

离子交换法应用于钾离子电池正极材料的研究进展

唐煜¹, 吴强², 徐彦^{1*}

¹新乡学院物理与电子工程学院, 河南 新乡

²新乡市太行新能源科技有限公司, 河南 新乡

收稿日期: 2024年7月10日; 录用日期: 2024年8月17日; 发布日期: 2024年8月28日

摘要

由于锂资源短缺, 寻找其他新型离子电池是目前电池发展的重要方向之一。其中钾储量丰富、化学性质与锂相近以及其离子能嵌入石墨, 因此钾离子电池被视作锂离子电池的潜在替代品。为钾离子电池寻找合适的正极材料是其发展的关键, 离子交换法是当无法直接合成目标正极材料时常使用的材料处理方法。本文综述了钾离子电池中离子交换法的应用方式及其优点, 并对钾离子电池未来的发展方向做出展望。

关键词

钾离子电池, 正极, 层状氧化物, 离子交换

Research Progress of Ion Exchange Method Applied to Cathode Materials of Potassium Ion Batteries

Yu Tang¹, Qiang Wu², Yan Xu^{1*}

¹School of Physics and Electronic Engineering, Xinxiang University, Xinxiang Henan

²Xinxiang Taihang New Energy Sources S&T Co., Ltd., Xinxiang University, Xinxiang Henan

Received: Jul. 10th, 2024; accepted: Aug. 17th, 2024; published: Aug. 28th, 2024

Abstract

Due to the shortage of lithium resources, the search for other new types of ion batteries is cur-

*通讯作者。

文章引用: 唐煜, 吴强, 徐彦. 离子交换法应用于钾离子电池正极材料的研究进展[J]. 材料科学, 2024, 14(8): 1237-1246. DOI: 10.12677/ms.2024.148137

rently one of the important directions in battery development. Potassium ion batteries are regarded as a potential substitute for lithium ion batteries due to their abundant reserves, similar chemical properties to lithium, and the ability of their ions to be embedded in graphite. Finding a suitable cathode material for potassium ion batteries is the key to their development, and ion exchange is a commonly used material processing method when there is no direct synthesis of the target cathode material. This paper summarizes the application and advantages of the ion exchange method in potassium ion batteries, and gives an outlook on the future development direction of potassium ion batteries.

Keywords

Potassium Ion Batteries, Cathode, Layered Metal Oxide, Ion Exchange

Copyright © 2024 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

锂离子电池已经应用于日常生活中,如便携电子设备、电动汽车以及部分电网级别的储能系统[1] [2]。但由于锂资源的短缺,以及锂元素的经济回收还未取得突破[3],发展其他新型离子电池以替代锂离子电池是当今电池发展的重要方向之一[4]-[17]。钠、钾两种元素和锂位于同一主族,化学性质与锂相似且储量远高于锂[18],因此,钠离子电池和钾离子电池是具有潜力的锂离子电池替代品。然而,钠离子不同于锂,钾等碱金属,其难以嵌入石墨中,这意味着钠离子电池的负极需要付出更多的成本,钾离子电池的优势在此显现。此外, K^+/K 的标准氧化还原电位相对于标准氢电极(SHE)为-2.94 V,较 Na^+/Na (相对于 SHE 为-2.71 V)更低,接近 Li^+/Li 的标准氧化还原电位(相对于 SHE 为-3.04 V)更低,这代表着钾离子电池可以提供高工作电压[19]。因此,为钾离子电池寻找合适的正极材料或许是其超越锂离子电池的关键。

目前的钾离子电池正极材料主要分为四种,层状金属氧化物[20]-[23]、普鲁士蓝及其类似物[24]-[26]、聚阴离子化合物[27]-[30]以及有机材料[31]-[33]。其中层状金属氧化物由于其摩尔质量小以及层间距大,能够提供二维碱金属离子扩散通道而受到广泛关注。合成层状金属氧化物的方法较多,有水热法、固相法、溶胶凝胶法、共沉淀法以及燃烧法等[34]-[36]。但为了得到难以通过前面几种方法直接合成的含钾层状金属氧化物时,部分研究人员会先合成含其他碱金属离子的层状金属氧化物,再将制得级片经过离子交换法,交换其中的碱金属离子,以调控含钾层状金属氧化物的结构,原理如图 1 所示。应用离子交换法还可以改善并开拓层间结构,获得高钾含量的层状金属氧化物以及抑制 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 畸变等优势。然而,在钾离子电池综述中,对离子交换法的总结较少。对此,本文综述了离子交换法应用于钾离子电池正极材料中的研究进展,总结了离子交换法的过程转变及优势,展望了离子交换法的应用前景。

2. 离子交换法

2.1. 合成方法

离子交换能得到难以直接合成的材料,这在锂离子电池和钠离子电池中是制备正极材料的常见方法[37]-[39]。例如, $LiFeO_2$ 通常通过离子交换从 α - $NaFeO_2$ 制备;否则, $LiFeO_2$ 导致 Li^+ 和 Fe^{3+} 相互混合的层状结构[40]。

