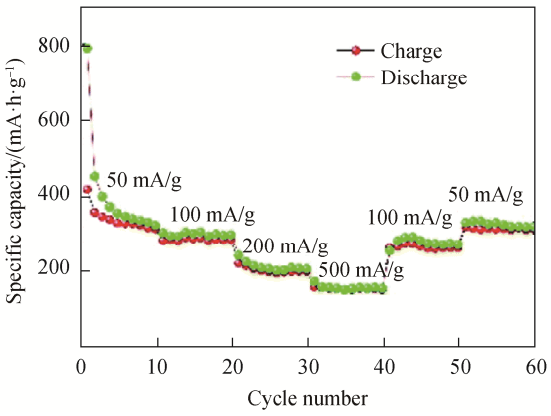
合金类负极材料是指能和钾发生合金化反应的金属及其合金、中间相化合物及复合物。合金类负极材料发生多电子合金化反应，因而具有较高的理论容量，但在合金化反应过程中会产生较大的体积变化，造成活性物质粉化与脱落，引起电极容量的快速衰减。将合金类负极材料纳米化处理，并以石墨、多孔碳和石墨烯等碳基材料作为缓冲基质，可

有效改善合金类负极材料循环性能较差的问题。目前钾离子电池合金类负极材料较多，主要集中于锡基、锑基和磷基材料。

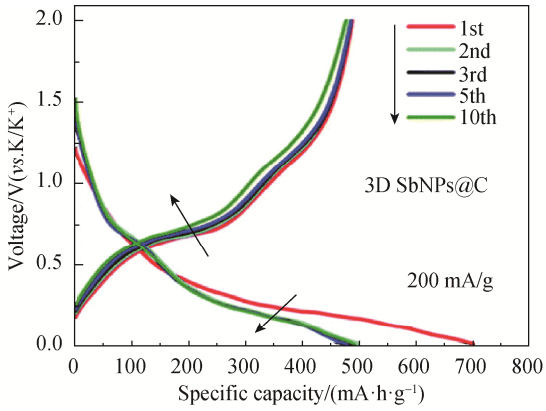
金属锡(Sn)具有低的反应电势和相对较高的理论比容量，已在 KIBs 中得到了广泛的研究[50]。为了克服纯锡电极在钾化/去钾化过程中易粉碎、循环性能差的缺点，Huang 等[51]合成了具有三维(3D)分层多孔状 Sn/C 复合材料(3D-HPCS-650)(图 5a 和图 5b)，该复合材料在 50 mA/g 电流密度下循环 100 次后仍具有 276.4 mA·h/g 的可逆容量，即使在 500 mA/g 的高电流密度下，也可以保持 150 mA·h/g 的容量，循环性能显著提升。Zhang 等[52]将 Sn_4P_3/C 复合物作



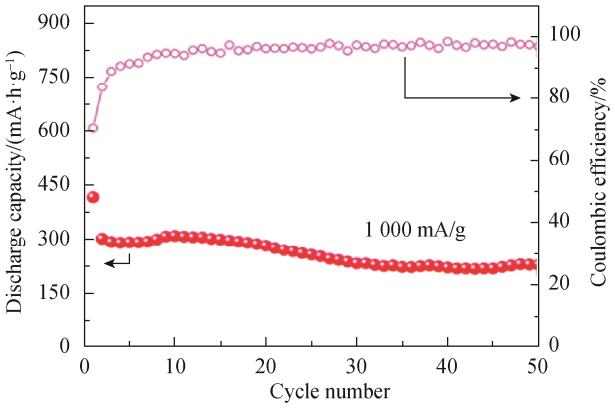
(a) Charge–discharge curves of 3D-HPCS-650[51]



