

钾离子电池关键电极材料精细结构调控及先进原位表征

韩康¹, 周钺¹, 肖治桐¹, 王选朋², 麦立强¹

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430074;

2. 武汉理工大学理学院, 武汉 430074)

摘要: 高性能钾离子电池的发展及应用是中国战略性新兴产业的重大需求, 也是储能二次电池发展的新体系与新方向。然而, 目前钾离子电池仍面临扩散动力学慢及输运机制不明、容量衰减快和本征衰减机制难以揭示等难题。本文系统总结了国家自然科学基金重点项目“分级介孔纳米线钾离子电池正极材料的表界面调控及原位作用机制”的最新研究成果, 系统阐述了钾离子电池研究中的关键科学问题和技术瓶颈, 并提出了解决以上问题和瓶颈的高效策略。

关键词: 钾离子电池; 原位表征; 储钾机制; 电极材料; 结构调控

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)02-0354-12

网络出版时间: 2022-12-27

Fine Structure Tuning and Advanced *In Situ* Characterization of Key Electrode Materials for Potassium-Ion BatteriesHAN Kang¹, ZHOU Cheng¹, XIAO Zhitong¹, WANG Xuanpeng², MAI Liqiang¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430074, China; 2. Department of Physical Science & Technology, School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The development and application of high performance potassium ion batteries (PIBs) is a major demand for China's strategic emerging industries, and it is also a new system and direction for the development of energy storage secondary batteries. However, the current research on PIBs is still in its initial stage, and still faces the challenges of slow diffusion kinetics, unclear transport mechanism, rapid capacity decay and difficulty in revealing the intrinsic decay mechanism. This paper summarizes the latest research results of the National Natural Science Foundation of China (NSFC) project "Surface/Interface Tuning and *In Situ* Interaction Mechanism of Hierarchical Mesoporous Nanowire Cathodes for Potassium Ion Battery", systematically describes the key scientific problems and technical bottlenecks in PIB research, and points out the efficient strategies to solve these problems and bottlenecks.

Keywords: potassium ion batteries; *in situ* characterization; potassium storage mechanism; electrode material; structure tuning

人类与日俱增的能源需求致使能源短缺和环境失衡等问题不断加剧, 使得绿色高效的再生新能源体系的开发和利用变得极为迫切^[1]。然而, 由于风能、太阳能等再生清洁能源的间歇性和不连续性, 大规模储能技术已成为支撑新能源发展

和应用的基石, 也是国家未来智能电网和能源战略布局的重中之重。在基于电化学的储能技术中, 锂离子电池已逐渐成为储能系统的首选之一^[2-3]。然而, 由于锂矿资源固有的稀缺性、产业周期和国际局势变化等多重因素影响, 导致近年来锂离子电池

收稿日期: 2022-06-30。 修订日期: 2022-07-20。

基金项目: 国家自然科学基金(51832004, 52127816)。

第一作者: 韩康(1993—), 男, 博士研究生。

通信作者: 麦立强(1975—), 男, 博士, 教授;

王选朋(1988—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2022-06-30. Revised date: 2022-07-20.

First author: HAN Kang (1993—), male, Doctoral candidate.

E-mail: hankang@whut.edu.cn

Correspondent author: MAI Liqiang (1975—), male, Ph.D., Professor;

WANG Xuanpeng (1988—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: wxp122525691@whut.edu.cn; mlq518@whut.edu.cn.

原材料及关键电极材料成本急剧增长。仅 2021 年初到 2022 年 5 月, 锂辉石均价从 2.5 万元/t 涨至 13.6 万元/t, 涨幅达到了 444.0%; 电池级碳酸锂均价从 5.3 万元/t 上涨至 47 万元/t, 涨幅达 786.7%; 锂离子电池三元正极材料均价从 12.4 万元/t 上涨至 39.5 万元/t, 涨幅高达 218.5%。这严重制约了锂离子电池在储能体系中的大规模应用和可持续发展。因此, 利用地球储量更丰富的元素发展更为廉价高效的新型储能电池体系, 是未来储能领域发展的热点与前沿。

钾离子电池因其低成本和可观的能量-功率密度等优势而有望成为下一代储能电池体系的有力竞争者^[4-7]。相对于锂元素资源, 钾元素在地壳中储量十分丰富, 且分布广泛、提炼简单。同时它与锂和钠元素处于同一主族, 具有相似的氧化还原位点和相似的工作原理。最为重要的是, 钾离子电池有着更接近锂离子电池的标准还原电势(K^+/K : -2.93 V, Na^+/Na : -2.71 V, Li^+/Li : -3.04 V), 更低的还原电势使得钾离子电池理论上可实现更宽的电化学窗口和更高的能量密度^[8-12]。与此同时, 研究表明 K^+ 表现出低的路易斯酸性和小的溶剂化半径, 这一特性使其在电解液中表现出更高的离子传导率^[13], 基于

上述优势高性能钾离子电池的开发, 对于实现低成本和高能量密度的大规模能源存储意义重大(表 1)。然而, 由于 K^+ 具有更大的离子半径, 致使其在宿主材料内部具有较差的扩散动力学特性, 且在嵌入和脱出过程中会对材料主体造成冲击和破坏, 严重影响了电池的倍率性能和循环寿命^[14-16]。当前, 钾离子电池体系的开发还处于基础研究阶段, 若要推动其快速发展并早日实现产业化应用, 还需解决以下几个关键科学与技术问题: 1) 寻找合适的电极材料体系; 2) 合理的电极材料微纳-晶体结构设计; 3) 开发针对钾离子电池的原位探测技术以探明其电化学储钾机制^[14]。

本文聚焦于钾离子扩散动力学慢及输运机制不明、容量衰减快及其本征衰减机制难以揭示等前沿科学问题, 重点总结了本研究团队在国家自然科学基金重点项目“分级介孔纳米线钾离子电池正极材料的表界面调控及原位作用机制”支持下开展的系列原创性研究工作, 希望能为高性能钾离子电池及其关键电极材料的开发及应用提供指导与参考, 引领并激发中国在钾离子电池领域的基础与前瞻性探索研究, 同时为其在大规模储能领域的工业应用提供基础和技术支持。

表 1 锂、钠、钾的物理、化学及价格参数性质对比

Table 1 Comparison of physical, chemical, and economic parameters of Li, Na, and K

Element	Atomic number	Ionic radius/nm	E^0 vs. SHE/V	Abundance in Earth's crust/%	Stokes radius in PC/nm	Price of carbonate/(\$·t ⁻¹)
Li	3	0.076	-3.04	0.001 7	0.48	23 000
Na	11	0.102	-2.71	2.300 0	0.46	200
K	19	0.138	-2.93	1.500 0	0.36	1 000

SHE—Standard hydrogen electrode; PC—Propylene carbonate.

1 钾离子电池关键电极材料的精细结构调控

1.1 微纳米结构调控

纳米材料独有的纳米尺寸效应, 为电化学储能装置提供了许多理想的性能。特别是受限的晶粒尺寸、短的离子的扩散路径和丰富的孔道结构在提高纳米材料的性能方面扮演着重要作用, 在离子扩散动力学、应变-应力大小和活性材料的利用上表现出诸多奇异特性^[17-18]。随着纳米材料制备和表征技术的迅速发展, 对纳米材料的化学构成、表面性质以及空间结构的研究也逐渐由宏观转向微观, 微纳米尺度上的精确调控不但能够深度发掘材料的本征性能, 而且可以赋予材料众多新颖的功能, 如: 1) 微纳米结构电极通常具有高的比表面, 可有效增加电极-电解液

接触面积, 促进电解液与电极活性位点的充分反应, 直接提高了活性材料的利用率; 2) 微纳米结构可以提供一个均质且连续的电子传输路径, 显著提高电极材料的电导率与反应动力学; 3) 基于微纳结构搭建的微纳器件是助力电池体系研究的新模型和新范式, 可有效将电极-电解质界面从混合、复杂的电化学体系中抽离出来进行研究, 建立了材料本征结构、电输运、电极充放电状态与容量衰减的直接联系, 为电池在线监测和健康诊断提供强有力的工具^[17, 19-21]。