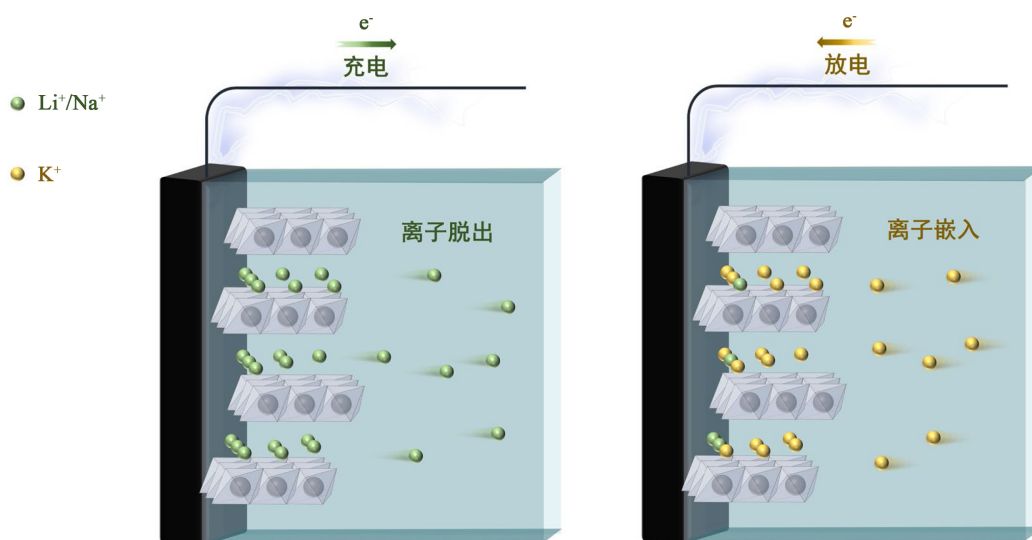


Figure 1. Schematic diagram of the principle of the ion exchange method in potassium ion batteries
图 1. 钾离子电池中离子交换法的原理示意图

对于钾离子电池中离子交换法的应用，可分为三种情况，表 1 展示了各种钾离子电池中离子交换法的应用过程。第一种是将含钠离子或锂离子的层状金属氧化物直接作为钾离子电池正极，循环中钠离子、锂离子脱出，钾离子嵌入。材料完成离子交换后，继续在原电池内循环保持。如 Soda 等通过溶液燃烧法合成了 $\text{P2-Na}_{0.84}\text{CoO}_2$ 材料，组装钾离子半电池在 2 V~4.2 V 的电压范围内循环数圈后，正极转换为 $\text{Na}_{0.34}\text{K}_{0.5}\text{CoO}_2$ 并继续在电池内参与循环[41]。

第二种是将含锂、钠离子的层状金属氧化物组装成锂、钠离子半电池后进行充电，充电时锂、钠离子脱出，而后将交换完成的材料转移到钾离子半电池中作为正极材料正常充放电循环。如 Choi 等通过喷雾热解法合成了 $\text{P2-Na}_{0.67}[\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}]\text{O}_2$ ，合成的材料组成钠半电池在 1.5~4.3 V 的电压范围内循环 9 圈建立 Na^+ 扩散路径，而后第 10 次充电脱钠，材料转变为 $\text{OP4-Na}_{0.127}[\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}]\text{O}_2$ 。将转变后的材料组装到钾半电池钾化，得到 $\text{K}_{0.85}\text{Na}_{0.12}[\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}]\text{O}_2$ 材料[42]。

第三种是将含锂、钠离子的层状金属氧化物组装成钾离子半电池，在钾离子半电池中循环多圈后将材料层间的非钾碱金属通过离子交换完全脱出，而后将材料重新组装成钾离子半电池。如 Hwang 等通过固相法合成了 O3-NaCrO_2 ，通过组装钾离子电池在 1.5~3.8 V 的电压范围下循环 300 次后完全脱钠，得到 $\text{P3-K}_{0.69}\text{CrO}_2$ 正极材料，并将其运用到新的钾离子电池中[43]。

Table 1. Process of some potassium ion battery cathode materials using ion exchange

表 1. 一些钾离子电池正极材料运用离子交换法的过程

原始材料	转换过程	转换电压范围(V)	转换后材料	参考文献
$\text{P2-Na}_{0.84}\text{CoO}_2$	钾离子半电池	2.0~4.2	$\text{Na}_{0.34}\text{K}_{0.5}\text{CoO}_2$	[41]
O3-NaCrO_2	钾离子半电池	2.0~3.6	$\text{K}_{0.35}\text{Na}_{0.52}\text{CrO}_2$	[44]
$\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$	钾离子半电池	1.5~3.0		[45]
$\text{Na}_{0.9}\text{Cr}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_2$	钾离子半电池	1.5~3.8		[46]
$\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$	钾离子半电池	1.8~4.1	$\text{P2-K}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$	[47]

续表

P2-Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{2/3} O ₂	钾离子半电池	1.5~4.3	P2-K _{0.75} Ni _{1/3} Mn _{2/3} O ₂	[48]
LiMn _{0.75} Ni _{0.25} O ₂	锂电充电脱锂后拆解 重新组装钾电	-4.9	K _{0.5} Mn _{0.75} Ni _{0.25} O ₂	[49]
P'2-Na _{0.67} [Ni _{0.05} Mn _{0.95}]O ₂	钠电充电脱钠后拆解 重新组装钾电	1.5~4.3	K _{0.85} Na _{0.12} [Ni _{0.05} Mn _{0.95}]O ₂	[42]
LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}	锂电充电脱锂后拆解 重新组装钾电	-4.7	Li _{0.27} K _{0.72} Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}	[50]
O3-NaCrO ₂	钾电循环 300 次后拆解 重新组装钾电	1.5~3.8	P3-K _{0.69} CrO ₂	[43]

