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.0454-5648.20200060

综 合 评 述

钾离子电池无机正极材料的研究进展

张香华[1]，骆 微[1]，芮先宏[1]，余 彦[2]

(1. 广东工业大学材料与能源学院，广州 510080；2. 中国科学技术大学材料科学与工程系，合肥 230026)

摘 要：钾离子与锂离子相比，钾离子的质量重且离子半径大，使其在电极材料中的扩散较困难并会产生较大的结构应力造成电极坍塌，这给钾离子电池的研发带来了极大的挑战，尤其是正极材料。针对这些问题，研究者们做了大量的探索工作，其中层状金属氧化物、聚阴离子型化合物、普鲁士蓝及其类似物等正极材料展现出了较好的储钾性能。因此，详细概述了这些正极材料的最新研究进展，主要包括钾离子的脱嵌机理、电化学性能、存在的问题和改性策略。最后，对钾离子电池正极材料的未来研究方向作出展望。

关键词：钾离子电池；正极材料；层状金属氧化物；聚阴离子化合物；普鲁士蓝及其类似物
中图分类号：TQ174.75　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)07–1025–09
网络出版时间：2020–04–13

Research Progress of Inorganic Cathode Materials for Potassium-ion Batteries

ZHANG Xianghua[1], *LUO Wei*[1], *RUI Xianhong*[1], *YU Yan*[2]
(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510080, China;
2. Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Potassium ion is heavier and larger than lithium ion, having some features such as harder to diffuse in electrode materials and causing a greater structural stress in electrode material during charging and discharging, thus resulting in the collapse of the electrode. The development of potassium ion battery, especially to the advancement of its cathode material becomes thus a challenge. In order to tackle these problems, some work are carried out in the field of potassium ion battery, and the corresponding results show that cathode materials (*i.e.*, layered metal oxides, polyanionic-type material, Prussian blue and its derivatives) exhibit better potassium storage properties. This review represented various cathode materials used for potassium ion battery and recent developments, mainly including the potassium storage mechanism, electrochemical performance, existing problems and potential strategies. In addition, some possible future research aspects for the cathode material in potassium ion batteries were also addressed.

Keywords: potassium ion batteries; cathode materials; layered metal oxides; polyanion compounds; Prussian blue analogues

近年来，随着传统化石能源的过度消耗以及环境污染问题的日益严重，发展绿色可持续新能源变得尤为重要[1–4]。虽然太阳能、风能、潮汐能、核能等新能源得到了大力发展，但这些新能源由于受到季节、气候、地理位置等客观因素的影响而难以实现能源利用的最大化[5–8]。因此，急需发展清洁高效的能量存储系统，这对构建完整的绿色环保的可持续新能源体系有着重要意义[9–12]。作为一种典型的高效储能系统，锂离子电池由于具有比容量高、工作电压高、电荷保持能力强、允许工作温度范围广、循环使用寿命长、安全性高、环保等优点受到了越来越多的关注和研究[13–15]。然而，随着锂离子电池

收稿日期：2020–02–10。　修订日期：2020–02–17。
基金项目：国家自然科学基金((51972067，51925207，U1910210))。
第一作者：张香华(1992—)，女，博士研究生。
通信作者：芮先宏(1985—)，男，博士，教授；
余 彦(1979—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–02–10.　**Revised date:** 2020–02–17.
First author: ZHANG Xianghua (1992–), female, Ph.D. candidate.
E-mail: xhzhang@mail2.gdut.edu.cn
Correspondent author: RUI Xianhong (1985–), male, Ph.D., Professor;
YU Yan (1979–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: xhrui@gdut.edu.cn; yanyumse@ustc.edu.cn

技术的加速发展以及其在便携式电子产品、混合电动汽车、大型智能电网等领域中的广泛应用，使得储量不高且分布严重不均的锂资源显得更加匮乏和供不应求[16–18]。因此，急需开发储量丰富和价格便宜的新材料储能电池体系[19]，于是，钾离子电池应运而生[20]。除了成本低廉、储量丰富外，钾元素与锂元素在元素周期表中处于同一主族，具有相似的物理化学特性(表 1)[21–24]，可以借鉴锂离子电池的一些成功经验，并且钾的标准电极电势接近于锂的，使得钾离子电池具有较高的工作电压和能量密度[25]。此外，碱金属离子中钾离子的 Lewis 酸性较弱，溶剂化离子半径(Stockes 半径)较小，使得溶剂化的钾离子具有较高的离子迁移数和扩散系数，而且在电解液中溶剂化的钾离子具有较低的去溶剂化能量，因此其具有较快的扩散动力学特性[26–28]。上述优势都赋予了钾离子电池更加广阔的应用前景。

表 1 锂、钾元素物化性质对比[29–32]

Table 1 Comparison of physical and chemical properties of lithium and potassium[29–32]

Element	Atomic number	Atomic mass	Ionic radius/nm	Abundance *w*/%	*E* vs. SHE/V	Metal price/(yuan·t^{-1})
Lithium	3	6.94	0.076	0.001 7	–3.04	8×10^5
Potassium	19	39.10	0.138	2.090 0	–2.93	9×10^4

w% is mass fraction; SHE is standard hydrogen electrode.

钾离子电池的构造与锂离子电池类似，主要由正负极材料、电解液和隔膜组成。由于钾和铝不会生成钾铝合金，钾离子电池的活性物质大多可以涂敷在价格低、质量轻的铝集流体上；电解液主要为溶于有机溶剂的钾盐溶液；常用隔膜为玻璃纤维隔膜[33–35]。钾离子电池的工作原理是基于钾离子的“摇椅式”穿梭，同时伴随着电荷的转移，完成能量的可逆存储(图 1)[36–38]。

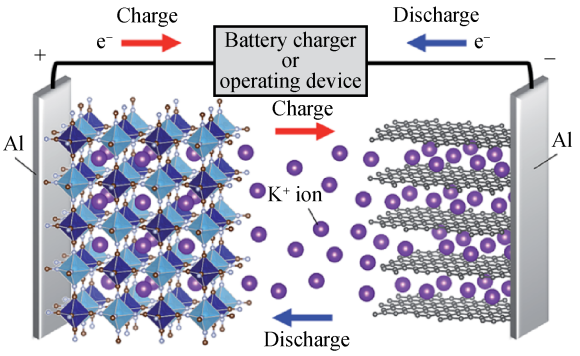


图 1 钾离子电池工作原理示意图[39]

Fig. 1 Schematic diagram of the working principle of potassium-ion battery[39]