由于传统合成方法的局限性, 多元素氧化物和双金属氧化物微纳米材料的制备一直是纳米材料制备领域中重大挑战^[17, 22]。针对这一问题, 本项目组开发了梯度静电纺丝、原位热还原、模板-自刻蚀等系列制备一维纳米结构电极材料的新方法。针对铁锰基层状氧化物较差的循环稳定性及较低的

容量, 本项目组首次采用梯度静电纺丝技术构筑了一种 $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 互连纳米线作为钾离子电池正极材料(图 1a)^[23]。该策略的关键点在于静电纺丝过程中, 通过采用不同分子量的同一聚合物来实现静电纺丝过程中的梯度分布, 该结构在惰性气氛下热解后, $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米晶被嵌入三维互连接的碳层中(图 1c)。从 TEM 照片中可以看出 $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米线的直径在 50~150 nm 范围内(图 1d)。当作为钾离子正极材料 $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米线展现出优异的和循环性能, 在 $1\,000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密

度下循环 450 圈仍能够保持 $55\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量(图 1f)。为了进一步证明其实用性, 采用 $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米线正极和软碳负极组装了钾离子电池全电池(图 1b 和图 1e)。该全电池表现出良好的倍率性能和循环能力, 在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 250 圈后容量保持率为 76%(图 1g)。 $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米线显著的电化学性能提升归因于独特的一维纳米结构交叉形成独特的三维结构, 提供了连续的电子传输路径, 在加速了电子转移的同时还有效防止了活性物质在嵌钾/脱钾过程中的微结构裂变与粉化。

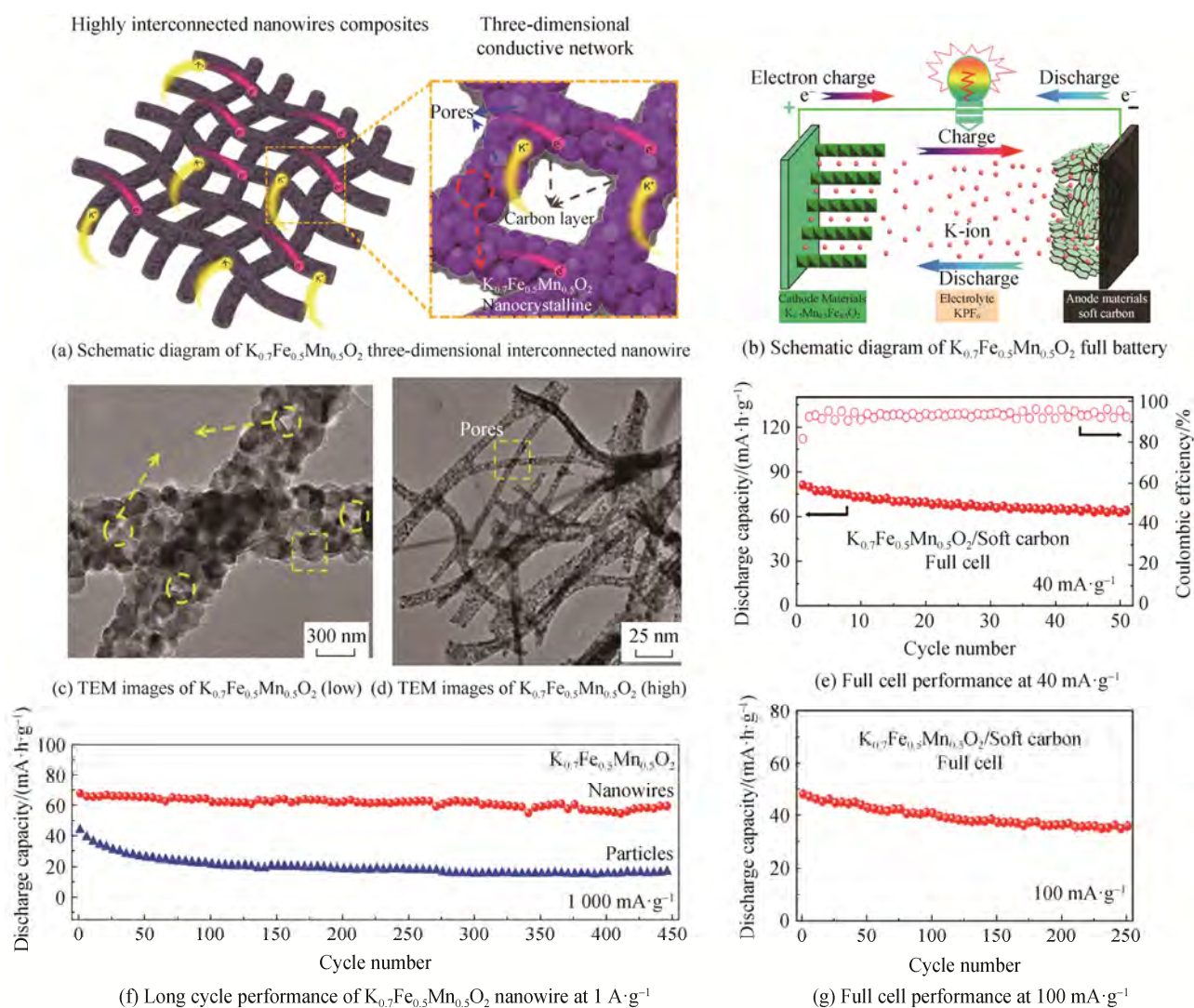


图 1 $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米线设计及性能表征^[23]

Fig. 1 $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ nanowire design and performance characterization^[23]

本项目组还通过原位热还原的方法构建了一种新型锑-碳一维中空纳米管结构(Sb@HCT), 通过在锑源表面原位生长一层模版前驱物, 在热处理过程中锑基材料逐步收缩并被限域在管道内部实现锑-碳一维中空纳米管的构筑(图 2a)^[24]。这种独特的一

维中空结构很好地将锑单质与中空碳管结合(图 2c~图 2d), 作为钾离子电池负极展现出优异的电化学性能和倍率性能, Sb@HCT 在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的可逆比容量高达 $395.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 其归因于一维中空结构在促进了电子-离子传输同时又有效缓解锑

在电化学反应过程中的体积膨胀。

在梯度静电纺丝技术的基础上, 本项目组进一步开发了模板-自蚀刻法构筑了一维介孔碳纳米线结构材料。首先通过使用静电纺丝制备 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{聚乙烯醇(PVA)}$ 纳米线, 其中碳限域的 ZnO 纳米线被用作模板, 该组分在碳热还原作用下被还原为 Zn 金属, 最后将纳米线中的 Zn 单质蒸发, 从而在整个纳米线中形成均质的一维介孔结构(图 2b)^[25]。当

作为钾离子电池负极材料时, 介孔碳在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时表现出 $129 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的优异的电化学储钾特性。特别是由于具有较少缺陷和减少比表面积的中孔结构(图 2e~图 2f), 介孔碳表现出高达 76.7% 的首次库伦效率。这种独特的一维介孔结构可以有效促进 K^+ 扩散、增强 K^+ 在表面缺陷上的吸附、缓冲循环过程中的体积变化, 大幅提高了碳材料的电化学储钾性能。

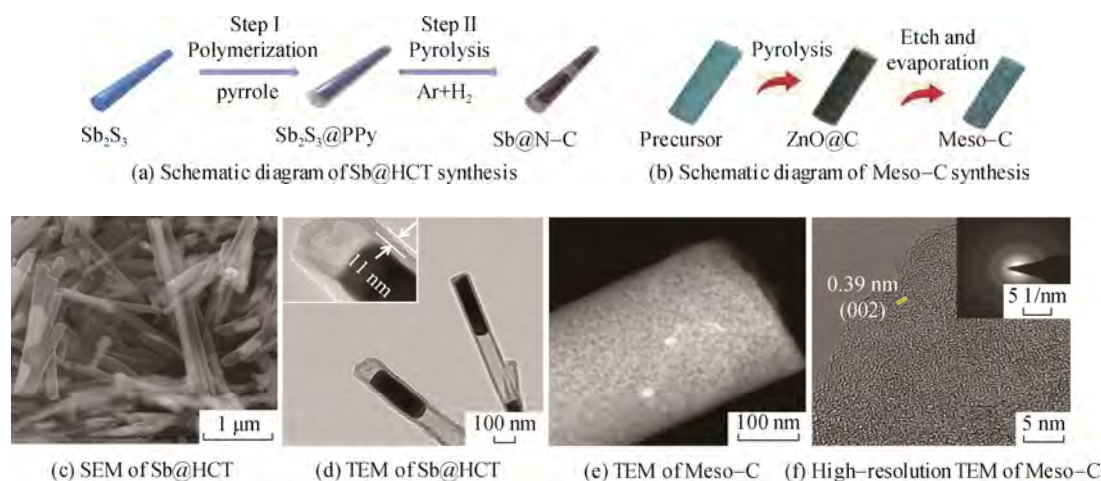


图 2 微纳结构设计制备及表征^[24]