2.2. 钠氧化物

2017 年, Soda 等首次将离子交换法应用于钾离子电池层状金属氧化物正极并证明了在其中离子的交换[41]。实验人员首先通过溶液燃烧法合成了 P2-Na_{0.84}CoO₂ 材料, 并将其作为正极组装了钾半电池, 在 2 V~4.2 V 的电压范围内循环数圈后, 正极转换为 Na_{0.34}K_{0.5}CoO₂ 并继续在电池内参与循环, 后续循环完全转变为 K⁺的嵌入/脱出。如图 2(a)所示, 通过非原位 XRD 分析证实了六方 P2 型 Na_{0.84}CoO₂ 结构中钾离子的插层以及材料向 K_{0.5}CoO₂ 的转变。同时, 材料除了前四个循环涉及钠离子的脱出而导致的容量衰减之外, 后续循环的充放电曲线重叠, 证明了材料循环的可逆性。该材料在 C/20 的电流密度下具有 82 mA·h·g⁻¹的放电比容量并且在 C/10 的电流密度下循环 50 次后仍具有 80% 保留率, 其性能优于原始 K_xCoO₂。随后, Soda 小组通过固相法合成了三斜相的 Na₂Mn₃O₇ 并以此为正极材料组装了钾离子半电池在 1.5~3 V 的电压范围下进行恒电流充放电测试[45]。不同于同时期之前钾离子电池层状过渡金属氧化物正极所展示出来的多电压平台, 该材料展现出单放电平台并具有 152 mA·h·g⁻¹的首次放电比容量, 能够可逆嵌入约两个 K⁺, 这可能是[Mn₃O₇]²⁻板间的弱层间相互作用有利于 K⁺扩散导致的。在对材料进行倍率测试后发现, 与高电流速率相比, 低电流速率的容量衰减更多, 这可能是 Mn³⁺的 Jahn-Teller 畸变影响四方畸变 Mn³⁺O₆ 八面体的长程有序, 导致 Mn³⁺从正极溶解到电解质中使得电极的有效氧化还原活性降低从而造成的容量衰减。如图 2(b)所示, 对材料进行非原位 XRD 后发现, 材料放电时在 12.5°会生成一个峰, 并且在完全充电后没有消失, 而其峰值强度会随着 16°峰值强度的增加而降低, 因此研究人员猜测这是一种两相氧化还原过程。

在层状金属氧化物中进行离子交换时, 由于碱金属离子半径的不同, 往往伴随材料相的变化。Naveen 等研究了 P'3-Na_{0.52}CrO₂ 中 K⁺的嵌入/脱嵌行为[44]。K⁺嵌入 Na_{0.52}CrO₂ 时会诱导双相结构的性能。这种独特的分布被认为有助于提升电池的速率能力和循环稳定性。研究人员通过常规固相法制备了 O3 型 NaCrO₂ 材料并作为正极, 在 2~3.6 V 的电压范围内, 进行钾离子半电池的充放电进行研究。在第一次充电时 Na⁺脱出, 提供 121 mA·h·g⁻¹的比容量, 材料转变为 P'-Na_{0.52}CrO₂, 放电时容纳 0.35 的 K⁺, 提供 88 mA·h·g⁻¹的比容量, 得到 K_{0.35}Na_{0.52}CrO₂ 材料。在充放电期间由 Cr³⁺/Cr⁴⁺的转变提供容量。在放电时 K⁺嵌入后, 会形成 NaCrO₂/K_{0.6}Na_{0.17}CrO₂ 的双相结构, 充电后又回到 Na_{0.52}CrO₂ 相。研究人员在对第 2、3、11 次充电后级片进行 XRD 测试后, 证明了这种结构转变是稳定存在而非瞬态的。如图 2(c)所示, 这种双相结构实现了钠钾离子的均匀分布(路线 A), 避免了钾离子的嵌入使得材料某一部分膨胀(路线 B), 增加了电池循环稳定性, Na⁺的重排还缩短了 K⁺在材料中的扩散路径。然而, Hwang 等认为层间过多的 Na⁺限制了 K⁺的进入, 并且复杂的相演变使得结构不够稳定, 限制了长循环性能[43]。对此, 该团队通过固相法合成了 O3-NaCrO₂, 如图 2(d)所示, 通过组装钾离子电池在 1.5~3.8 V 的电压范围下循环 300 次后,

得到 P3-K_{0.69}CrO₂ 正极材料, 并将其运用到新的钾离子电池中。研究人员认为, 当充电超过 3.8 V 时, 会造成材料结构的不可逆变化。在连续的充电过程中, 结构中残留的钠离子也会逐渐脱嵌, 但由于 K⁺ 更大的离子半径和 Na⁺ 相对较低的溶剂化能, 转变过程相对困难, 直至 300 圈后, 得到 P3-K_{0.69}CrO₂ 纯相材料。