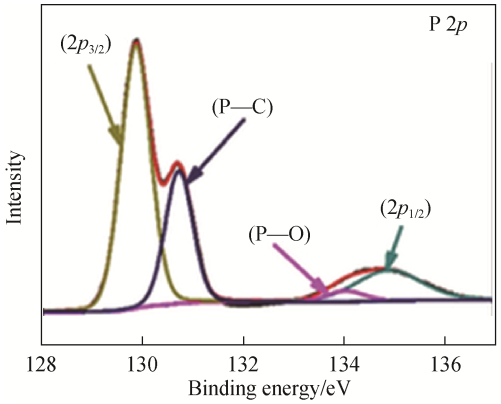
(b) Rate performance of 3D-HPCS-650[51]



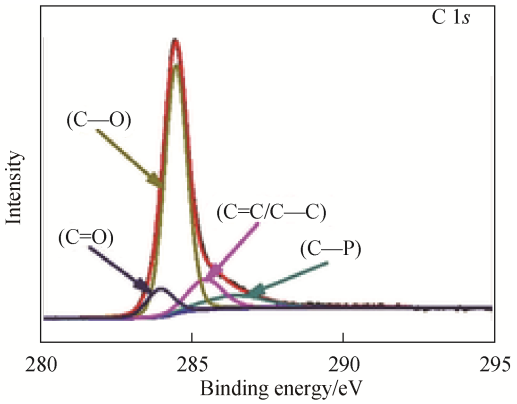
(c) Charge-discharge curves of SbNPs@C[54]



(d) Cycling performance of SbNPs@C[54]



(e) XPS results for the P@RGO[57]



(f) XPS results for the P@RGO[57]

3D-HPCS-650 is the 3D hierarchically porous carbon/Sn composite synthesized at 650 ℃; 3D-SbNPs@C is three-dimensional carbon network confined antimony nanoparticle anode; P@RGO is the phosphorus nanoparticles encapsulated in the reduced graphene oxide.

图 5 3D-HPCS-65 与 3D-SbNPs@C 的电化学性能以及 P@RGO 的 XPS 拟合谱

Fig. 5 Electrochemical properties of 3D-HPCS-65 and 3D-SbNPs@C and XPS results for the P@RGO

为新型的钾离子电池负极材料，在电流密度 50 mA/g 下可提供 384.8 mA·h/g 的可逆容量，在 1 A/g 电流密度下也具有良好的倍率性能，可提供 221.9 mA·h/g 的容量。最新研究表明，Sb/C 复合材料能够展示出最佳的电化学性能，Mcculloch 等[53]通过将 Sb 粉和炭黑粉混合(质量比 3:7)并机械研磨制得 Sb/C 复合材料，该材料平均粒径约为 500 nm，Sb 纳米微晶颗粒均匀分布在碳类缓冲基质中，在 35 mA/g 的电流密度下可提供约 600 mA·h/g 的比容量。K-Sb 的相图表明，嵌钾过程中先后生成以下合金相：KSb_2、KSb、K_5Sb_4 和 K_3Sb，各相提供的容量为 110、220、275 和 660 mA·h/g。随后，三维碳骨架与纳米 Sb 的复合材料(3D SbNPs@C)[54](图 5c 和图 5d)、超薄碳纳米片与纳米 Sb 的复合材料(Sb/CNS)[55]、Sb 与石墨烯和碳的复合材料(Sb@G@C)[56]均被研究，这些材料表现出较高的比容量和良好的循环稳定性，如表 4 所示。

P 具有相当轻的原子质量可与钾发生三电子反应产生 K_3P，从而提供 2 596 mA·h/g 的理论比容量，但磷导电性差，脱/嵌钾过程中体积会变化较大限制了磷基负极材料在钾离子电池中的应用。Wang 等[57]制得 P 与石墨烯的复合材料(P@RGO)，该材料作为 KIBs 负极材料，在 100 mA/g 电流密度下可提供 354 mA·h/g 的可逆容量，经过 50 圈循环后，Coulomb 效率仍高达 98%，具有较强的循环稳定性，研究发现磷的合金化反应是该复合材料保有高容量的主要原因，而复合材料中 P–C 和 P–O 的存在可以将磷相固定在石墨烯基质中(图 5e 和图 5f)，使两相紧密结合，增强结构的稳定性，丝状与薄膜状相结合的复杂结构有利于钾的储存，发挥其优越的倍率性能。此外，Huang 等[58]将红磷加载到活性炭(AC)微孔中，制得 P/AC 材料，作者通过对磷含量的调控可以控制材料的性能。此外，为解决磷化物导电性差，嵌钾过程体积膨胀对材料结构破坏严重的问题，研究者采用包括结构设计[59]、碳复合[60–61]和柔性基体负载[62–63]等合理有效的改性策略，为提升磷化物负极的电化学性能提供新的研究思路。