Fig. 2 Design and performance characterization of micro-nano structures^[24]

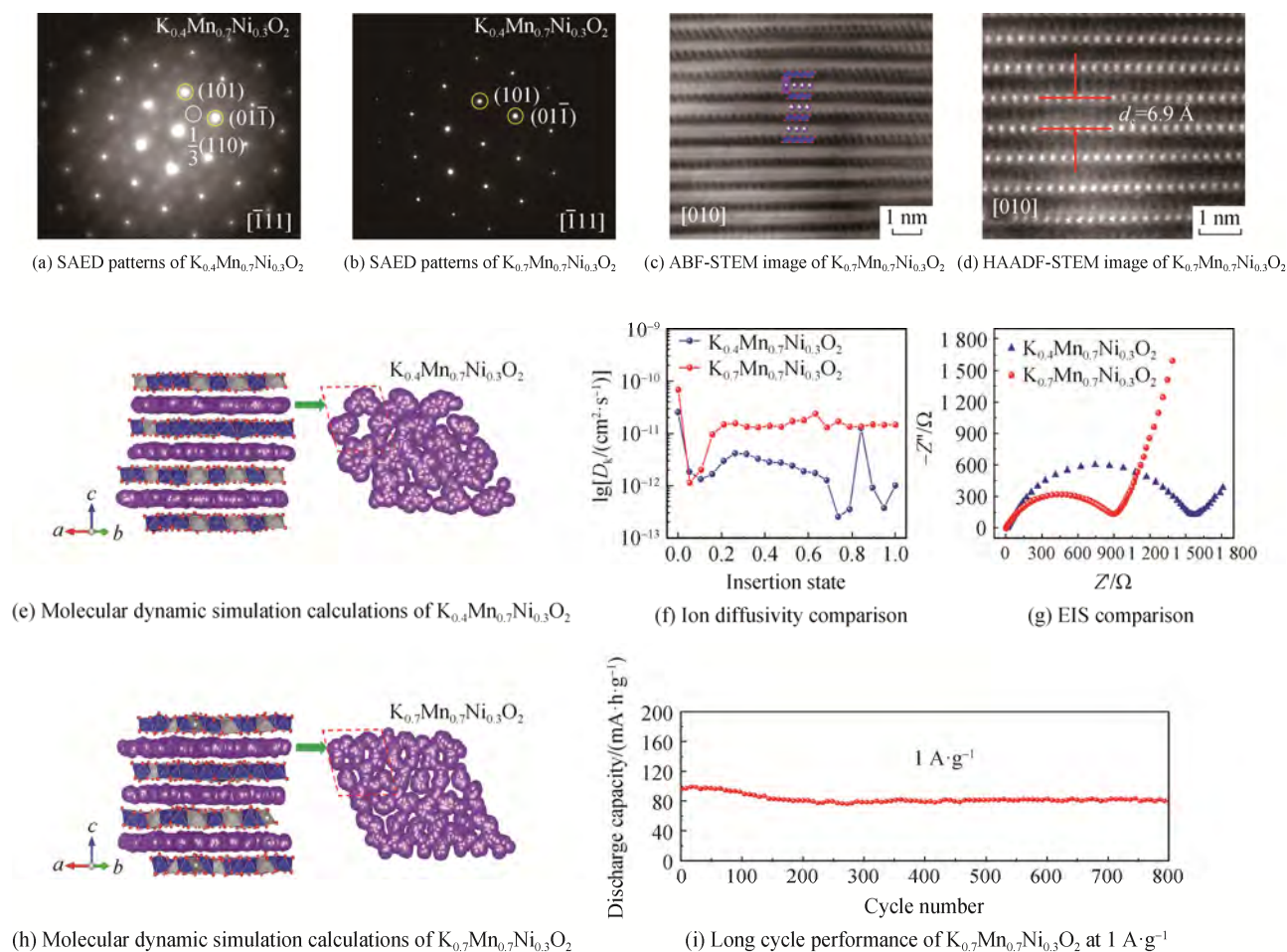
此外, 在高性能钾离子电池材料表界面结构、孔分布、界面电子/离子传输行为和热力学稳定性等微纳结构调控方面, 项目组还设计并构筑了中空纳米棒 K_2TP ^[26]、半中空纳米棒多晶软碳^[27]、三维碳骨架限域锑纳米颗粒^[4]、纳米晶共组装双金属普鲁士蓝类似物^[28]、微米花 VS_2 ^[29]等系列微纳结构电极材料, 大幅提升了钾离子电池关键电极材料的电化学储钾特性。

1.2 层间 K^+ /空位无序化晶体结构调控

含钾的层状过渡金属氧化物正极材料目前面临充放电过程中不可逆相变、高电压下电极-电解液界面不稳定和缓慢的动力学传输三大挑战^[15]。其中不可逆相变和界面稳定性可通过掺杂和原子层沉积 (ALD) 包覆等手段分别进行改善。然而, 慢的 K^+ 输运动力学和有限的 K^+ 储存位点导致了倍率性能差以及实际容量低的问题, 严重阻碍了此类材料在钾离子电池中的实际应用。上述问题本质上归因于层状氧化物层间的 K^+ /空位有序结构, 其增加了部分 K^+ 的位点能, 导致了高的 K^+ 扩散势垒和 K^+ 储存障碍, 从而降低了 K^+ 的扩散系数并限制了 K^+ 的储存位点。因此, 打破 K^+ /空位有序结构以形成 K^+ /空位无序结构对于

改善层状氧化物的电化学性能具有重要意义。

项目组通过一种简单地调控锰镍基层状氧化物中的 K^+ 含量, 成功设计并合成了一种 K^+ /空位无序化结构。研究发现当 K^+ 含量从 0.4 增加到 0.7 时, $\text{K}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 的层间结构从 K^+ /空位有序化演变为 K^+ /空位无序化(图 3a~图 3d)^[30]。与 K^+ /空位有序化的 $\text{K}_{0.4}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 相比, K^+ /空位无序化的 $\text{K}_{0.7}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 表现出更高的倍率性能和更高的放电比容量, 即使在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下循环 800 圈后仍展现出 $78.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量(图 3i), 容量保持率可达 88.5%, 这是因为在 K^+ /空位无序化结构中, 所有 K^+ 的存储位点能相同, K^+ 存储和扩散于每一个位点的势垒或者说概率相同, K^+ 和空位的排列与位置是随机的。基于该正极材料组装了小型钾离子软包电池原型, 单体电芯能量密度 $115 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, 并可实现稳定循环。通过分子动力学模拟计算发现层状氧化物的 K^+ /空位有序结构, 其增加了部分 K^+ 的位点能, 导致了高的 K^+ 扩散势垒和 K^+ 储存障碍(图 3e 和图 3h), 从而降低了 K^+ 的扩散系数并限制了 K^+ 的储存位点, 而具有无序空位结构的材料具有更大的离子扩散系数和更小的界面阻抗(图 3f~图 3g)。

图3 不同钾含量正极材料结构及性能表征^[30]Fig. 3 Structural and electrochemical performance characterization of cathode materials with different potassium contents^[30]