虽然新型钾离子电池具有许多优势，但其发展仍处于初步阶段，仍然面临着许多问题和挑战。例如，钾离子半径较大，使其在电极材料中脱出/嵌入过程缓慢，较难实现快速充放电；同时电极材料在钾离子反复脱嵌过程中体积变化也大，会产生较大的结构应力，造成容量衰减快[40–42]。因此，开发利于钾离子可逆脱嵌的电极材料是关键，尤其是正极材料[43]。目前，钾离子电池无机正极材料主要包括层状金属氧化物、聚阴离子化合物和普鲁士蓝及其类似物等。详细综述了上述正极材料的最新研究进展，总结归纳了这些材料存在的问题与改性策略，并对钾离子电池正极材料未来的发展方向作出展望。

1 层状金属氧化物正极材料

层状结构金属氧化物正极材料(K_xMO_2，*M*=Co、Mn、Cr、Fe 等)由于具有较高的理论比容量、环境友好、易于制备等优点而被广泛用于钾离子电池中[44]。例如，Hironaka 等[45]开发出了 P-$K_{0.41}CoO_2$，但容量较低(约 60 mA·h/g)，这主要归因于其初始钾含量较低。为此，需进一步提升此类材料的初始钾含量。Kim 等[46]制备出了 P2-$K_{0.6}CoO_2$ (六方晶系，空间群 $P6_3/mmc$)，容量提高到 80 mA·h/g，且工作电压平台可达 2.7 V。然而，该材料在反复的充放电过程中会与电解液发生很多副反应，导致其容量衰减较快。适当的纳米化处理和结构设计，不但可以缩短钾离子和电子的传输路径，而且还可以稳固电极材料的结构，进一步提升循环稳定性。基于此，Deng 等[47]设计出了一种由纳米片组装而成的 P2-$K_{0.6}CoO_2$ 微球。在 1.7~4.0 V 的电压窗口内，循环 300 圈后容量仍有 64 mA·h/g，表现出较好的容量保持率(88%)。

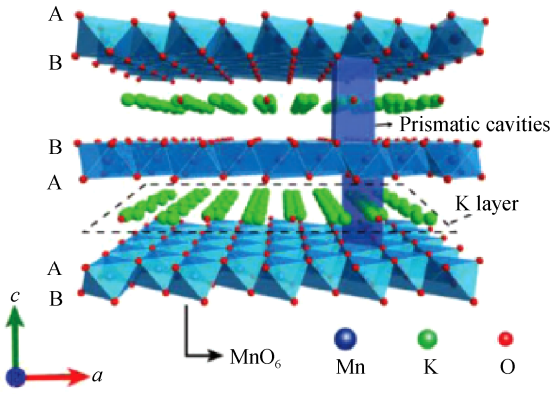
相比钴酸钾正极材料，锰酸钾的成本较低廉。目前，层状锰酸钾正极材料主要包括 P2-$K_{0.3}MnO_2$[48]、P3-$K_{0.5}MnO_2$[49]、$K_{0.65}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ [50]等。然而，此类材料在钾离子的脱嵌过程中会发生严重的结构畸变(如层滑脱)和相变，导致容量衰减较快，循环稳

定性差。为此，研究者们通过引入结晶水，使其沿着 *c* 轴扩展，增大层间距，以容纳较大体积的钾离子，从而抑制 Jahn-Teller 畸变和不可逆的相变，提升循环性能和倍率性能。例如，$K_{0.27}Mn_{0.98}O_2{\cdot}0.53H_2O$ (晶体结构如图 2a 所示)正极材料以结晶水为层间柱，扩大了层间距离(1.409 nm)，改善了钾离子扩散动力学和循环寿命[41]。如图 2b 所示，其在大倍率 5 C 下循环 50 圈后放电比容量仍可达 50 mA·h/g。

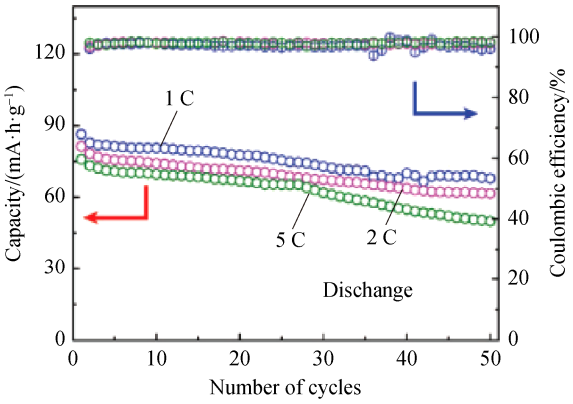
此外，提高水合锰酸钾中钾离子的含量可以提升电池的容量，如 $K_{0.77}MnO_2{\cdot}0.23H_2O$ 的可逆容量可以达到 134 mA·h/g (电流密度 100 mA/g)[25]。另外，表面包覆也是一种提升循环稳定性的有效手段，如 Zhao 等[51]利用化学沉淀法，在 $K_{1.39}Mn_3O_6$ 正极材料的表面包覆了一层 AlF_3 (记作 AlF_3@S-KMO)，包覆层厚度为 3.1 nm。研究发现，AlF_3 包覆层可有效防止 $K_{1.39}Mn_3O_6$ 与电解液发生副反应，从而使得电极材料与电解液之间的界面变得十分稳固。电化学结果显示 AlF_3@S-KMO 的电池性能得到了大幅提高，其可逆容量高达 110 mA·h/g (图 2d)。

铬酸钾也是一种钾离子电池正极材料，例如利用电化学离子交换法，以 $NaCrO_2$ 为载体，成功合成出了 $K_{0.69}CrO_2$ 正极材料[52]，在 1 C 倍率下，首次放电比容量为 100 mA·h/g，且 1 000 圈循环后容量保持率可达 65%。Naveen 等[53]还报道了一种 P3-$K_{0.8}CrO_2$ 正极材料，它的晶体结构比较稳定，可逆容量为 91 mA·h/g，且与石墨负极匹配组装成钾离子全电池也显现出较好的电化学性能。