2.3　转化类负极材料

与钾离子的嵌脱反应不同，转化反应实质上就是置换反应。硫化物和大多数金属氧化物的反应机理均为转化类，转化类负极材料具有较高的比容量和能量密度，但由于该类材料大多数为绝缘性材料，且充放电过程中，体积变化较大，易于团聚和粉化，因此该材料倍率性能和循环稳定性较差，阻碍了其实际应用，将该类材料与碳基材料进行耦合可提高导电性，丰富反应位点、增大接触面积、调节应变，减缓体积变化，使其获得高容量和长寿命。

Xie 等[64]制得超薄的玫瑰花状 MoS_2，并将 MoS_2 与还原氧化石墨烯薄片进行耦合，制得复合材料 MoS_2@RGO，该复合材料中 MoS_2 具有较大的晶面间距(0.93 nm)，有利于 K^+的储存与脱嵌，C—O—Mo 键的形成将 MoS_2 和还原氧化石墨烯紧密结合，提高了放/充电过程中材料结构的稳定性。因此，该材料具有良好的循环稳定性和倍率性能。采用原位 XRD 分析该复合材料的反应机理，发现其为 2 步反应，首先 K^+插入到 MoS_2 结构中($MoS_2+xK+xe^- \rightleftharpoons K_xMoS_2$)，然后通过转化反应生成 Mo 和 K_2S ($K_xMoS_2+(4–x)K+(4–x)e^- \rightleftharpoons Mo+2K_2S$)，转化过程中发生的多电子反应使转化类负极材料具有较高的比容量。

多种过渡金属的氧化物和硫化物均可作为转化类负极材料，如新型 VS_2 纳米片[65]，即使没有碳基质作为缓冲基质，分层的 VS_2 纳米片仍具有较大的可逆容量和良好的循环稳定性。此外，Co_3O_4–Fe_2O_3/C[66]、FeS_2/C[67]、ReS_2/N–CNFs[68]、FeO_x/G[69]、FeP[70]等材料也被相继研究，经过改性的它们具有一些非凡的特性，如高比容量、低氧化还原电位和长寿命等，对于钾离子电池负极材料的发展具有重要价值。由于某些材料在储钾过程中既存在转换反应又存在合金化反应，如 Sn_4P_3，因此将合金类和转化类负极材料总结在表 4 中。

3　总结与展望

钾离子电池作为新型储能技术的代表之一，有着非常大的发展潜力，但对钾离子电池材料的研究仍处在初级阶段。目前已报道的钾离子电池正极材料中，普鲁士蓝及其类似物具有良好的循环稳定性，但比容量较小；金属氧化物类正极材料比容量相对较高，但充放电过程中相变严重，循环稳定性差；聚阴离子类正极材料可获得较高的电压平台，但电导率较低，循环稳定性较差。虽然研究者正努力的通过包覆、原子掺杂、合理化结构设计等方法对电极材料改性，但仍需更深入地分析各类材料的反应机理。针对钾离子电池负极材料，虽然碳基材料被认为是最有可能商业使用的材料，但碳基材料在脱嵌钾过程中体积变化较大，电极寿命较短且比容量较低，因此需要对碳基材料行更深入的改性研究，延长电极使用寿命并提高比容量。