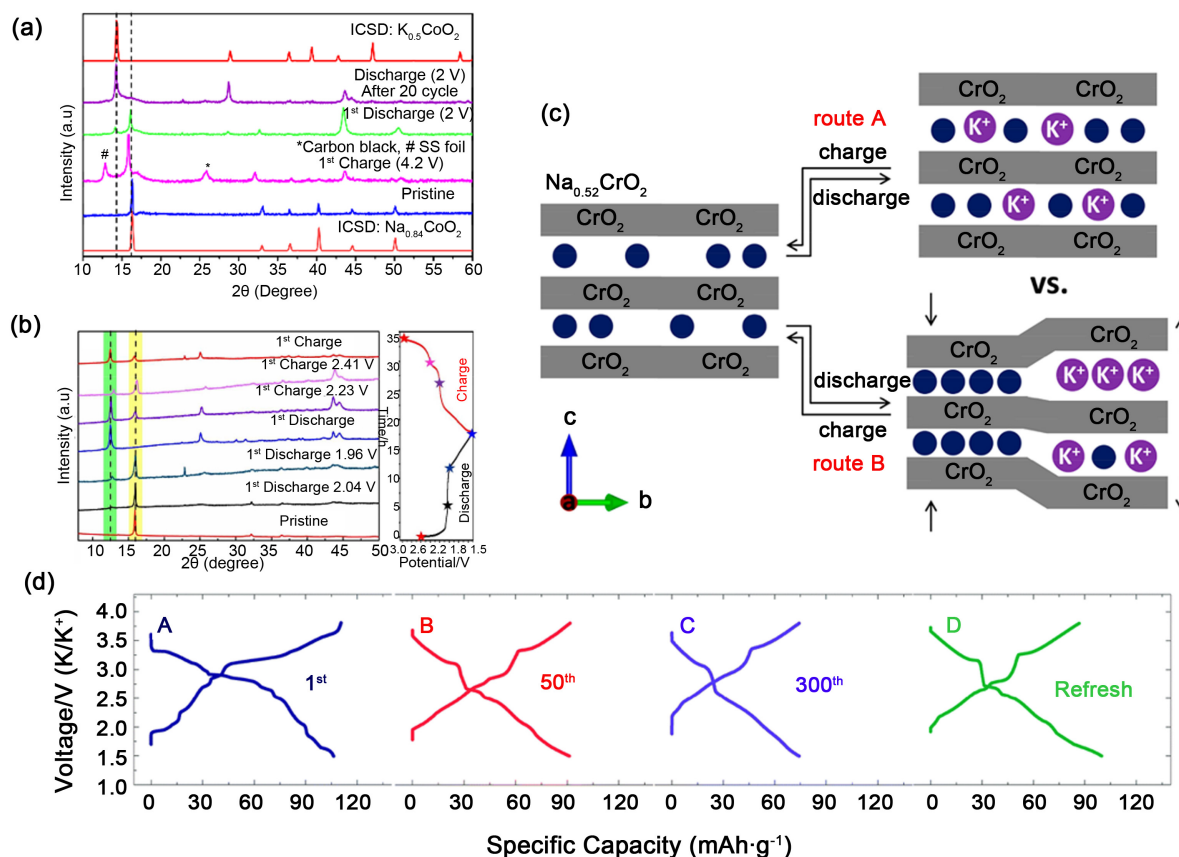


Figure 2. (a) Ex-situ XRD measurements of pristine, charged and discharged electrodes of Na_{0.84}CoO₂ [41]; (b) Ex situ XRD patterns at charge/discharge states of the pristine Na₂Mn₃O₇ [45]; (c) Schematic diagram depicting two possible routes for reversible K⁺-insertion/deinsertion in P'3-type Na_{0.52}CrO₂ [44]; (d) Corresponding charge–discharge voltage curves of O3-NaCrO₂ at the 1st, 50th, 300th cycle and the refreshed cell at 0.1 C rate (10 mA·g⁻¹) [43]

图 2. (a) Na_{0.84}CoO₂ 原始、充电和放电电极的非原位 XRD 测试[41]; (b) 原始 Na₂Mn₃O₇ 在充电/放电状态下的非原位 XRD 图谱[45]; (c) 描述 P'3 型 Na_{0.52}CrO₂ 中可逆 K⁺ 嵌入/脱嵌的两种可能途径的示意图; (d) O3-NaCrO₂ 在 0.1 C (10 mA·g⁻¹) 的速率下第 1 次、第 50 次、第 300 次循环和新组装电池的相应充放电电压曲线[43]