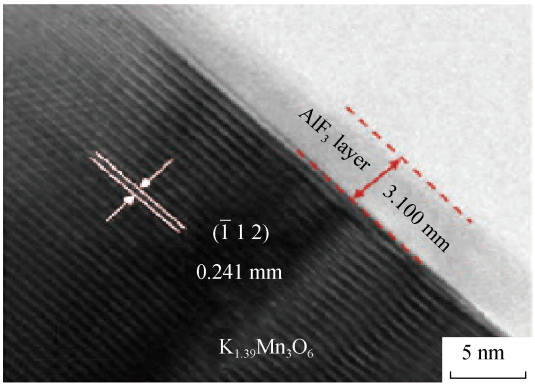
此外，层状氧化钒/钒酸钾也是钾离子电池正极材料的研究热点之一。如 $K_{0.5}V_2O_5$ 具有较大的层间距(~0.95 nm)，可以促进钾离子的快速传输。在 100 mA/g 的电流密度下，循环 250 圈后容量保持率可达 81%[54]。$K_2V_3O_8$ 材料(晶面间距 0.52 nm)也表现出良好的电化学性能，其在 10 mA/g 下可逆容量可以达到 116 mA·h/g[27]。进一步，在层状氧化钒/



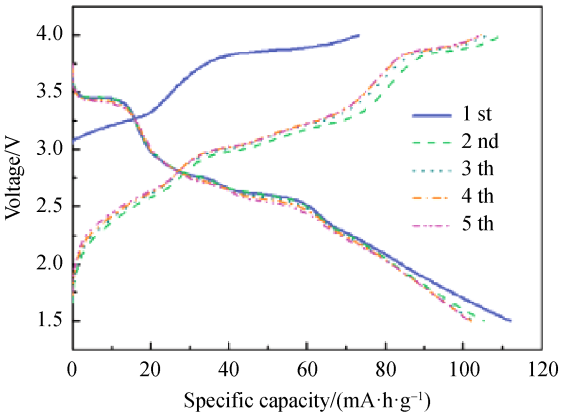
(a) Schematic representation[41]



(b) Cycling performances of $K_{0.27}Mn_{0.98}O_2{\cdot}0.53H_2O$[41]



(c) HRTEM image[51]



(d) Discharge/charge curves of AlF_3@S-KMO[51]

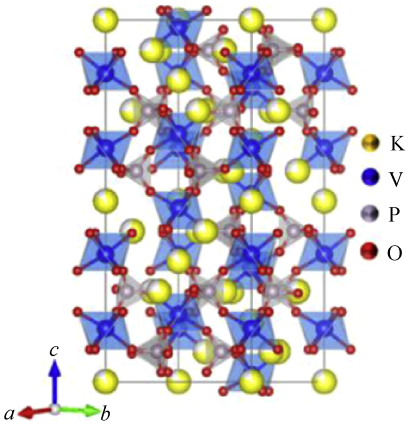
图 2　$K_{0.27}Mn_{0.98}O_2{\cdot}0.53H_2O$ 的晶体结构示意图和循环性能图以及 AlF_3@S-KMO 的表面包覆高分辨透射电子显微镜照片和恒电流充放电曲线图

Fig. 2　Crystal structure and cycling performance of the $K_{0.27}Mn_{0.98}O_2{\cdot}0.53H_2O$ cathode, HRTEM image showing a surface coating by AlF_3 and galvanostatic charge/discharge profiles of the AlF_3@S-$K_{1.39}Mn_3O_6$ (KMO) cathode

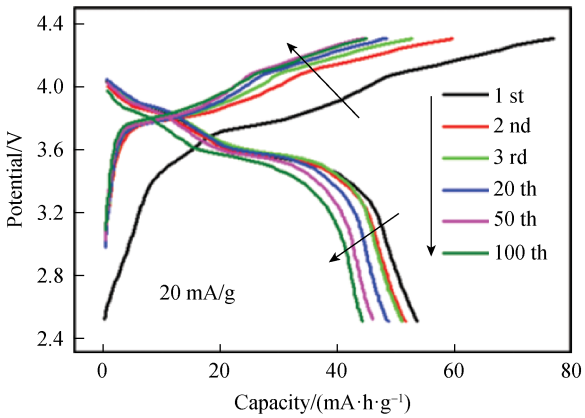
钒酸钾中引入结晶水可以增大层间距，为钾离子的插层反应提供了更大的空间。如 $V_2O_5·0.6H_2O$ 气凝胶在电流密度 50 mA/g 下，经过 500 圈循环后仍能保持 104 mA·h/g 的可逆比容量，而无结晶水的 V_2O_5 已几乎没有容量[55]。层状结构 $K_{0.42}V_2O_5·0.25H_2O$ 得益于结晶水和钾离子的共同柱撑作用，表现出优异的充放电性能，其在 C/15 (1 C=300 mA/g)的电流密度下，比容量可高达 226 mA·h/g[56]。

2 聚阴离子型正极材料

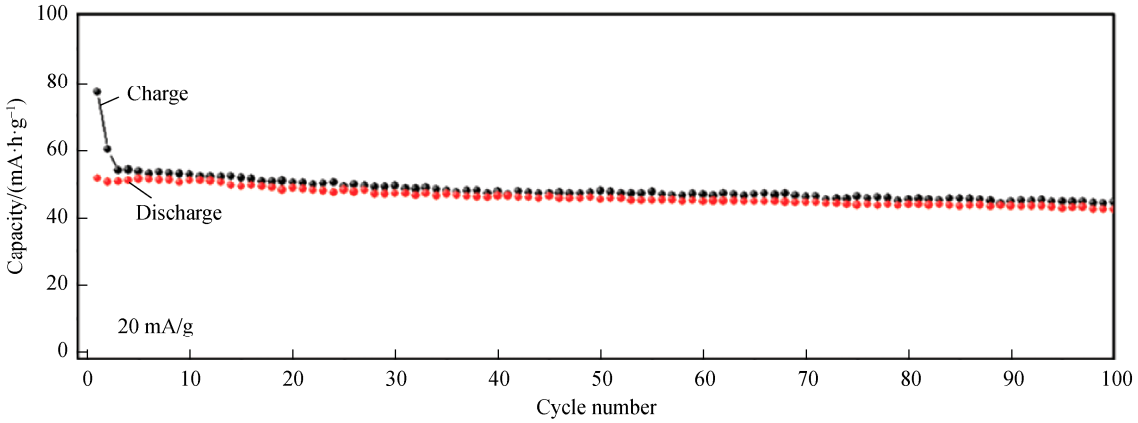
聚阴离子型正极材料的通用化学式为 $K_xM_y[(XO_4)]_z$ (M=Fe、V、Mn 等；X=P、S 等)，其具有开放的三维骨架结构(以 $K_3V_2(PO_4)_3$ (KVP)为例，图 3a)[57]，结构稳定性和热稳定性较好。另外，其结构中的 X—O 共价键还可以通过诱导效应提升工作电压。Park 等[40]结合理论计算和实验系统地研究