表 4 合金类和转化类负极材料电化学性能

Table 4 Electrochemical performances of alloy and conversion anodes

Anode	Initial Coulomb efficiency/%	Cycle performance/(mA·h·g^{-1}) [Current density/(mA·g^{-1}), cycle number]	Rate capability/(mA·h·g^{-1}) [Current density/(A·g^{-1})]	Reference
3D-HPCS-650	45.3	276.4 (50, 100)	150.0 (0.5)	[51]
Sn_4P_3/C	65.0	307.2 (50, 50)	221.9 (1.0)	[52]
Sb/C		259.0 (35, 55)		[53]
3D SbNPs@C	46.2	90.0 (500, 500)	70.0 (2.0)	[54]
Sb/CNS	≈40.0	247.0 (200, 600)	101.4 (2.0)	[55]
Sb@G@C	75.8	160.0 (1 000, 800)	127.0 (2.0)	[56]
P@RGO	52.6	366.0 (50, 50)	134.4 (2.0)	[57]
MoS_2@RGO		381.0 (100, 100)	178.0 (0.5)	[64]
VS_2	≈100.0	≈410.0 (100, 60)	≈100.0 (2.0)	[65]
Co_3O_4-Fe_2O_3/C	≈50.0	220.0 (50, 50)		[66]
FeS_2/C	36.0	308.0 (300, 1 000)	203.0 (10.0)	[67]
ReS_2/N-CNFs	67.3	253.0 (50, 100)		[68]
FeO_x/G	≈50.0	206.0 (2 000, 1 000)	176.0 (5.0)	[69]

NPs is nanoparticles; CNS is carbon nanosheets; G is graphene; RGO is reduced graphene oxide; CNFs is carbon nanofibers.

参考文献:

[1] CHONG S, CHEN Y, ZHENG Y, et al. Potassium ferrous ferricyanide nanoparticles as a high capacity and ultralong life cathode material for nonaqueous potassium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(43): 22465–22471.

[2] BIE X, KUBOTA K, HOSAKA T, et al. A novel K-ion battery: Hexacyanoferrate (II)//graphite cell[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(9): 4325–4330.

[3] WU X, JIAN Z, LI Z, et al. Prussian white analogues as promising cathode for non-aqueous potassium-ion batteries[J]. Electrochem Commun, 2017, 77: 54–57.

[4] REN W, QIN M, ZHU Z, et al. Activation of sodium storage sites in Prussian blue analogues *via* surface etching[J]. Nano Lett, 2017, 17(8): 4713–4718.

[5] WESSELLS C D, HUGGINS R A, CUI Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power[J]. Nat commun, 2011, 2: 550.

[6] HE G, NAZAR L F. Crystallite size control of Prussian white analogues for nonaqueous potassium-ion batteries[J]. ACS Energy Lett, 2017, 2(5): 1122–1127.

[7] 刘燕晨, 黄斌, 邵奕嘉, 等. 钾离子电池及其最新研究进展[J]. 化学进展, 2019, 31(9): 1329–1340.
LIU Yanchen, HUANG Bin, SHAO Yijia, et al. Potassium-ion battery and its recent research progress[J]. Prog Chem(in Chinese), 2019, 31(9): 1329–1340.

[8] HIRONAKA Y, KUBOTA K, KOMABA S. P_2-and P_3-K_xCoO_2 as an electrochemical potassium intercalation host[J]. Chem Commun, 2017, 53(26): 3693–3696.

[9] KIM H, KIM J C, BO S H, et al. K-ion batteries based on a P_2-type $K_{0.6}CoO_2$ cathode[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(17): 170–178.

[10] DENG T, FAN X, LUO C, et al. Self-templated formation of P_2-type $K_{0.6}CoO_2$ microspheres for high reversible potassium-ion batteries[J]. Nano Lett, 2018, 18(2): 1522–1529.

[11] VAALMA C, GIFFIN G A, BUCHHOLZ D, et al. Non-aqueous K-ion battery based on layered $K_{0.3}MnO_2$ and hard carbon/carbon black[J]. J Electrochem Soc, 2016, 163(7): A1295–A1299.

[12] KIM H, SEO D H, KIM J C, et al. Investigation of potassium storage in layered P_3-type $K_{0.5}MnO_2$ cathode[J]. Adv Mater, 2017, 29(37): 1702480.