1.3 层内异价金属离子掺杂调控

锰基层状氧化物中 3 价锰离子 Jahn-Teller 效应引发的结构无序和不可逆的相变,会导致材料较差的循环和结构不稳定性。基于此本项目组提出了一种通过调控锰基层状氧化物中 Mn 元素平均价态来抑制 Jahn-Teller 效应的有效策略^[31]。为了验证该策略,分别将 4 价钛离子(Ti^{4+})和 2 价镁离子(Mg^{2+})引入层状氧化物($\text{K}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$)中。研究发现, Ti^{4+} 和 Mg^{2+} 对 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 价态的调节作用相反, Ti^{4+} 的引入降低了锰的平均价态(从 +3.714 价到 +3.667 价),而 Mg^{2+} 的引入增加了锰的平均价态(从 +3.714 价到 +4 价)(图 4a~图 4c),锰的价态变化对材料的循环稳定性影响较大(图 4d~图 4f)。与锰平均价态较低的 $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$, 具有最高锰平均价态(+4 价)的 $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ 表现出更优异的循环稳定性,其在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 150 圈后容量保持率可达 91%(图 4g),即使在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 大电流密度下循环 500 圈后仍具有 74% 的容量保持率(图 4h)。

具有最高锰平均价态的 $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ 在钾离子脱出-嵌入过程中经历了高度可逆的单相反应,而由 Jahn-Teller 效应引起的从 P3 到 O3 的有害相变被完全抑制。循环稳定性的增强一方面可归因于通过锰价调节抑制了材料本征的 Jahn-Teller 效应,抑制了在充放电过程中的多重相变。另一方面则归因于通过层内异价金属离子掺杂调控,直接增强了过渡金属离子与氧直接的键合,提高了材料晶体结构的稳定性,阻止了脱钾-嵌钾过程中过渡金属层的滑移,有效提升了材料的循环稳定性。

1.4 表面面单原子配位调控

调控碳材料的表面结构可提升其电化学性能,具有中空结构的材料已被证明可有效缓解体积膨胀并加速钾离子的扩散,从而提高倍率性能和长期稳定性。同时,在碳框架中掺杂 N、B、O、P 和 S 等原子被证明可以改变电子结构以及增加钾离子的存储位点来提高其储钾性能。项目组提出在碳基材料上引入金属单原子,并系统研究了金属单原子对钾离子电池电化学性能的影响^[32]。研究表明与传

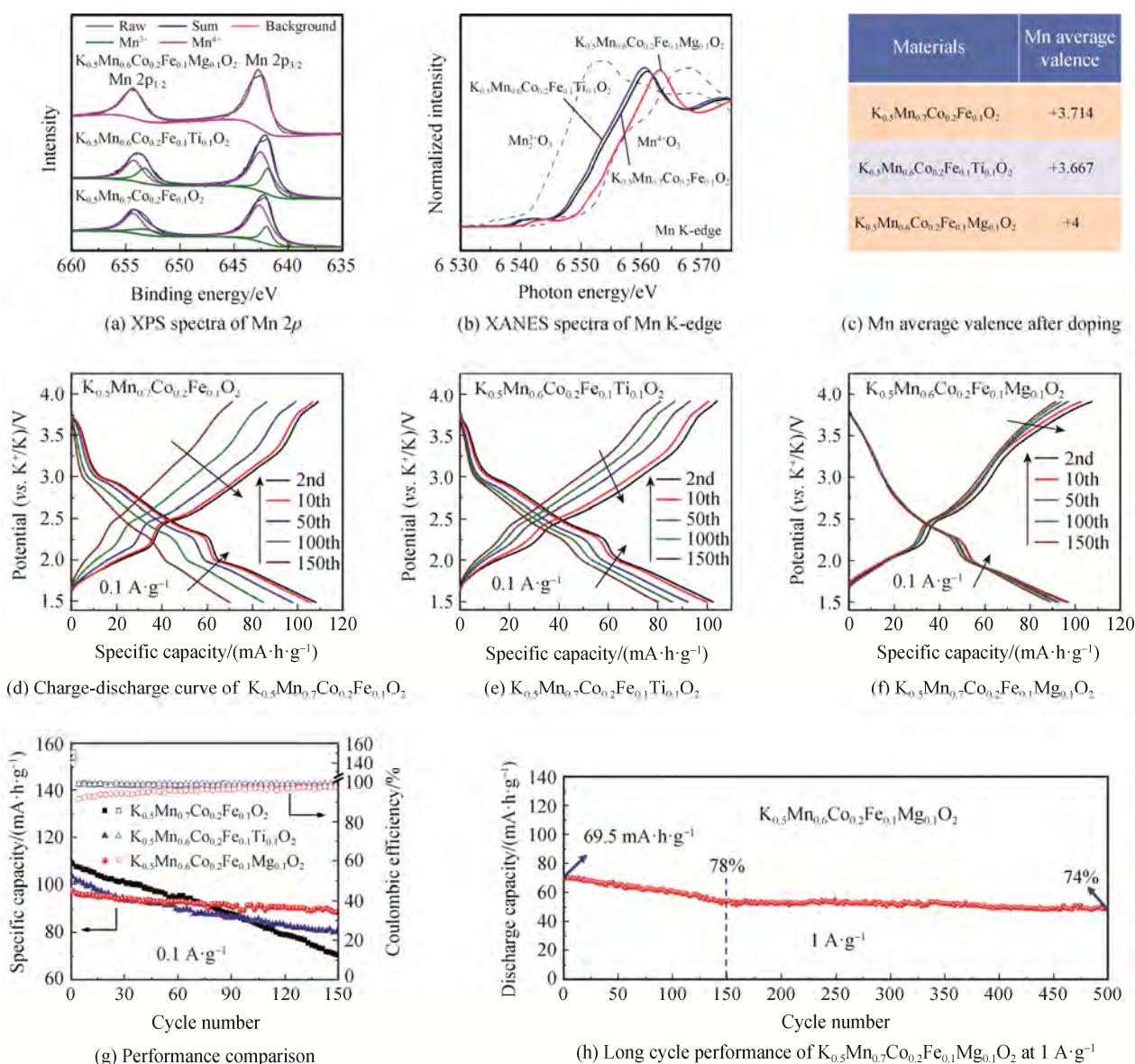
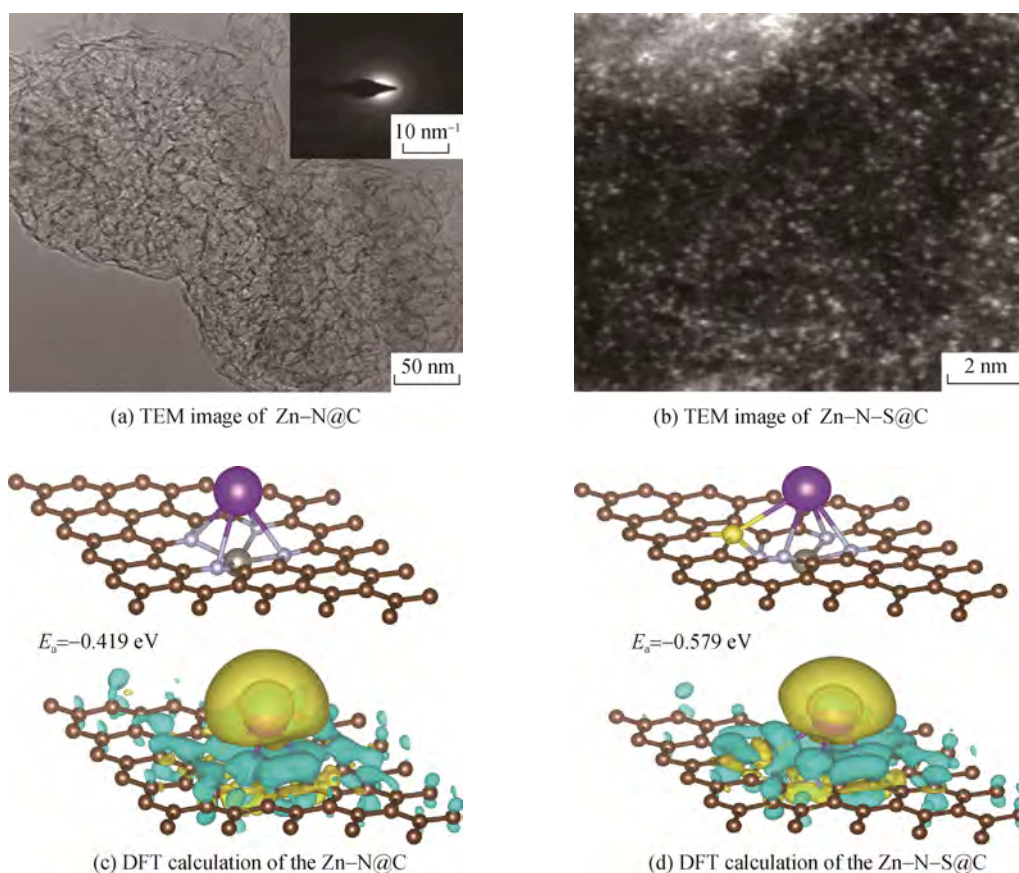