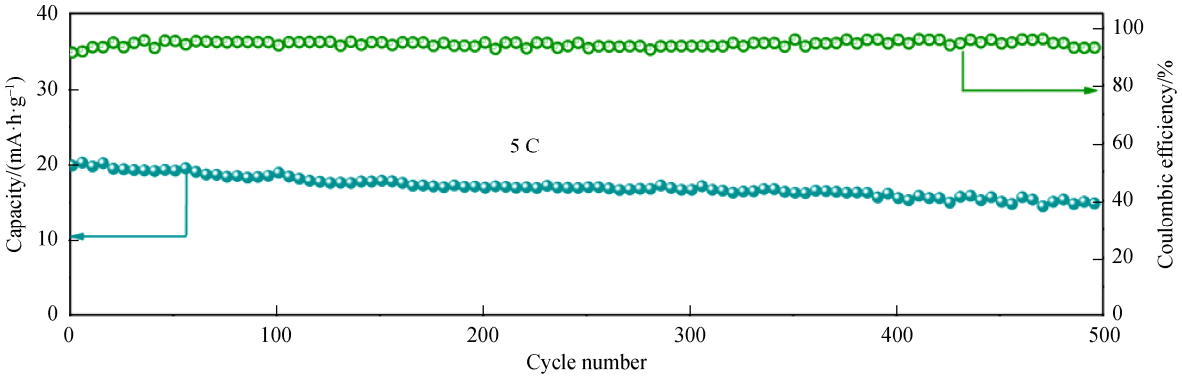
(a) Crystal structure of KVP[57]



(b) Discharge/charge curves of KVP/C[57]



(c) Cycling performance of KVP/C[63]



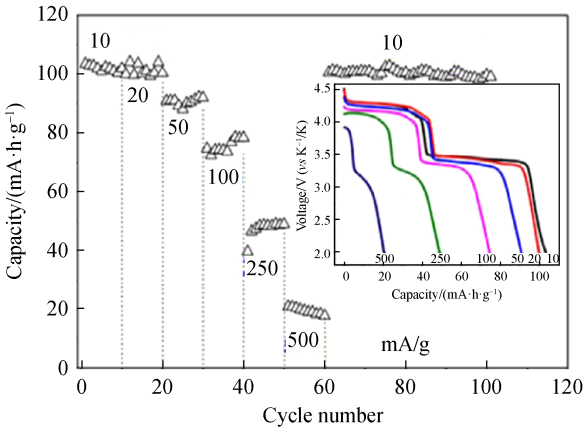
(d) Cycling performance KVP/C/CNT/rGO[64]

图 3 KVP 的晶体结构示意图和恒电流充放电曲线图以及 KVP/C 和 KVP/C/CNT/rGO 的循环性能图

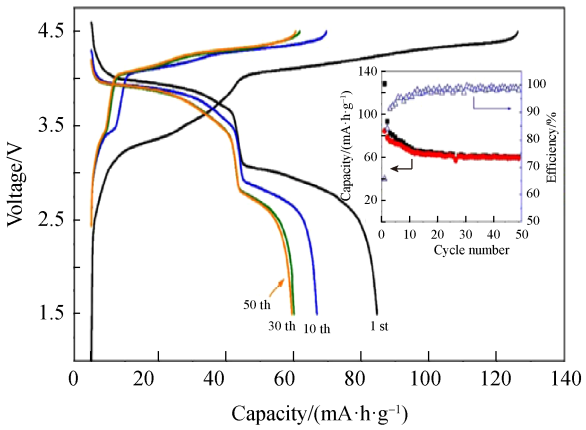
Fig. 3 Crystal structure and galvanostatic charge/discharge curves of the $K_3V_2(PO_4)_3$(KVP) cathode, cycling performance of KVP/C and KVP/C/carbon nanotube(CNT)/reduced graphene oxide (rGO)

了 $KTiP_2O_7$、KVP_2O_7、$KMoP_2O_7$、$KFeP_2O_7$ 等多种聚阴离子化合物的储钾性能，其中，KVP_2O_7 中60%的钾离子能够可逆地插入/脱出，比容量约为60 mA·h/g。此外，KVP、$KTi_2(PO_4)_3$(KTP)和 $K_3V_2(PO_4)_2F_3$(KVPF)也表现出了较好的储钾性能[58–62]。结果表明，通过纳米化、碳包覆和离子掺杂等策略可以有效提升它们的电化学性能。如Han 等[63]发现纳米结构的 KVP/C 复合正极材料比块状 KVP 具有更好的电化学性能。由图 3b 可见，纳米结构 KVP/C 复合正极材料在 20 mA/g 电流密度下的首次充电和放电比容量分别为 77 和 54 mA·h/g，工作电压平台约 3.6 V。经过 100 圈循环后，其容量保持率可达 96.3% (图 3c)，表现出优异的循环稳定性。这主要归因于它的多孔结构有利于钾离子的快速扩散和迁移；纳米级 KVP 颗粒可以缩短钾离子的扩散距离且可与电解液充分接触；碳包覆可提高材料导电性，并确保了电极材料在反复的充放电过程中的结构稳定性。Zhang 等[57]采用回流和冷冻干燥辅助的方法成功制备出了具有均匀形貌的碳包覆 KVP 复合正极材料(颗粒尺寸 0.5~1.0 μm)，其在 2.0~4.0 V 电压区间内可获得 91 mA·h/g 的比容量(电流密度 15 mA/g)，经过 100 圈循环后，比容量仍有 85 mA·h/g，表现出较好的循环性能。Zhang 等[64]采用氧化还原石墨烯(rGO)、碳纳米管(CNTs)和无定形碳(AC)协同增强 KVP 的导电性和结构稳定性，表现出优异的倍率性能和循环稳定性能。在大倍率 5 C 下，500 圈循环后，容量保持率可达 75% (图 3d)。