[13] WANG X, XU X, MAI L, et al. Earth abundant Fe/Mn-based layered oxide interconnected nanowires for advanced k-ion fall batteries[J]. Nano Lett, 2016, 17(1): 544–550.

[14] LIU C, LUO S, HUANG H, et al. $K_{0.67}Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66}O_2$: A cathode material for potassium-ion battery[J]. Electrochem Commun, 2017, 82, 150–158

[15] TIAN B, TANG W, SU C, et al. Reticular $V_2O_5{\cdot}0.6H_2O$ aerogel as cathode for rechargeable potassium ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 10(1): 642–650.

[16] DENG L, NIU X, MA G, et al. Layered potassium vanadate $K_{0.5}V_2O_5$ as a cathode material for nonaqueous potassium ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(49): 1800670.

[17] HWANG J Y, KIM J, YU T Y, et al. Correction: Development of P_3-$K_{0.69}CrO_2$ as an ultra-high-performance cathode material for K-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(9): 2631–2631.

[18] ZHANG Y J, ZHU Z Y, DONG P, et al. New research progress of the electrochemical reaction mechanism, preparation and modification for $LiFePO_4$[J]. Acta Phy-Chim Sin, 2017, 33(6): 1085–1107.

[19] LI Y, WANG J, HUANG H X, et al. Co-coating effect of $GdPO_4$ and carbon on $LiFePO_4$ cathode surface for lithium ion batteries[J]. Adv Powder Technol, 2019, 30(8): 1442–1449.

[20] LEE D S H, IM W B, LIANG X. High density conductive $LiFePO_4$ cathode with enhanced high-rate and high temperature performance[J]. Mater Chem Phys, 2019, 232: 367–373.

[21] DUAN W, ZHAO M, MIZUTA Y, et al. Superior electrochemical performance of a novel $LiFePO_4$/C/CNTs composite for aqueous rechargeable lithium-ion batteries[J]. Phys Chem Chem Phys, 2020, 22(4): 1953.

[22] MATHEW V, KIM S, KANG J, et al. Amorphous iron phosphate: Potential host for various charge carrier ions[J]. NPG Asia Mater, 2014, 6(10): e138

[23] HAN J, NIU Y, BAO S, et al. Nanocubic $KTi_2(PO_4)_3$ electrodes for

potassium-ion batteries[J]. Chem Commun, 2016, 52(78): 11661–11664.

[24] HAN J, LI G N, LIU F, et al. Investigation of $K_3V_2(PO_4)_3$/C nanocomposites as high-potential cathode materials for potassium-ion batteries[J]. Chem Commun, 2017, 53(11): 1805–1808.

[25] CHIHARA K, KATOGI A, KUBOTA K, et al. $KVPO_4F$ and $KVOPO_4$ toward 4 volt-class potassium-ion batteries[J]. Chem Commun, 2017, 53(37): 5208–5211.

[26] HOSAKA T, SHIMAMURA T, KUBOTA K, et al. Polyanionic compounds for potassium–ion Batteries[J]. Chem Rec, 2019, 19(4): 735–745.

[27] LIAO J, HU Q, MU J, et al. A vanadium-based metal-organic phosphate framework material $K_2[(VO)_2(HPO_4)_2(C_2O_4)]$ as a cathode for potassium-ion batteries[J]. Chem Commun, 2019, 55(5): 659–662.

[28] AN Y, LIU Y, TIAN Y, et al. Recent development and prospect of potassium-ion batteries with high energy and high safety for post-lithium batteries[J]. Funct Mater Lett, 2019, 12: 1930002

[29] TANG M, WU Y, CHEN Y, et al. An organic cathode with high capacities for fast-charge potassium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(2): 486–492.

[30] XU Y S, DUAN S Y, SUN Y G, et al. Recent developments in electrode materials for potassium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(9): 4334–4352.

[31] CAO B, ZHANG Q, LIU H, et al. Graphitic carbon nanocage as a stable and high power anode for potassium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(25): 1801149.