图 4 离子掺杂抑制 Mn Jahn-Teller 效应结构与性能^[31]
Fig. 4 Structural and performance of ion doping inhibiting Jahn-Teller effect^[31]

统的非金属掺杂相比, 金属单原子掺杂通常会激发更多的离域电子, 增加其电子电导率的同时增强对碱金属离子的亲和力和降低离子迁移阻力, 从而提高电化学性能。更为重要的是, 本项目组探索了一种简单的模板法可对设计不同的 Zn 单原子化学配位环境。首先以颗粒状 ZnS 为模板, 通过低压气相沉积的方法, 促进 ZnS 中的 Zn 与熔融的二甲基咪唑发生配位反应并在表面形成 ZIF-8 壳, ZnS 在充当了软模板的同时并在表面引发了配位反应的进行, 经过进一步的高温热处理, 将 ZnS 模板外部的 ZIF-8 壳热解成 Zn 单原子均匀分布且 N/S 共掺杂的碳壳。最后, 通过适度的酸处理盐酸去除 ZnS 模板, 可得到 Zn 单原子负载, N/S 共配位的中空碳

壳(Zn-N-S@C, 图 5b)。除此之外, 以 ZnO 为模板, 设计构筑了 N 配位的 Zn 单原子(Zn-N@C, 图 5a)。

理论计算表明 Zn-N@C 和 Zn-N-S@C 分别具有 Zn-N₄ 的配位结构和 S 配位的 Zn-N₄ 结构(图 5c~图 5d)。得益于中空碳球中 S 配位的 Zn-N₄ 结构, 作为钾离子电池负极材料时, Zn-N-S@C 在 0.1 A·g⁻¹ 的电流密度具有 350 mA·h·g⁻¹ 的比容量, 在 2.0 A·g⁻¹ 的电流密度下经过 4 000 次循环后容量保持率为 92%, 其比容量和循环性能均优于无硫的 Zn-N@C 样品。储钾性能的提升可归因于 Zn 单原子、配位阴离子和导电碳基的协同作用。其中 Zn 可以作为额外的电子储存位点, 同时额外掺杂的 S 可同时优化 ZnN₄ 电子结构而有效地增强了 K⁺ 的吸附作用。

图5 中空碳球形貌及性能表征^[32]Fig. 5 Morphology and preperformance characterization of hollow carbon sphere^[32]

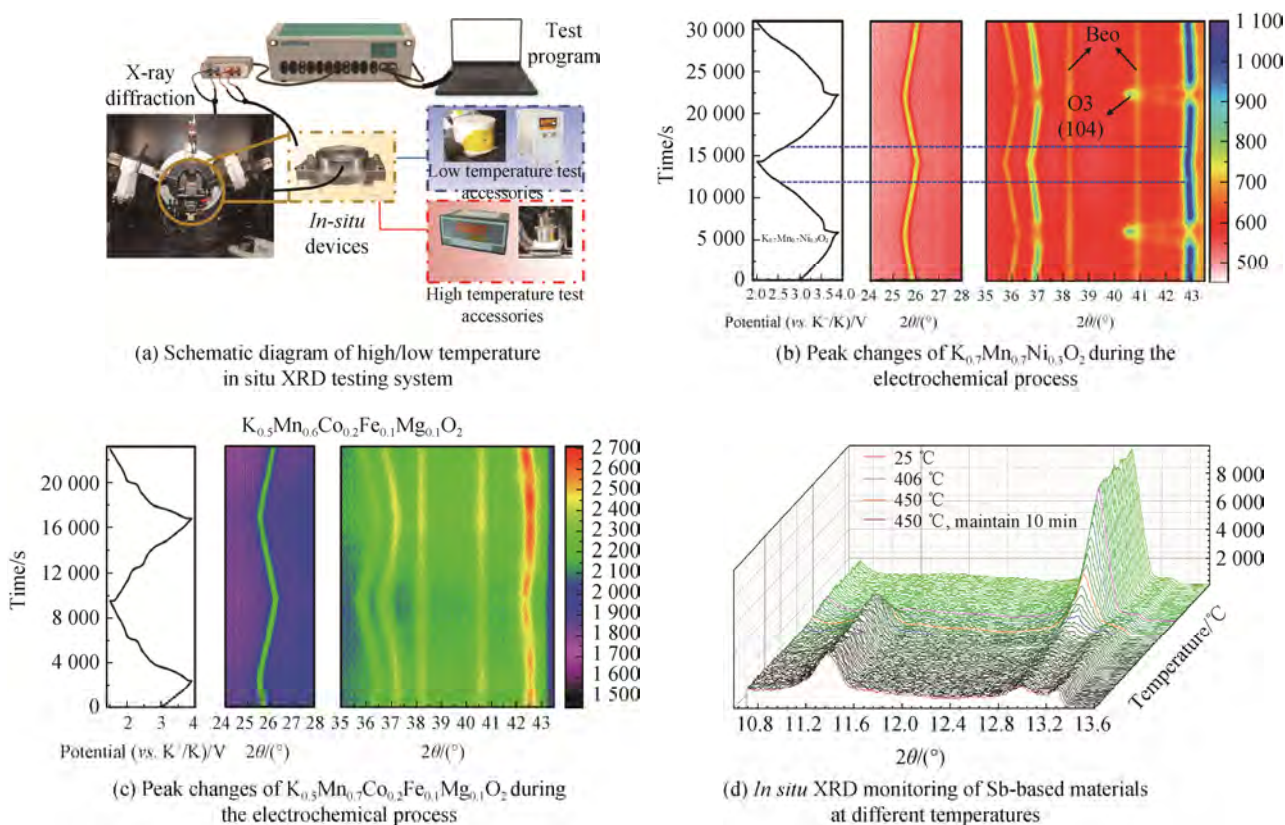
2 钾离子电池电极材料先进原位表征

电池就像一个黑匣子, 电池容量衰减机制的研究传统范式需将电池拆开表征, 无法原位实时监测真实状态。当前多种先进原位表征技术已在钾离子电池的研究中得到应用。本部分重点概述了现阶段针对钾离子电池先进原位表征技术, 包括原位 X 射线衍射技术(原位 XRD)、原位透射电镜显微技术(原位 TEM)和微纳储能器件原位表征等。

2.1 原位 XRD 表征

原位 XRD 表征技术作为一种新型的 X 射线衍射测试手段, 已广泛应用于晶态材料、二次电池元器件结构测试及分析, 为理解结构演化和电池容量衰减机制提供了有效的研究方法^[33]。项目组联合研制了快捷、控温精准的二维面探 XRD 原位电化学表征系统, 实现了实验室级 X 射线下的原位表征, 为储能器件结构演化和反应机理研究提供了新途径(图 6a)。本项目组采用该系统探明了 P 型层状氧化物 $\text{K}_{0.4}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料在电化学反应过程中低压区有着更为复杂的峰偏移行为^[30], 该行为的本质是