近来，研究人员还发现在聚阴离子型化合物中引入强吸电子基团，可以进一步提高工作电压平台使其具有更高的能量密度。Liao 等[28]通过引入氧原子开发出了层状结构 $KVOPO_4$ 正极材料，其输出电压平台为 3.65 V，放电比容量为 115 mA·h/g，能量密度高达 420 W·h/kg。另外，引入氟合成出了 $KVPO_4F$ 正极材料，其工作电压平台进一步提升至 4.13 V，放电容量为 92 mA·h/g[28]。Kim 等[49]也合成了一种 $KVPO_4F$ 材料，其比容量提高至 105 mA·h/g，电压平台也得到明显提升(4.33 V)。还有，Lin 等[65]利用 Na/K 离子交换法合成出 $K_{3-x}V_2(PO_4)_2F_3$ ($0<x<1$)化合物，其在充放电过程中体积变化较小(约 6.2%)，在 10 和 100 mA/g 电流密度下可逆容量分别为 110 和 80 mA·h/g(图 4a)。将该材料与石墨负极进行匹配，组装成全电池，初始放电比容量为 84 mA·h/g，10 圈循环之后，达到稳定状态约为 60 mA·h/g (图 4b)。



(a) KVPF||K half-cell



(b) KVPF||graphite full-cell

图 4　KVPF 的倍率性能图和 KVPF||graphite 全电池的充放电曲线与循环性能图[65]

Fig. 4　Rate capability of the $K_3V_2(PO_4)_2F_3$ (KVPF) cathode and charge/discharge curves and cycling performance of the KVPF||graphite full-cell[65]

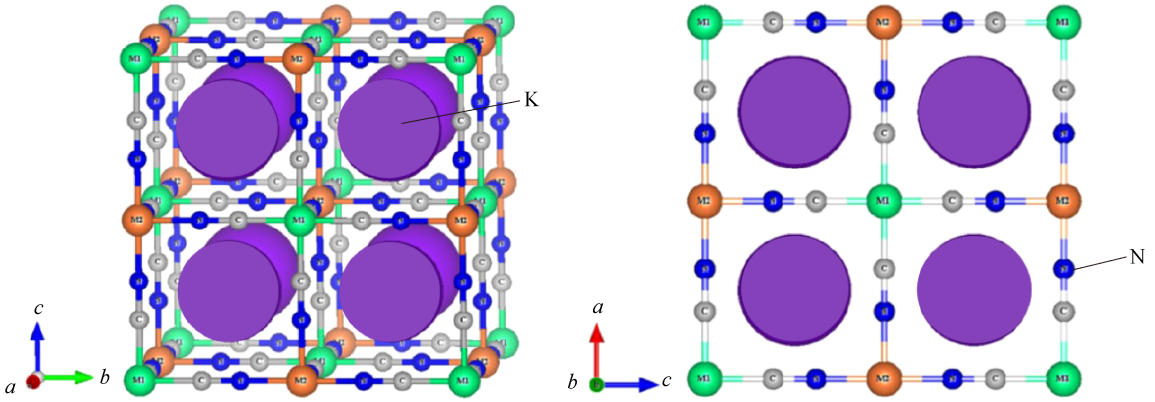
3　普鲁士蓝及其类似物正极材料

普鲁士蓝(PB)及其类似物(PBAs)具有开放的通道结构和较大的间隙位置，可使钾离子快速扩散[37]。典型的 PBAs 正极材料通式为 $K_xM_1[M_2(CN)_6]_y{\cdot}nH_2O$ (M：过渡金属；$0\leqslant x\leqslant 2$；$y\leqslant 1$)[66]，其晶体结构如图 5a 所示，属于面心立方结构[38]，其中高自旋 M_1N_6 和低自旋 M_2C_6 八面体被氰化物配体交替桥接形成三维刚性骨架，易于大尺寸的钾离子进行可逆脱嵌[67–69]。在 M_1 和 M_2 都具有电化学活性的情况下，PB 化合物在理论上可以容纳 2 个钾离子的可逆脱嵌，其理论容量约为 155 mA·h/g[60]。目前，研究人员对普鲁士蓝及其类似物在非水系钾离子电池中的应用做了大量的尝试，并取得了良好的效果。如 Eftekhari 等[70]合成的 $KFe[Fe(CN)_6]$ 电极材料表现出

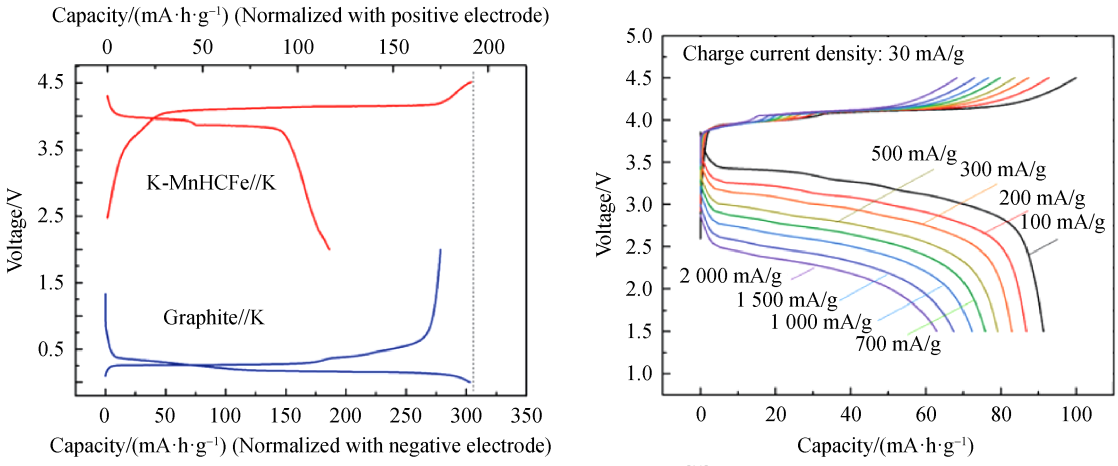
优异的循环性能。Zhang 等[36]制备的普鲁士蓝纳米颗粒，具有较高的电压平台(3.1~3.4 V)和良好的循环稳定性(每圈仅有 0.09%的容量衰减)。Jiang 等[71]开发的 $K_{1.6}Mn[Fe(CN)_6]_{0.96}\cdot 0.27H_2O$ 正极材料具有 125 mA·h/g 的放电比容量。