[32] AN Y, FEI H, ZENG G, et al. Commercial expanded graphite as a low-cost, long-cycling life anode for potassium-ion batteries with conventional carbonate electrolyte[J]. J Power Sources, 2018, 378: 66–72.

[33] XING Z, QI Y, JIAN Z, et al. Polynanocrystalline graphite: A new carbon anode with superior cycling performance for K-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(5): 4343–4351.

[34] TAI Z, ZHANG Q, LIU Y, et al. Activated carbon from the graphite with increased rate capability for the potassium ion battery[J]. Carbon, 2017, 123: 54–61.

[35] ZHANG W, MING J, ZHAO W, et al. Graphitic nanocarbon with engineered defects for high-performance potassium-ion battery anodes[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(35): 1903641.

[36] JIAN Z, XING Z, BOMMIER C, et al. Hard carbon microspheres: Potassium-ion anode *versus* sodium-ion anode[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(3): 1501874.

[37] YANG J, JU Z, JIANG Y, et al. Enhanced capacity and rate capability of nitrogen/oxygen dual-doped hard carbon in capacitive potassium-ion storage[J]. Adv Mater, 2018, 30(4): 1700104.

[38] CHEN C, WANG Z, ZHANG B, et al. Nitrogen-rich hard carbon as a highly durable anode for high-power potassium-ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2017, 8: 161–168.

[39] LIU C, XIAO N, LI H, et al. Nitrogen-doped soft carbon frameworks built of well-interconnected nanocapsules enabling a superior potassium-ion batteries anode[J]. Chem Eng J, 2020, 382: 121759.

[40] XU Y, ZHANG C, ZHOU M, et al. Highly nitrogen doped carbon nanofibers with superior rate capability and cycle ability for potassium ion batteries[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 1720.

[41] JIAN Z, HWANG S, LI Z, et al. Hard-Soft composite carbon as a long-cycling and high-rate anode for potassium-ion batteries[J]. Adv. Funct Mater, 2017, 27(26): 1700324.

[42] QI X, HUANG K, WU X, et al. Novel fabrication of N-doped hierarchically porous carbon with exceptional potassium storage properties[J]. Carbon, 2018, 131: 79–85.

[43] SHARE K, COHN A P, CARTER R, et al. Role of nitrogen-doped graphene for improved high-capacity potassium ion battery anodes[J]. ACS Nano, 2016, 10(10): 9738–9744.

[44] JU Z, ZHANG S, XING Z, et al. Direct synthesis of few-layer F-doped graphene foam and its lithium/potassium storage properties[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(32): 20682–20690.

[45] LI J, QIN W, XIE J, et al. Sulphur-doped reduced graphene oxide sponges as high-performance free-standing anodes for K-ion storage[J]. Nano Energy, 2018, 53: 415–424.

[46] MA G, HUANG K, MA J S, et al. Phosphorus and oxygen dual-doped graphene as superior anode material for room-temperature potassium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(17): 7854–7861.

[47] HAN K, LIU Z, LI P, et al. High-throughput fabrication of 3D N-doped graphenic framework coupled with Fe_3C@porous graphite carbon for ultrastable potassium ion storage[J]. Energy Storage Mater, 2019, 22: 185–193.

[48] LUO W, WAN J, OZDEMIR B, et al. Potassium ion batteries with graphitic materials[J]. Nano letters, 2015, 15(11): 7671–7677.

[49] SHARE K, COHN A P, CARTER R E, et al. Mechanism of potassium ion intercalation staging in few layered graphene from *in situ* Raman spectroscopy[J]. Nanoscale, 2016, 8(36): 16435–16439.

[50] AN Y, TIAN Y, CI L, et al. Micron-sized nanoporous antimony with tunable porosity for high-performance potassium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2018, 12(12): 12932–12940.

[51] HUANG K, XING Z, WANG L, et al. Direct synthesis of 3D hierarchically porous carbon/Sn composites *via in situ* generated NaCl crystals as templates for potassium-ion batteries anode[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(2): 434–442.