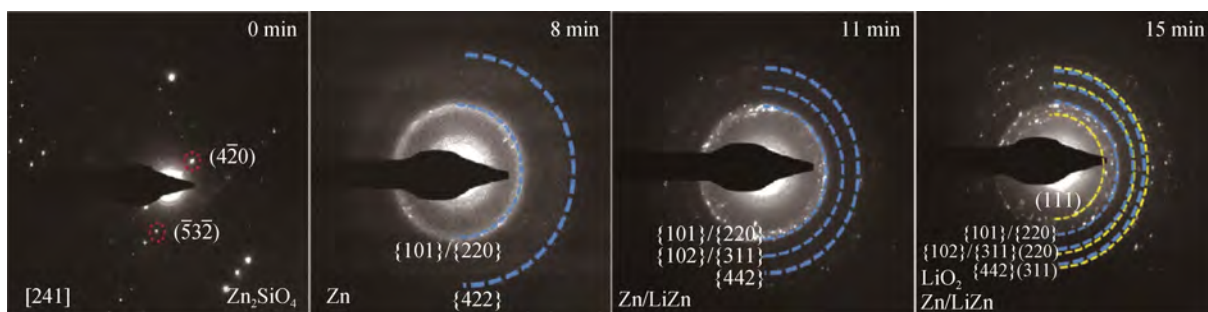
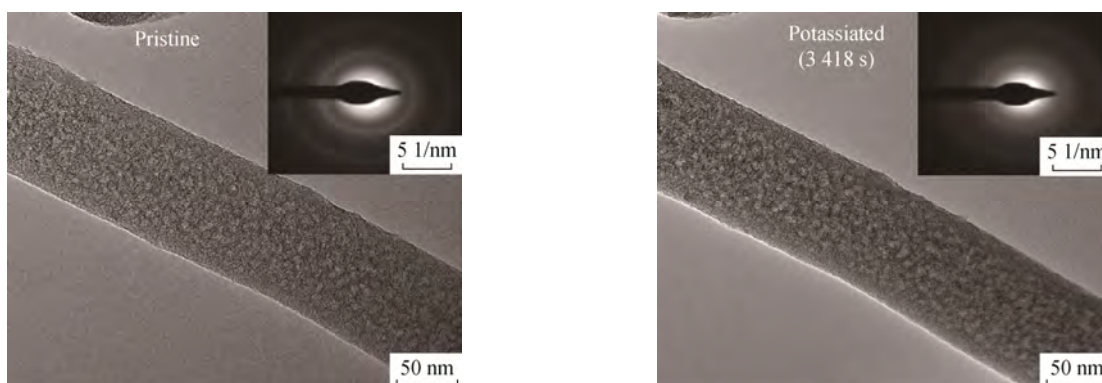
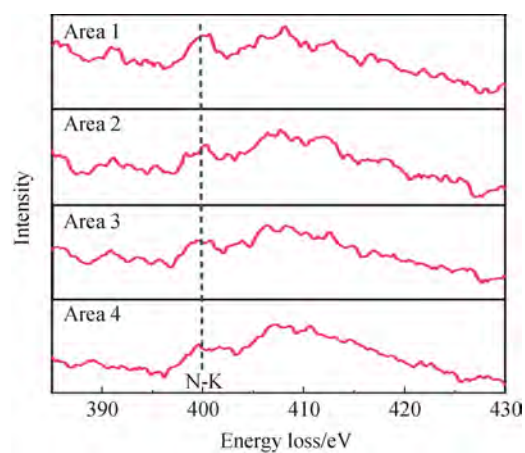
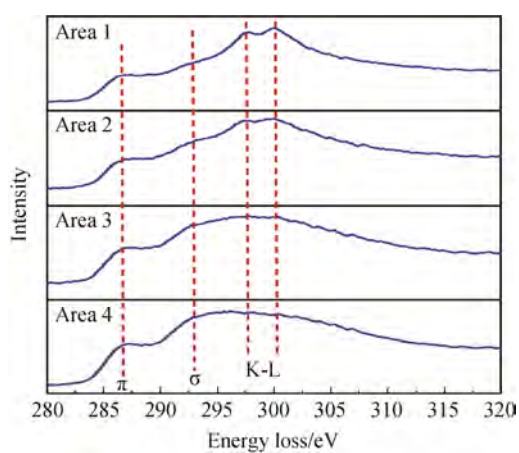
$\text{K}_{0.4}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 材料中 K 层中 K^+ /空位有序结构在 K^+ 脱嵌/嵌入过程中的重排导致(图 6b)。而随着材料中钾含量进一步提升, 空位有序结构自发转变为空位无序结构, 这种空位无序结构不仅避免了材料在电化学反应过程中的结构重排, 而且表现出优异的倍率性能和高的可逆容量。项目组还进一步借助原位 XRD 技术研究了锰基层状氧化物中 Jahn-Teller 效应引发的结构无序和不可逆的相变^[31], 发现随着 Mn 平均价的增加, 层状氧化物材料的循环稳定性得到改善(图 6c), 揭示不同异价离子掺杂(Mg^{2+} 、 Ti^{4+})抑制层状正极材料不可逆相转变的本征机制为 Mn 的平均价态调控, 高的 Mn 的平均价态可有效抑制材料 P3 到 O3 的相变过程, 这一发现为储钾性能调控策略指明方向。此外, 高低温原位 XRD 技术也被应用于对铋基材料在复杂热还原相变过程的实时监测(图 6d), 揭示了铋基前驱体 Sb_2S_3 在碳热还原作用下迅速转变为 Sb 单质, 且在随后的退火过程稳定存在的现象, 这一技术克服了传统技术复杂相变过程相互干扰, 动态生长演化不清晰的缺陷^[34]。

图 6 原位 XRD 技术在钾离子电池中的应用^[30-31, 34]Fig. 6 Application of *in situ* XRD technique in potassium ion batteries^[30-31, 34]

2.2 原位 TEM 表征

原位透射电子显微分析方法在继承了传统透射电镜高空间分辨率和高能量分辨率的基础上, 同时在样品上引入热、力、电、磁和化学反应等一种或多种耦合外部激励信号, 实现了在外部信号激励下样品的微结构演变及响应行为的动态、实时观测技术^[35]。项目组借助原位 TEM 技术原位观测了 Zn_2SiO_4 材料在电化学反应过程的结构及相变信息^[36]。其中电子衍射数据表明, 在离子嵌入过程中首先还原形成 Zn 颗粒, 随着电化学嵌入的进一步进行, 再结晶形成 Zn/LiZn, 最终出现了清晰的 Li_2O 颗粒, 直观的揭示了该过程为明显的转化反应(图 7a)。同时也可以看到锂化后碳壳依然坚固的包覆在 Zn_2SiO_4 的表面, 缓解了材料的体积膨胀, 同时提高了 Zn_2SiO_4 的导电性。同时, 原位 TEM 还被应用于研究了不同氮掺杂含量下碳纳米纤维在钾离子电池的储钾机制, 发现具有高含量 N 的碳纳米纤维的(002)晶面间距大于低含量 N 碳纳米纤维的晶面间距^[36]。而经过钾化反应后, 高含量 N 碳纳米纤维的晶面间距变化率(5%)小于低含量 N 碳纳米纤维的晶面间距(11%), 直观的揭示了高含量 N 碳纳米纤维的容量贡献除了钾离子

的嵌入反应, 还有缺陷位点的吸附反应(图 7b)。这一发现也被非原位电子能量损失光谱(EELS)结果充分证明, 数据表明高含量 N 碳纳米纤维在高电位(0.5~1.0 V)下 π 峰不偏移, 低含量 N 碳纳米纤维在高电位(>0.5 V)下 π 峰逐渐向高角度偏移。说明高含量 N 碳纳米纤维储钾机制为在高电位下由于缺陷位点处的吸附反应储钾为主, 在低电位下是嵌入反应储钾为主。项目组通过原位 TEM 结果表明介孔碳纳米线的结构对电化学嵌钾/脱钾起到很好的缓冲作用, 在整个电化学循环过程中其形貌结构可长期保持, 没有明显的体积膨胀, 验证了介孔对于缓冲体积膨胀的积极作用(图 7c)。此外, 项目组还将原位 TEM 应用于揭示金属单原子对钾离子电池电化学性能的影响^[32]。在不同钾化区域中, Zn-N-S@C 和 Zn-N@C 的 C- π^* 边缘位置没有明显的偏移, 表明在这个初始阶段嵌入反应不是其容量提升的来源。然而, 在 Zn-N-S@C 和 Zn-N@C 中可以观察到 N-K 边缘峰的偏移, 证实了在该过程发生了吸附反应。但是对于 Zn-N-S@C N-K 边缘峰的偏移程度略微高于 Zn-N@C 的偏移程度, 这意味着由于 S 的掺杂在钾化过程中 N 变得更加活跃(图 7d 和图 7e)。