随后, 钠的 Cr 基层状氧化物也在被持续研究, 不同碱金属嵌入脱出时所占据的不同位点往往会影响材料的离子迁移速率。Zhang 等通过固相法制备了 Na_{0.9}Cr_{0.9}Ru_{0.1}O₂ 材料并作为正极组装了钾离子半电池, 在 1.5 - 3.8 V 的电压范围下进行恒电流充放电测试[46]。材料在第一次充电时脱钠, 后续循环过程被视为钾的嵌入/脱出, 但实际上钾离子仍以较慢的速率取代层间残留的钠离子。通过恒电流间歇滴定技术发现, K⁺ 的扩散系数可以与 Na⁺ 的扩散系数接近甚至超过, 对于这种反常, 研究人员提出了两个方面的因素, 一方面是当完全放电时, 大半径的 K⁺ 嵌入材料并使层间距增大, 此时材料会经历由 P'3 相(无 K 相)到 P3 (富 K 相)和 O3 (无 K 相)双相的转变。另一方面, Na⁺ 脱嵌时会产生 O3 到 P'3 的相变, 这代表着 Na⁺ 的扩散路径需要通过四面体间隙位点(八面体位点 - 四面体间隙位点 - 八面体位点), 这需要克服更高的能垒, 而钾离子的嵌入仅需通过棱柱位之间的直接扩散。该材料组装的电池在 0.1C 时具有 100.6 mA·h·g⁻¹ 的高放电比容量, 在 0.5C 下循环 300 次后仍具有 80.1% 的容量保持率。Nathan 等通过固相法合成了 P2-Na_{0.7}[Cr_{0.85}Sb_{0.15}]O₂,

组装钾离子半电池循环 50 圈后离子交换完成, 得到 $\text{P2-K}_{0.62}\text{Na}_{0.08}[\text{Cr}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}]\text{O}_2$ (IE-KCSO) 材料[51]。同时, 作为对比, 通过固相法合成了结构和组成几乎一致的 $\text{P2-K}_{0.7}[\text{Cr}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}]\text{O}_2$ (KCSO) 材料。IE-KCSO 较 KCSO 具有更高的容量和更好的倍率性能, 在 0.5C 的电流密度下具有 $72\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的初始放电比容量, 循环一百圈后保持率为 96%。在电化学交流阻抗测试中, IE-KCSO 中较 KCSO 更高的 R_{CT} 表明 IE-KCSO 的优异速率特性并非源于电荷转移反应的较低活化势垒, 而在恒电流间歇滴定测试中 IE-KCSO 拥有较 KCSO 更高的 K^+ 扩散速率, 这或许是 Na^+ 的再分布引起的。IE-KCSO 的循环稳定性可能来自于充放电期间其较小的尺寸变化。 $\text{K}_{0.69}\text{CrO}_2$ 较 NaCrO_2 拥有优异的结构稳定性, 在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下 1000 次循环后仍有 65% 的容量保持率, 同时也很好的保持了原始的晶体结构。此外, K^+ 在 $\text{K}_{0.69}\text{CrO}_2$ 中拥有低活化能垒, 这使得 $\text{K}_{0.69}\text{CrO}_2$ 拥有高比容量。

锰基材料由于其无毒、廉价等优势, 是层状过渡金属氧化物研究的热门材料之一。然而, 由于直接合成的 $\text{P2-K}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 材料杂质太多, 难以通过传统固相法直接合成, 因此 Nathan 等通过固相法制备了 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 材料[47]。组装的钾离子半电池在 $1.8 - 4.1\text{ V}$ 的电压范围内循环 50 圈后, 充放电曲线没有了明显的变化, 代表离子交换过程的完成, 交换后的 KNMO 可以继续作为钾离子电池正极材料参与循环。值得注意的是, 离子交换时上截止电压需要限制在材料 P2 相进行, 以避免 P2-O2 的相变所带来的大体积变化及较差的电化学性能。对比材料在钠离子电解液和在钾离子电解液的 CV 曲线, KNMO 的氧化还原对明显多于 NNMO, 这表明 K^+ 的传输较 Na^+ 更需要空位有序。通过对离子交换不同循环圈数后的材料进行非原位 XRD 发现, 随着循环次数增加, 16.34° 的富钠相逐渐减弱, 同时, 15.10° 的峰出现, 这是 Na^+/K^+ 的混合相。 14.27° 的峰在第 4 个循环后出现, 为富钾相。30 个循环后, 交换基本完成。随后, 对材料在 $1.5\sim 4.8\text{ V}$ 的电压范围内进行了高电压研究, 通过非原位 XRD 可以发现, 当充电至 4.6 V 时, 20.10° 出现了代表 O2 相的峰。同时, 循环过程中高电压平台缩短, 表明了 O2 相带来的不利影响。因此, 将材料范围限制在 $1.5\sim 4.5\text{ V}$ 后, 材料在 0.5 C 的电流密度下具有 $82\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量, 循环一百圈后仍 $78.6\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 保持率达 96%。同时, 材料具有极佳的倍率性能。Jo 等人通过喷雾热解法合成了 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 材料, 组装钾离子电池经过 10 个循环后, 得到 $\text{P2-K}_{0.75}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 材料[48]。如图 3(a) 所示, 充电脱钠时材料保持了原始的层状结构, 放电时生成了钾化 P2 相, 并向 P'2 相转变。10 个循环后, 材料完全脱钠, 同时, 循环的玻璃纤维隔膜中能检测到钠。基于第一性原理, 如图 3(b) 所示, 预测当结构中的 K 含量接近 ≈ 0 或 $\approx 1\text{ mol}$ 时, c 轴参数大大降低, 而降低基于棱柱(如 P2 或 P3)层状结构的 c 轴参数会导致氧滑动和基于八面体(如 O2、O3 和 OP4)层状结构的相变。