[52] ZHANG W, MAO J, LI S, et al. Phosphorus-based alloy materials for advanced potassium-ion battery anode[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(9): 3316–3319.

[53] MCCULLOCH W D, REN X, YU M, et al. Potassium-ion oxygen battery based on a high capacity antimony anode[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(47): 26158–26166.

[54] HAN C, HAN K, WANG X, et al. Three-dimensional carbon network confined antimony nanoparticle anodes for high-capacity K-ion batteries[J]. Nanoscale, 2018, 10(15): 6820–6826.

[55] HAN Y, LI T, LI Y, et al. Stabilizing antimony nanocrystals within ultrathin carbon nanosheets for high-performance K-ion storage[J]. Energy Storage Mater, 2019, 20: 46–54.

[56] LIU Q, FAN L, MA R, et al. Super long-life potassium-ion batteries based on an antimony@carbon composite anode[J]. Chem Commun, 2018, 54(83): 11773–11776.

[57] WANG H, WANG L, WANG L, et al. Phosphorus particles embedded in reduced graphene oxide matrix to enhance capacity and rate capability for capacitive potassium-ion storage[J]. Chem Eur J, 2018, 24(52): 13897–13902.

[58] HUANG X, LIU D, GUO X, et al. Phosphorus/carbon composite anode for potassium-ion batteries: Insights into high initial Coulombic efficiency and superior cyclic performance[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(12): 16308–16314.

[59] CHEN X, ZENG S, LI C, et al. Double-shelled Ni-Fe-P/N-doped

carbon nanobox derived from a prussian blue analogue as an electrode material for K-ion batteries and Li-S batteries[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4(7): 1496–1504.

[60] LI W, YAN B, FAN H, et al. FeP/C composites as an anode material for K-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(25): 22364–22370.

[61] YANG F, GAO H, HAO J, et al. Yolk-shell structured FeP@C nanoboxes as advanced anode materials for rechargeable lithium-/potassium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(16): 1808291.

[62] ZHANG S, LIU H, CAO B, et al. An MXene/CNTs@P nanohybrid with stable Ti-O-P bonds for enhanced lithium ion storage[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(38): 21766–21773.

[63] HE X, LIU Z, LIAO J, et al. A three-dimensional macroporous antimony@ carbon composite as a high-performance anode material for potassium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(16): 9629–9637.

[64] XIE K, YUAN K, LI X, et al. Superior potassium ion storage *via* vertical MoS_2 “nano-rose” with expanded interlayers on graphene[J]. Small, 2017, 13(42): 1701471.

[65] ZHOU J, WANG L, YANG M, et al. Hierarchical VS_2 nanosheet assemblies: A universal host material for the reversible storage of alkali metal ions[J]. Adv Mater, 2017, 29(35): 1702061.

[66] SULTANA I, RAHMAN M, MATETI S, et al. K-ion and Na-ion storage performances of Co_3O_4-Fe_2O_3 nanoparticle-decorated super P carbon black prepared by a ball milling process[J]. Nanoscale, 2017, 9(10): 3646–3654.

[67] ZHAO Y, ZHU J, YAO Q, et al. High-rate and ultralong cycle-life potassium ion batteries enabled by *in situ* engineering of yolk-shell FeS_2@C structure on graphene matrix[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(36): 1802565.

[68] MAO M, CUI C, WU M, et al. Flexible ReS_2 nanosheets/N-doped carbon nanofibers-based paper as a universal anode for alkali (Li, Na, K) ion battery[J]. Nano Energy, 2018, 45: 346–352.

[69] TAN Q, LI P, HAN K, et al. Chemically bubbled hollow Fe_xO nanospheres anchored on 3D N-doped few-layer graphene architecture as a performance-enhanced anode material for potassium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(2): 744–754.

[70] TAN Q, ZHAO W, HAN K, et al. The multi-yolk/shell structure of FeP @foam-like graphenic scaffolds: Strong P–C bonds and electrolyte-and binder-optimization boost potassium storage[J]. J Mater Chem A, 2019, 7: 15673–15682.