提高材料中钾离子的数量可以有效地提升电池的比容量和能量密度。Liao 等[73]通过在反应过程中添加 KCl 制备出了富钾型普鲁士蓝类化合物 $K_{1.92}Fe[Fe(CN)_6]_{0.94}\cdot 0.5H_2O$，其表现出 133 mA·h/g 的高比容量和优异的长循环稳定性(0.1 C 电流密度下循环 200 圈后容量保持率为 92.8%)。Xue 等[74]在 NaCl 和 KCl 溶液中制备出了 $K_{1.89}Mn[Fe(CN)_6]_{0.92}\cdot 0.75H_2O$ 正极材料，可获得 142 mA·h/g 的放电比容量。Bie 等[39]开发出了 $K_{1.75}Mn[Fe(CN)_6]_{0.93}\cdot 0.16H_2O$ 正极材料(K-MnHCFe)。由图 5b 可见，该正极材料表现出较高的电压平台(3.89~3.97 V)和放电比容量(192 mA·h/g)。当和石墨负极匹配组装成全电池时，K-MnHCFe||graphite 电池可以在大电流密度下实现可逆的充放电(2 A/g 电流密度下比容量为 60 mA·h/g)。另外，PBAs 材料的改性处理如纳米结构设计、表面包覆和掺杂可进一步提升其电化学性能。例如，Nazar 等[75]合成出了不同粒径的 $K_{1.7}Fe[Fe(CN)_6]_{0.9}$ 正极材料。结果发现，该材料的粒径为 20 nm 时，可逆容量为 140 mA·h/g (接近其理论值)；粒径为 160 nm 时，容量为 120 mA·h/g；而粒径为微米(1.8 μm)时，放电比容量极低，只有 10 mA·h/g。Pei 等[76]采用 Super P 为碳源合成出的碳包覆 $K_4Fe(CN)_6$ 复合材料具有 3.6 V 的高电压平台和优异的循环稳定性，在 20 mA/g 的电流密度下，在 400 圈的长循环过程中，容量的保持率为 75%。

综上，钾离子电池无机正极材料的储钾性能与其结构特点有着不可分割的密切联系。表 2 归纳了上述 3 类正极材料的储钾性能、优缺点以及改性措施。针对不同材料的结构特点和本征特性，采取合理的改性策略是提升钾离子电池无机正极材料电化学性能的有效措施。



(a) Schematic crystal structures[72]



(b) Potassium storage performance[39]

图 5 普鲁士蓝及其类似物的晶体结构示意图和 $K_{1.75}Mn[Fe(CN)_6]_{0.93}\cdot 0.16H_2O$||graphite 的倍率性能

Fig. 5 Crystal structures of Prussian blue (PB) and Prussian blue analogs (PBAs) cathodes and rate capability of the $K_{1.75}Mn[Fe(CN)_6]_{0.93}\cdot 0.16H_2O$||graphite full cell

表 2　钾离子电池无机正极材料的性能比较

Table 2　A comparison of the electrochemical performances of inorganic cathode materials for potassium-ion batteries

Cathode material		Electrochemical performance	Advantage	Disadvantage	Modification strategy
Layered metal oxides	K_xCoO_2 K_xMnO_2 K_xCrO_2 $K_xV_yO_z$	Operating voltage: 2.7–3.8 V Specific capacity: 50–226 mA·h/g Rate capability: 10–1 000 mA/g Cycle life: 20–500 cycles	High specific capacity; Good rate performance; Simple synthesis	Many side reactions; Jahn-Teller effect; Low voltage; Poor cycle stability	Increasing potassium content; Introducing crystal water; Surface modification; Designing nanostructures;
Polyanionic compounds	$K_3V_2(PO_4)_3$ $KVOPO_4$ $K_{3-x}V_2(PO_4)_2F_3$	Operating voltage: 3.6–4.3 V Specific capacity: 20–125 mA·h/g Rate capability: 10–500 mA/g Cycle life: 100–500 cycles	High voltage platform; Good cycle stability; Good thermal stability	Poor conductivity; Low specific capacity; Low initial Coulombic efficiency	Surface modification; Doping; Designing nanostructures
Prussian blue and its analogues	$K_xMn[Fe(CN)_6]_y$ $K_xFe[Fe(CN)_6]_y$	Operating voltage: 3.1–3.9 V Specific capacity: 70–192 mA·h/g Rate capability: 20–200 mA/g Cycle life: 100–500 cycles	Moderate energy density and cycle performance; High specific capacity; Low cost	Poor rate performance; Low tap density	Optimize structural design; Increasing potassium content

4　总结与展望

作为新兴的电化学储能器件，钾离子电池由于其高能量、低成本以及钾储量丰富等优势引起了广泛的重视与研究。钾离子电池正极材料作为关键组成部分，其研究在很大程度上决定了整个电池体系的储钾性能。本工作主要介绍了钾离子电池无机正极材料的最新研究进展，分析和总结了这些正极材料存在的关键问题及解决当前问题的设计策略，并提出了钾离子电池未来发展到实际应用的可行途径。具体地，层状金属氧化物的比容量虽高，但结构易坍塌，循环寿命较短。通过调整钾离子含量、引入结晶水以及表面包覆，可在一定程度上改善它的倍率性能和循环稳定性。聚阴离子化合物的晶体结构较稳定，且其三维框架结构有利于钾离子快速扩散。适当的纳米结构设计、表面修饰和本体掺杂，可以提升其电压平台、可逆容量和倍率性能。普鲁士蓝及其类似物的开放结构可以为钾离子提供快速脱嵌的通道。研究发现，富钾型 PBAs 可以显著提升储钾容量。上述正极材料都表现出了一定储钾性能，有望在大规模储能领域中得到推广和应用。

然而，钾离子电池的发展仍处在初期阶段。由于钾的离子半径较大，仍存在着诸多问题。目前正极材料的电化学性能仍不太理想，需继续开发高性能的新型正极材料。与此同时，需要优化正极材料的制备方法、简化反应流程、减少反应能耗和降低生产成本，实现正极材料的宏量制备。此外，在基础研究方面，还存在充放电机理、构效关系不明晰等问题，需要对原位/非原位表征技术、电化学技术等进行深入的探索研究，揭示相关机制(如微观结构、钾含量、柱撑离子种类等对电化学性能的影响规律)。在具体操作过程中，由于钾金属较活泼，原位表征装置的设计存在较大挑战。另外，钾离子电池的电解液一般都沿用了锂(钠)离子电池体系的酯类电解液，在充放电过程中会产生一定的副反应，影响钾离子电池的性能。因此，开发与正极材料匹配的专用钾离子电池电解液也十分重要。最重要的是，钾离子电池还存在一些潜在的安全问题。如当电池使用不当时，会导致其内部温度急聚升高，使活性物质分解或电解液氧化，有可能会发生电池燃烧甚至爆炸。然而，目前关于改善钾离子电池的安全保护设计和安全解决方案较少，需要进一步研究。

参考文献:

[1] RUI X, YAN Q, SKYLLAS-KAZACOS M, et al. $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries: A review[J]. J Power Sources, 2014, 258: 19–38.