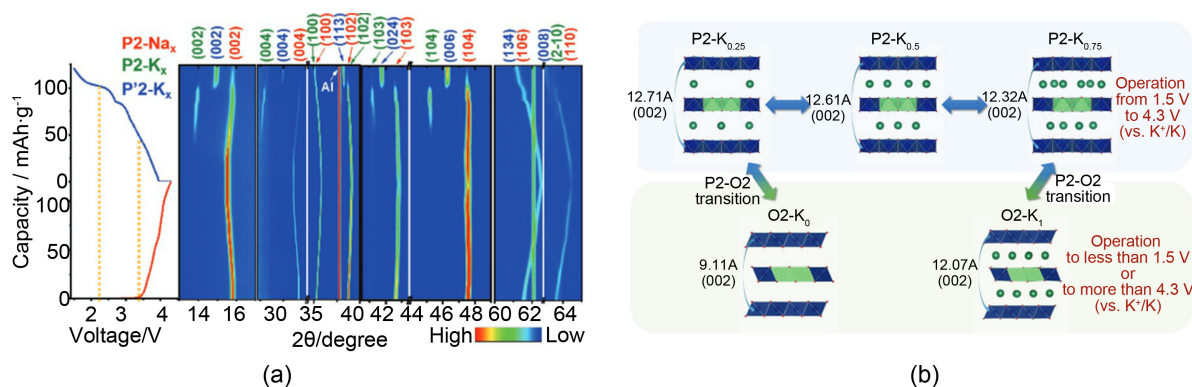


Figure 3. (a) Operando SXRD results for $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ cell during the first cycle and the corresponding variation in lattice parameters and (b) predicted structural change of $\text{P2/O2-K}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ as a function of K content [48]

图 3. (a) $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 电池在第一个循环期间的操作 SXRD 结果以及晶格参数的相应变化和 (b) 作为 K 含量函数的 $\text{P2/O2-K}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 的预测结构变化[48]

Choi 等认为直接使用离子交换, Na 金属和 K 金属会产生易燃的液态 Na-K 合金。因此, 研究人员通过喷雾热解合成了 P'2-Na_{0.67}[Ni_{0.05}Mn_{0.95}]O₂ [42]。合成的材料组成钠半电池在 1.5~4.3 V 的电压范围内循环 9 圈建立 Na⁺扩散路径, 而后第 10 次充电, 材料转变为 OP4-Na_{0.12}[Ni_{0.05}Mn_{0.95}]O₂。将转变后的材料组装到钾半电池钾化, 得到 K_{0.85}Na_{0.12}[Ni_{0.05}Mn_{0.95}]O₂ 材料。不同于报道的 P'2-Na_{2/3}MnO₂ 在高于 4.0 V (相对于 Na⁺/Na) 的充电过程中, P'2 相几乎消失同时形成新的 OP4 相, 由原位 XRD 可以得知, 属于 P'2 相的代表性峰(002), (114)和(118)在充放电过程中始终保留, 没有转变为 OP4 相, 并且在完成充放电后, 峰的偏移回归原位, 没有向 P''2 相转变, 而 P''2 相的形成与 Jahn-Teller 畸变有关。通过第一性原理计算, P'2 相较 OP4 相更稳定, 在离子嵌入/脱嵌时不会发生大的体积变化。

2.3. 其他氧化物

除钠离子的层状金属氧化物通过离子交换被用于钾离子电池以外, 含锂离子的层状金属氧化物也有用于钾离子电池的例子, 但这些材料的性能普遍不如钠离子层状氧化物具有优势。Bhithia 等采用共沉淀法合成了尖晶石型 LiMnO₂ 和 LiMn_{0.75}Ni_{0.25}O₂, 材料在锂半电池中充电脱锂后, 组装钾半电池, 第一个循环时转变为层状相的 K_{0.42}MnO₂ 和 K_{0.5}Mn_{0.75}Ni_{0.25}O₂(KMNO) [49]。图 4(a)展示了 KMNO 的非原位 XRD 图, 在 50 次循环后, 峰形由于多次膨胀收缩而表现出无序, 但主要峰位置没有改变, 证明了其未产生相变。Sohn 等通过离子交换法将商用 NCM622(LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂) 材料转变为用于钾离子电池正极的 Li_{0.27}K_{0.72}Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂(LKNCM)材料[50]。NCM622 材料在锂半电池中充电脱锂, 随后在钾半电池中放电至 2 V 进行嵌钾。脱锂时材料由致密微球结构产生裂纹, 嵌钾后转变为纳米多孔结构。NCM622 中约 72% 的 Li⁺离子在层状框架中被 K⁺离子取代。通过原位 XRD 可以发现, 在嵌钾时材料的(003)和(006)峰的强度显著降低并向小角度略微偏移, 这也证实了钾离子的嵌入。由于电解质的氧化分解和初级颗粒的结构降解, 材料会发生不可逆反应, 这也使得材料的容量保持率不高。