(a) Electron diffraction images of Zn_2SiO_4 samples at 0, 8, 11, 15 min reaction time(b) *In situ* TEM of carbon nanofibers before and after potassiated(c) *In situ* TEM of mesoporous carbon materials before and after potassiated(d) K-absorbing edge and C-absorbing edge electron energy loss spectra of Zn-N-S@C (e) N-absorbing edge electron energy loss spectra of Zn-N-S@C 图7 原位透射技术在电池中的应用^[32]Fig. 7 Application of *in situ* transmission technology in batteries^[32]

2.3 微纳储能器件 Fermi 面梯度原位表征

微型电化学储能器件已被广泛认为是微型化、柔性化、智能化集成电子产品的关键电源,在可穿戴电子产品、植入式医疗器件、微型自驱动探测器方面有着重要的应用,同时也为研究电化学界面、电子/离子传导率和电输运过程之间的内在联系提供了强有力的观测模型。项目组在 2010 年设计构筑了国际上首个基于单根纳米线的电化学储能器件,克服了常规测试系统信号弱、信号难以解析的难题,从 0 到 1 实现了单纳米基元电化学储能器件的突破^[37]。在此工作基础上,项目组进一步对单纳米基元电化学储能器件改进,逐步创立出由单一接触点到多点接触型等 10 余套微纳电化学储能器件(图 8)^[38-40]。然而,当前传统芯片式储能器件能量密度普遍较低,材料电子态密度、Fermi 面结构与电化学反应过程的直接联系仍缺乏明确的研究,从而难以实现有效的性能调制和优化策略。针对上述科学难题,项目组提出了通过材料 Fermi 能级结构

调控实现储能芯片性能倍增的新思路,通过设计构筑了一个基于纳米线场效应储能芯片新架构,其中通过硅电极引入额外的外加电场,高掺杂的硅基质和 300 nm 的二氧化硅层分别充当背栅和绝缘层,待观测纳米线既作为电化学的阴极,又作为“场效应”导电通道发挥积极作用。通过将电化学装置与栅极电极配置整合在一起,实现在电化学工况下,原位探测栅极电压如何影响电极/电解质界面以及由此产生的储能行为,实现电化学工况下材料 Fermi 面梯度的原位调控和性能提升^[41]。研究表明,通过在储能材料中原位构筑梯度 Fermi 面结构实现了材料的嵌入能级拓宽,当对该器件施加场效应后,离子迁移速率提高 10 倍,材料容量提高 3 倍以上。这一研究成果解决了 Fermi 面梯度对电化学反应影响机制不明确科学难题,实现了纳米线容量与反应电势的协同提升,填补了场效应储能芯片领域的空白,为储能芯片在钾离子电池在物联网智能设备上的应用奠定了科学基础。

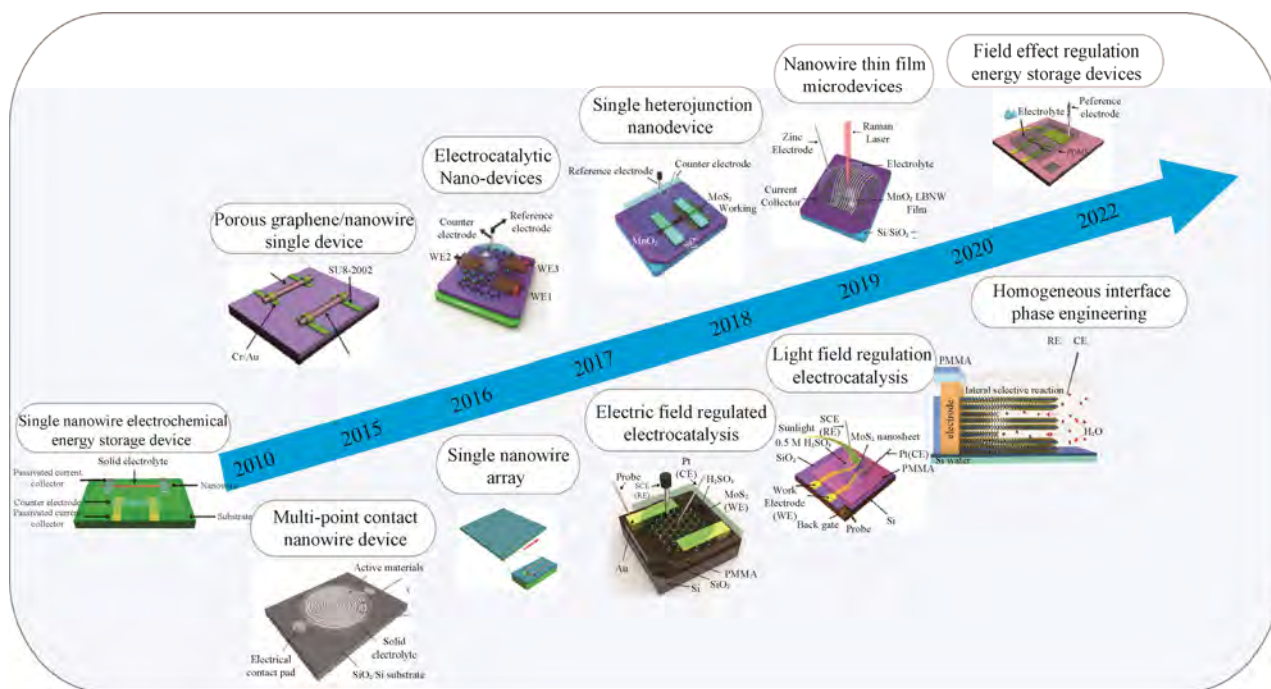
图 8 微纳储能器件发展路径^[37-41]

Fig. 8 Development path of the micro/nano-structured energy storage device^[37-41]

3 总结与展望

钾离子电池作为储能二次电池的新体系与新方向,在大规模储能领域和微型智能化器件领域有着巨大的应用潜力。然而,现阶段钾离子电池的开发仍处于起步阶段,仍存在着其实际比能量低和循环寿命短等问题。此外,更大的钾离子半径和钾金属

活性也给钾离子电池的电极材料设计和全电池的制造带来众多挑战。如何进一步推动钾离子电池关键电极材料的规模化、低成本化，并提升其综合性能将是下一阶段钾离子电池研究的重点。

在关键电极材料调控方面，项目组首次提出了 K^+ /空位无序结构可有效抑制材料的相转变，以提升材料结构稳定性的原创思想，并基于 K^+ 含量调控、

离子掺杂等策略设计了一系列锰基低成本层状氧化物正极材料；提出了在碳表面配位工程的结构调控与利用其载体耦合效应实现稳定储钾，为钾离子电池合理设计碳质材料提供了新的见解；发展了一系列电极微纳结构技术，并将其应用于钾离子电池体系中，大幅度提升电极材料的性能。虽然在高性能钾离子电池上取得了一定的进展，但目前大多数层状氧化物中 K 含量都是处于钾缺失状态，而设计高钾含量的层状氧化物正极材料是构筑高性能钾离子全电池的前提。然而，由于半径比较大的 K^+ 之间的强静电排斥力导致层状氧化物的骨架在高钾含量下很难稳定存在。因此，在超高温、超高压、强电场、强磁场、超强光等极端多物理场条件下，并利用大数据、人工智能和数字孪生等技术，以期获得高钾含量层状氧化物正极材料是未来该领域发展的重要方向。除制备本征的高钾含量层状氧化物正极材料外，通过引入自牺牲预钾化试剂实现正极补钾或负极预钾化技术的开发也是一种简单而高效的方案。此外，钾离子电池具有非常复杂的电极/电解质界面和反应活性，其组成和空间分布、反应性、机械稳定性和形成机制有着很大的不确定性，这就要求我们在具有不可燃特性和高电压电解液的开发方面仍要进行深入探索。最后，对钾离子全电池的研究也是下一步钾离子电池开发的重点，虽然已有一些探索性工作被报道，但全电池装配技术和测试评价标准的确立仍是未来发展的重点。