[2] WANG R Y, WESSELLS C D, HUGGINS R A, et al. Highly reversible open framework nanoscale electrodes for divalent ion batteries[J]. Nano Lett, 2013, 13(11): 5748–5752.

[3] CHEN S, WU C, SHEN L, et al. Challenges and perspectives for nasicon-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2017, 29(48): 1700431.

[4] ROZIER P, TARASCON J M. Review—Li-rich layered oxide cathodes for next-generation Li-ion batteries: Chances and challenges[J]. J Electrochem Soc, 2015, 162(14): A2490–2499.

[5] 郭星, 陈人杰, 吴锋. 薄膜材料在柔性锂离子电池中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1386–1395.
GUO Xing, CHEN Renjie, WU Feng. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1386–1395.

[6] 潘都, 戚兴国, 刘丽露, 等. 钠离子电池正负极材料研究新进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(4): 479–498.
PAN Du, QI Xingguo, LIU Lilu, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(4): 479–498.

[7] 吴永康, 傅儒生, 刘兆平, 等. 锂离子电池硅氧化物负极材料的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(11): 1645–1652.
WU Yongkang, FU Rusheng, LIU Zhaoping, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(11): 1645–1652.

[8] 李文博, 李世友, 耿彤彤, 等. 锰系锂离子电池正极材料的锰溶解及沉积机理研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1): 73–78.

LI Wenbo, LI Shiyou, GENG Tongtong, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(1): 73–78.

[9] TAN H, XU L, GENG H, et al. Nanostructured $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathodes[J]. Small, 2018, 14(21): 1800567.

[10] CHIKKANNANAVAR S B, BERNARDI D M, LIU L. A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2014, 248(4): 91–100.

[11] HAN M H. A comprehensive review of sodium layered oxides: Powerful cathodes for Na-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2014, 8(1): 81–102.

[12] SLATER M D, KIM D, LEE E, et al. Sodium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2013, 23(23): 947–958.

[13] ZHANG X, RUI X, CHEN D, et al. $Na_3V_2(PO_4)_3$: An advanced cathode for sodium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2019, 11(6): 2556–2576.

[14] CHEN D, TAN H, RUI X, et al. Oxyvanite V_3O_5: A new intercalation-type anode for lithium-ion battery[J]. InfoMat, 2019, 1: 251–259.

[15] SUN W, RUI X, YANG D, et al. Two-dimensional tin disulfide nanosheets for enhanced sodium storage[J]. ACS Nano, 2015, 9(11): 11371–11381.

[16] TANG D, YU H, ZHAO J, et al. Bottom-up synthesis of mesoporous germanium as anodes for lithium-ion batteries[J]. J Colloid Interf Sci, 2020, 561: 494–500.

[17] ZHANG X, YANG D, RUI X, et al. Advanced cathodes for potassium-ion battery[J]. Curr Opin Electrochem, 2019, 18: 24–30.

[18] TAN H, CHEN D, RUI X, et al. Peering into alloy anodes for sodium-ion batteries: Current trends, challenges, and opportunities[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(14): 1908745.

[19] RUI X, SUN W, WU C, et al. An advanced sodium-ion battery composed of carbon coated $Na_3V_2(PO_4)_3$ in a porous graphene network[J]. Adv Mater, 2015, 27(42): 6670–6676.

[20] XU Y, DONG H, ZHOU M, et al. Ammonium vanadium bronze as a potassium-ion battery cathode with high rate capability and cyclability[J]. Small Methods, 2019, 3(8): 1800349.

[21] CHEN D, RUI X, YU Y, et al. Persistent zinc-ion storage in mass-produced V_2O_5 architectures[J]. Nano Energy, 2019, 60: 171–178.

[22] ZHANG W, LIU Y, GUO Z. Approaching high-performance potassium-ion batteries *via* advanced design strategies and engineering[J]. Sci Adv, 2019, 5(5): eaav7412.

[23] WU X, CHEN Y, XING Z, et al. Advanced carbon-based anodes for potassium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(21): 1900343.

[24] WU Y, HUANG H B, FENG Y, et al. The promise and challenge of phosphorus-based composites as anode materials for potassium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2019, 31(50): 1901414.

[25] LIN B, ZHU X, FANG L, et al. Birnessite nanosheet arrays with high K content as a high-capacity and ultrastable cathode for K-ion batteries[J]. Adv Mater, 2019, 31(24): 1900060.

[26] MASESE T, YOSHII K, YAMAGUCHI Y, et al. Rechargeable potassium-ion batteries with honeycomb-layered tellurates as high voltage cathodes and fast potassium-ion conductors[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 3823.

[27] JO J H, HWANG J-Y, CHOI J U, et al. Potassium vanadate as a new cathode material for potassium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2019, 432: 24–29.

[28] LIAO J, HU Q, CHE B, et al. Competing with other polyanionic cathode materials for potassium-ion batteries *via* fine structure design: New layered $KVOPO_4$ with a tailored particle morphology[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(25): 15244–15251.

[29] ZOU X, XIONG P, ZHAO J, et al. Recent research progress in non-aqueous potassium-ion batteries[J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19(39): 26495–26506.

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

[31] LI J, LI Y, MA X, et al. A honeycomb-like nitrogen-doped carbon as high-performance anode for potassium-ion batteries[J]. Chem Eng J, 2020, 384: 123328.

[32] TAN H, FENG Y, RUI X, et al, Metal chalcogenides: Paving the way for high-performance sodium/potassium-ion batteries[J]. Small Methods, 2020, 4(1): 1900563.

[33] 李文挺, 安胜利, 邱新平. 钾离子电池关键材料的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2018, 7 (3): 6–16.
LI Wenting, AN Shengli, QIU Xinping. Energy Storage Sci Technol (in Chinese), 2018, 7 (3): 6–16.

[34] 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. Prog Chem (in Chinese), 2019, 31(9): 1329–1340.

[35] 张鼎, 燕永旺, 史文静, 等. 钾离子电池研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(10): 3772–3780.
ZHANG Ding, YAN Yongwang, SHI Wenjing, et al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2018, 37(10): 3772–3780.

[36] ZHANG C, XU Y, ZHOU M, et al. Potassium Prussian blue nanoparticles: A low-cost cathode material for potassium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(4): 1604307.

[37] REN W, CHEN X, ZHAO C. Ultrafast aqueous potassium-ion batteries cathode for stable intermittent grid-scale energy storage[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(24): 1801413.