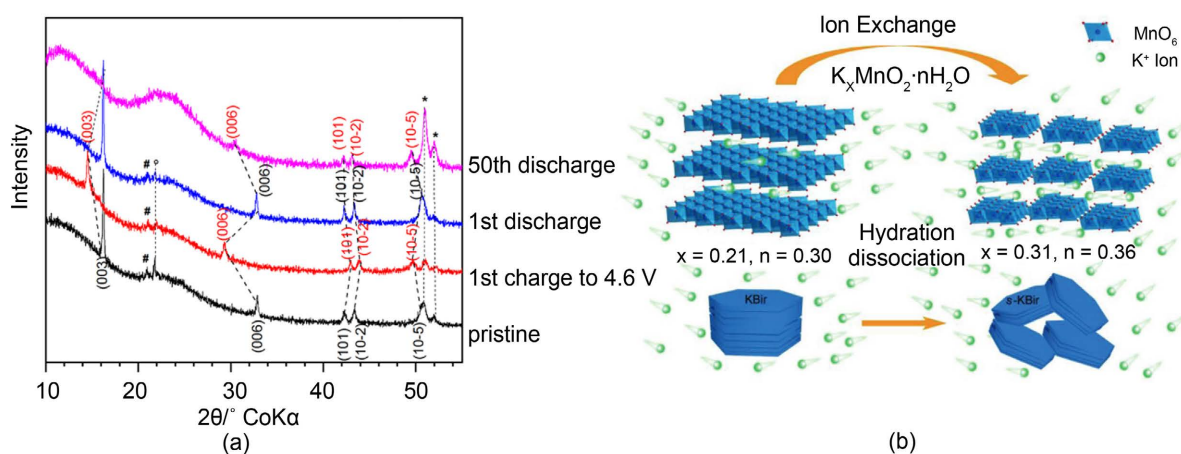


Figure 4. (a) Ex-situ XRD patterns of electroformed KMNO electrode [49]. (b) Schematic illustration on the ion exchange process of K-Birnessite samples [52]

图 4. (a) 电化学转换的 KMNO 电极的非原位 XRD 图[49]。(b) 钾水铝石样品的离子交换过程示意图[52]

在结构稳定的情况下, 增加钾离子电池层状金属氧化物层间的钾离子含量, 具有提高电化学性能的可行性。因此, Gao 等人在合成钾的水钠锰矿(KBir)之后, 通过 KOH 进行钾离子之间的离子交换, 增加的材料中的钾含量[52]。具体操作方式如图 4(b)所示, 是将制得样品在 130°C 加热下用 1M KOH 溶液回流 5 小时, 并表示为 s-KBir。KBir 和 s-KBir 样品中的 K/Mn 比分别约为 0.21 和 0.31, 证明了过量的 K⁺

通过离子交换掺入到原始样品中。此外，研究人员还发现离子交换还有利于细化晶粒尺寸以缩短 K^+ 离子扩散时间并促进更快的动力学，提高所制得电池的容量。

3. 结论与展望

综上所述，离子交换法通过交换层间过渡金属氧化物的层间碱金属，可以制得普通合成方法难以得到的材料。残留的非钾碱金属在层间可以通过再分布，缩短钾离子扩散路径，提高钾离子扩散速率。与直接合成的材料相比，文章所展示的运用离子交换制得的材料具有更优异的电化学性能。同时，钠氧化物材料在钾离子电池中由于钾离子的扩散，较其在钠离子电池电化学充放电过程中具有更稳定的结构。以上材料证明了离子交换法的优异性。然而，目前的离子交换研究旨在研究材料的转变过程和转换后循环时的相变，关于离子交换对大部分材料所普遍适用的机理解释还未得到提出，这导致除合成指定材料外，在其他材料上无法针对性地运用离子交换法调控性能。除此之外，除层间碱金属外，合成层间含其他离子的材料，进行离子交换，或许能起到支撑结构以及其他不一样的作用。

致 谢

感谢横向项目低温钠离子电池正负极材料及电池生产工艺的研发(2023410707000503)的支持。

参考文献

- [1] Yoshino, A. (2012) The Birth of the Lithium-Ion Battery. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 5798-5800. <https://doi.org/10.1002/anie.201105006>
- [2] Nishi, Y. (2001) Lithium Ion Secondary Batteries; Past 10 Years and the Future. *Journal of Power Sources*, **100**, 101-106. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00887-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00887-4)
- [3] Armand, M., Axmann, P., Bresser, D., *et al.* (2020) Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art and Anticipated Developments. *Journal of Power Sources*, **479**, Article 228708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708>
- [4] Chua, R., Cai, Y., Kou, Z.K., *et al.* (2019) 1.3V Superwide Potential Window Sponsored by Na-Mn-O Plates as Cathodes towards Aqueous Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **370**, 742-748. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.251>
- [5] Guduru, R. and Icaza, J. (2016) A Brief Review on Multivalent Intercalation Batteries with Aqueous Electrolytes. *Nanomaterials*, **6**, Article 41. <https://doi.org/10.3390/nano6030041>
- [6] Sonoc, A. and Jeswiet, J. (2014) A Review of Lithium Supply and Demand and a Preliminary Investigation of a Room Temperature Method to Recycle Lithium Ion Batteries to Recover Lithium and Other Materials. *Procedia CIRP*, **15**, 289-293. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2014.06.006>
- [7] Liu, T., Cheng, X., Yu, H., *et al.* (2019) An Overview and Future Perspectives of Aqueous Rechargeable Polyvalent Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, **18**, 68-91. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.09.027>
- [8] Xing, Z., Wang, S., Yu, A., *et al.* (2018) Aqueous Intercalation-Type Electrode Materials for Grid-Level Energy Storage: Beyond the Limits of Lithium and Sodium. *Nano Energy*, **50**, 229-244. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.049>
- [9] Cai, Y., Kumar, S., Chua, R., *et al.* (2020) Bronze-Type Vanadium Dioxide Holey Nanobelts as High Performing Cathode Material for Aqueous Aluminium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 12716-12722. <https://doi.org/10.1039/D0TA03986A>
- [10] Zhao, J., Ren, H., Liang, Q., *et al.* (2019) High-Performance Flexible Quasi-Solid-State Zinc-Ion Batteries with Layer-Expanded Vanadium Oxide Cathode and Zinc/Stainless Steel Mesh Composite Anode. *Nano Energy*, **62**, 94-102. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.010>
- [11] Ren, H., Zhao, J., Yang, L., *et al.* (2019) Inverse Opal Manganese Dioxide Constructed by Few-Layered Ultrathin Nanosheets as High-Performance Cathodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Nano Research*, **12**, 1347-1353. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2303-1>
- [12] Yuan, D., Manalastas, W., Zhang, L., *et al.* (2019) Lignin@Nafion Membranes Forming Zn Solid-Electrolyte Interfaces Enhance the Cycle Life for Rechargeable Zinc-Ion Batteries. *ChemSusChem*, **12**, 4889-4900. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901409>