在原位表征方面，项目组率先将微纳器件工艺与纳米线电化学储能器件高度集成，并将其拓展应用于低维材料电化学反应界面中的非法拉第过程原位监测、场效应调控和 Fermi 面梯度调控等，推动了电化学表征领域的发展。高低温超快速电化学原位二维面探 X 射线衍射技术和原位透射电子显微镜技术，对系统研究材料的组成、结构及性能间的构效关系，探索材料在充放电过程中的结构演化、离子及电荷转移等具有重要的意义。然而，现阶段的原位表征技术仍受到时间、空间分辨率限制。开发具有更高和更强的时间、空间和能量分辨率的原位表征技术是该领域亟待突破的重点。此外，现阶段研究表界面物理化学性质及动态过程的研究仍停留在分子层面上，还存在着很大的不足，从实验的角度来看，亟待开发可实时监测电化学过程界面表征的谱学技术及器件。多尺度无损伤原位技术的开发也是该领域未来发展的重要方向，将多功能原位测试设备集成，实现不同检测功能和不同检测尺度的

一体化设计，获得一系列多功能多尺度原位表征测试仪器，以实现电极材料在不同温度、不同气氛等条件下的物相变化、峰位偏移、载流子传输等特性的实时动态原位表征，加速钾离子电池及其关键材料的研发进程。

参考文献:

- [1] YANG Y Q, BREMNER S, MENICTAS C, et al. Battery energy storage system size determination in renewable energy systems: A review[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2018, 91: 109–125.
- [2] DAVIES D M, VERDE M G, MNYSHENKO O, et al. Combined economic and technological evaluation of battery energy storage for grid applications[J]. *Nat Energy*, 2019, 4(1): 42–50.
- [3] LI M, LU J, CHEN Z W, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(33): 1800561.
- [4] WANG W, ZHOU J H, WANG Z P, et al. Short-range order in mesoporous carbon boosts potassium-ion battery performance[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(5): 1701648.
- [5] GE J, FAN L, RAO A M, et al. Surface-substituted Prussian blue analogue cathode for sustainable potassium-ion batteries[J]. *Nat Sustain*, 2022, 5(3): 225–234.
- [6] LIAO J, CHEN C, HU Q, et al. A low-strain phosphate cathode for high-rate and ultralong cycle-life potassium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(48): 25575–25582.
- [7] JI B, YAO W, ZHENG Y, et al. A fluoroxalate cathode material for potassium-ion batteries with ultra-long cyclability[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1–10.
- [8] HOSAKA T, KUBOTA K, HAMEED A S, et al. Research development on K-ion batteries[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 6358–6466.
- [9] QIAO F, MENG J S, WANG J J, et al. Building carbon cloth-based dendrite-free potassium metal anodes for potassium metal pouch cells[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(40): 23046–23054.
- [10] LIU Z, WANG J, LU B. Plum pudding model inspired $KVPO_4F@3DC$ as high-voltage and hyperstable cathode for potassium ion batteries[J]. *Sci Bull*, 2020, 65(15): 1242–1251.
- [11] 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.
- [12] WU Z, ZOU J, CHEN S, et al. Potassium-ion battery cathodes: Past, present, and prospects[J]. *J Power Sources*, 2021, 484: 229307.
- [13] RAJAGOPALAN R, TANG Y G, JI X B, et al. Advancements and challenges in potassium ion batteries: A comprehensive review[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(12): 1909486.
- [14] MIN X, XIAO J, FANG M H, et al. Potassium-ion batteries: Outlook on present and future technologies[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(4): 2186–243.
- [15] PRAMUDITA J C, SEHRAWAT D, GOONETILLEKE D, et al. An initial review of the status of electrode materials for potassium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(24): 1602911.
- [16] 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.
- [17] ZHOU G M, XU L, HU G W, et al. Nanowires for electrochemical energy storage[J]. *Chem Rev*, 2019, 119(20): 11042–11109.

- [18] XIAO Z, WANG X, MENG J, et al. Advances and perspectives on one-dimensional nanostructure electrode materials for potassium-ion batteries[J]. *Mater Today*, 2022, 56: 114–134.
- [19] XIA Y N, YANG P D, SUN Y G, et al. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications[J]. *Adv Mater*, 2003, 15(5): 353–389.
- [20] JIN T, HAN Q Q, WANG Y J, et al. 1D nanomaterials: Design, synthesis, and applications in sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2018, 14(2): 1703086.
- [21] SAMYKANO M. Progress in one-dimensional nanostructures[J]. *Mater Charact*, 2021, 179: 111373.
- [22] NIU C J, MENG J S, WANG X P, et al. General synthesis of complex nanotubes by gradient electrospinning and controlled pyrolysis[J]. *Nat Commun*, 2015, 6(1): 7402.
- [23] WANG X, XU X, NIU C, et al. Earth abundant Fe/Mn-based layered oxide interconnected nanowires for advanced K-ion full batteries[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(1): 544–550.
- [24] LUO W, LI F, GAUMET J J, et al. Bottom-up confined synthesis of nanorod-in-nanotube structured Sb@N-C for durable lithium and sodium storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(19): 1703237.
- [25] GUO R T, LIU X, WEN B, et al. Engineering mesoporous structure in amorphous carbon boosts potassium storage with high initial coulombic efficiency[J]. *Nano-micro Lett*, 2020, 12(1): 1–12.
- [26] WANG X P, HAN K, WANG C Y, et al. Graphene oxide-wrapped dipotassium terephthalate hollow microrods for enhanced potassium storage[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(78): 11029–11032.
- [27] WANG X P, HAN K, QIN D D, et al. Polycrystalline soft carbon semi-hollow microrods as anode for advanced K-ion full batteries[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(46): 18216–18222.
- [28] HUANG M, WANG X P, MENG J S, et al. Ultra-fast and high-stable near-pseudocapacitance intercalation cathode for aqueous potassium-ion storage[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105069.
- [29] ZHANG X, HE Q, XU X M, et al. Insights into the storage mechanism of layered VS₂ cathode in alkali metal-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(22): 1904118.
- [30] XIAO Z T, MENG J S, XIA F J, et al. K⁺ modulated K⁺/vacancy disordered layered oxide for high-rate and high-capacity potassium-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(9): 3129–3137.
- [31] XIAO Z, XIA F, XU L, et al. Suppressing the Jahn-Teller effect in Mn-based layered oxide cathode toward long-life potassium-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(14): 2108244.
- [32] LIU F, MENG J S, JIANG G P, et al. Coordination engineering of metal single atom on carbon for enhanced and robust potassium storage[J]. *Matter*, 2021, 4(12): 4006–4021.
- [33] MA X Y, LUO W, YAN M Y, et al. In situ characterization of electrochemical processes in one dimensional nanomaterials for energy storages devices[J]. *Nano Energy*, 2016, 24: 165–188.
- [34] LUO W, LI F, ZHANG W, et al. Encapsulating segment-like antimony nanorod in hollow carbon tube as long-lifespan, high-rate anodes for rechargeable K-ion batteries[J]. *Nano Res*, 2019, 12(5): 1025–1031.
- [35] USAI L, LAMB J J, HERTWICH E, et al. Analysis of the Li-ion battery industry in light of the global transition to electric passenger light duty vehicles until 2050[J]. *Environ Res: Infrastruct Sustain*, 2022, 2(1): 011002.
- [36] LIU F, LIU S Y, MENG J S, et al. Stabilizing conversion reaction electrodes by MOF derived N-doped carbon shell for highly reversible lithium storage[J]. *Nano Energy*, 2020, 73: 104758.
- [37] MAI L Q, DONG Y F, XU L, et al. Single nanowire electrochemical devices[J]. *Nano Lett*, 2010, 10(10): 4273–4278.
- [38] WANG P Y, YAN M Y, MENG J S, et al. Oxygen evolution reaction dynamics monitored by an individual nanosheet-based electronic circuit[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 645.
- [39] HU P, YAN M Y, WANG X P, et al. Single-nanowire electrochemical probe detection for internally optimized mechanism of porous graphene in electrochemical devices[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(3): 1523–1529.
- [40] YAN M Y, PAN X L, WANG P Y, et al. Field-effect tuned adsorption dynamics of VSe₂ osheets for enhanced hydrogen evolution reaction[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(7): 4109–4115.
- [41] YAN M Y, WANG P Y, PAN X L et al. Quadrupling the stored charge by extending the accessible density of states[J]. *Chem*, 2022, 8(9): 2410–2418.