[38] HEO J W, CHAE M S, HYOUNG J, et al. Rhombohedral potassium-zinc hexacyanoferrate as a cathode material for nonaqueous potassium-ion batteries[J]. Inorg Chem, 2019, 58(5): 3065–3072.

[39] 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.

[40] PARK W B, HAN S C, PARK C, et al. KVP_2O_7 as a robust high-energy cathode for potassium-ion batteries: pinpointed by a full screening of the inorganic registry under specific search conditions[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(13): 1703099.

[41] GAO A, LI M, GUO N, et al. K-birnessite electrode obtained by ion exchange for potassium-ion batteries: Insight into the concerted ionic diffusion and K storage mechanism[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(1): 1802739.

[42] YANG D, LIU C, RUI X, et al. Embracing high performance potassium-ion batteries with phosphorus-based electrodes: A review[J] Nanoscale, 2019, 11(33): 15402–15417.

[43] ZHAG W, TANG C, LAN B, et al., $K_{0.23}V_2O_5$ as a promising cathode material for rechargeable aqueous zinc ion batteries with excellent performance[J]. J Alloy Compd, 2020, 819: 152971.

[44] WANG X, NIU C, MENG J, et al. Novel $K_3V_2(PO_4)_3$/C bundled nanowires as superior sodium-ion battery electrode with ultrahigh cycling stability[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(17): 1500716.

[45] HIRONAKA Y, KUBOTA K, KOMABA S. P2- and P3-K_xCoO_2 as

electrochemical potassium intercalation host[J]. Chem Commun, 2017, 53(26): 3693–3696.

[46] KIM, HAEGYEOM, KIM, et al. K-ion batteries based on a P2-type $K_{0.6}CoO_2$ cathode[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(17): 1700098.

[47] DENG T, FAN X, LUO C, et al. Self-templated formation of P2-type $K_{0.6}CoO_2$ microspheres for high reversible potassium-ion batteries[J]. Nano Lett, 2018, 18(2): 1522–1529.

[48] 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.

[49] KIM H, SEO D-H, KIM J C, et al. Investigation of potassium storage in layered P3-type $K_{0.5}MnO_2$ cathode[J]. Adv Mater, 2017, 29(37): 1702480.

[50] DENG T, FAN X, CHEN J, et al. Layered P2-type $K_{0.65}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ microspheres as superior cathode for high-energy potassium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(28): 1800219.

[51] ZHAO S, YAN K, MUNROE P, et al. Construction of hierarchical $K_{1.39}Mn_3O_6$ spheres *via* AlF_3 coating for high-performance potassium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(10): 1803757.

[52] HWANG J, KIM J, YU T, et al. Development of P3-$K_{0.69}CrO_2$ as an ultra-high-performance cathode material for K-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(10): 2821–2827.

[53] NAVEEN N, HAN S C, SINGH S P, et al. Highly stable P′3-$K_{0.8}CrO_2$ cathode with limited dimensional changes for potassium ion batteries[J]. J Power Sources, 2019, 430: 137–144.

[54] 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.

[55] TIAN B, TANG W, SU C, et al. Reticular $V_2O_5{\cdot}0.6H_2O$ xerogel as cathode for rechargeable potassium ion batteries[J]. ACS Appl Mat Interfaces, 2018, 10(1): 642–650.

[56] CLITES M, HART J L, TAHERI M L, et al. Chemically preintercalated bilayered $K_xV_2O_5{\cdot}nH_2O$ nanobelts as a high-performing cathode material for K-ion batteries[J]. ACS Energy Lett, 2018, 3(3): 562–567.

[57] ZHANG L, ZHANG B, WANG C, et al. Constructing the best symmetric full K-ion battery with the NASICON-type $K_3V_2(PO_4)_3$[J]. Nano Energy, 2019, 60; 432–439.

[58] HAN J, NIU Y, BAO S-J, et al. Nanocubic $KTi_2(PO_4)_3$ electrodes for potassium-ion batteries[J]. Chem Commun, 2016, 52(78): 11661–11664.

[59] YU S, LIU Z, TEMPEL H, et al. Self-standing NASICON-type electrodes with high mass loading for fast-cycling all-phosphate sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(37): 18304–18317.

[60] WEI Z, WANG D, LI M, et al. Fabrication of hierarchical potassium titanium phosphate spheroids: A host material for sodium-ion and potassium-ion storage[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(27): 1801102.

[61] KIM H, SEO D, BIANCHINI M, et al. A new strategy for high-voltage cathodes for K-ion batteries: Stoichiometric $KVPO_4F$[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(26): 1801591.

[62] EGER D, ORON M, KATZ M, et al. Highly efficient blue light generation in $KTiOPO_4$ waveguides[J]. Appl Phys Lett, 64(24): 3208.

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

[64] ZHANG X, XIAO N, KUANG X, et al. Hybrid cathodes composed of $K_3V_2(PO_4)_3$ and carbon materials with boosted charge transfer for K-ion batteries[J]. Surfaces, 2020, 3: 1–10.

[65] LIN X, HUANG J, TAN H, et al. $K_3V_2(PO4)_2F_3$ as a robust cathode for potassium-ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2019, 16: 97–101.

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

[67] YOU Y, WU X-L, YIN Y-X, et al. High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(5): 1643–1647.

[68] JIANG X, HU F, WANG W, et al. Hierarchical polyhedron $K_2CoFe(CN)_6$ as promising cathode for rechargeable batteries[J]. J Alloys Compd, 2019, 774: 315–320.

[69] 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.

[70] EFTEKHARI A. Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode[J]. J Power Sources, 126(1–2): 221–228.

[71] JIANG X, ZHANG T, YANG L, et al. A Fe/Mn based Prussian blue analogue as a K-rich cathode material for potassium-ion batteries[J]. Chem Electrochem, 2017, 4(9): 2237–2242.

[72] QIAN J, WU C, CAO Y, et al. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(17): 1702619.

[73] LIAO J, HU Q, YU Y, et al. A potassium-rich iron hexacyanoferrate/dipotassium terephthalate@carbon nanotube composite used for K-ion full-cells with an optimized electrolyte[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(36): 19017–19024.

[74] XUE L, LI Y, GAO H, et al. Low-cost high-energy potassium cathode[J]. J Am Chem Soc, 139(6): 2164–2167.

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

[76] PEI Y, MU C, LI H, et al. Low-cost $K_4Fe(CN)_6$ as a high-voltage cathode for potassium-ion batteries[J]. Chem Sus Chem, 2018, 11(8): 1285–1289.