- [13] Kumar, S., Verma, V., Chua, R., *et al.* (2020) Multiscalar Investigation of FeVO₄ Conversion Cathode for a Low Concentration Zn(CF₃SO₃)₂ Rechargeable Zn-Ion Aqueous Battery. *Batteries & Supercaps*, **3**, 619-630. <https://doi.org/10.1002/batt.202000018>
- [14] Canepa, P., Sai Gautam, G., Hannah, D.C., *et al.* (2017) Odyssey of Multivalent Cathode Materials: Open Questions and Future Challenges. *Chemical Reviews*, **117**, 4287-4341. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00614>
- [15] Demir-Cakan, R., Palacin, M.R. and Croguennec, L. (2019) Rechargeable Aqueous Electrolyte Batteries: From Univalent to Multivalent Cation Chemistry. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 20519-20539. <https://doi.org/10.1039/C9TA04735B>
- [16] Helbig, C., Bradshaw, A.M., Wietschel, L., *et al.* (2018) Supply Risks Associated with Lithium-Ion Battery Materials. *Journal of Cleaner Production*, **172**, 274-286. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.122>
- [17] Boyd, S. and Augustyn, V. (2018) Transition Metal Oxides for Aqueous Sodium-Ion Electrochemical Energy Storage. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **5**, 999-1015. <https://doi.org/10.1039/C8QI00148K>
- [18] Hosaka, T., Shimamura, T., Kubota, K., *et al.* (2019) Polyanionic Compounds for Potassium-Ion Batteries. *The Chemical Record*, **19**, 735-745. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800143>
- [19] Kubota, K., Dahbi, M., Hosaka, T., *et al.* (2018) Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion”. *The Chemical Record*, **18**, 459-479. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700057>
- [20] Duan, L., Xu, J., Xu, Y., *et al.* (2023) Cocoon-Shaped P3-Type K_{0.5}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₂ as an Advanced Cathode Material for Potassium-Ion Batteries. *Journal of Energy Chemistry*, **76**, 332-338. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.10.006>
- [21] Duan, L., Shao, C., Liao, J., *et al.* (2024) A P2/P3 Biphasic Layered Oxide Composite as a High-Energy and Long-Cycle-Life Cathode for Potassium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie-International Edition*, **63**, e202400868. <https://doi.org/10.1002/anie.202400868>
- [22] Yang, S., Min, X., Yang, B., *et al.* (2024) Co-Doped P3 Type K_{0.5}Mn_{1-x}Co_xO₂ (x ≤ 0.5) Cathodes for Long Cycle Life Potassium Ion Battery. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **188**, Article 111924. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2024.111924>
- [23] Zhao, Z., Sun, Y., Pan, Y., *et al.* (2023) A New Mn-Based Layered Cathode with Enlarged Interlayer Spacing for Potassium Ion Batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, **652**, 231-239. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.08.055>
- [24] Duan, L., Tang, H., Xu, X., *et al.* (2023) MnFe Prussian Blue Analogue-Derived P3-K_{0.5}Mn_{0.67}Fe_{0.33}O_{1.95}N_{0.05} Cathode Material for High-Performance Potassium-Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, **62**, Article 102950. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.102950>
- [25] Zhang, H., Gao, Y., Peng, J., *et al.* (2023) Prussian Blue Analogues with Optimized Crystal Plane Orientation and Low Crystal Defects toward 450 Wh kg⁻¹ Alkali-Ion Batteries. *Angewandte Chemie-International Edition*, **62**, e202303953. <https://doi.org/10.1002/anie.202303953>
- [26] Zhou, Q., Liu, H., Dou, S., *et al.* (2024) Defect-Free Prussian Blue Analogue as Zero-Strain Cathode Material for High-Energy-Density Potassium-Ion Batteries. *ACS Nano Journal*, **18**, 7287-7297. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c00251>
- [27] Hu, Y., Tang, W., Yu, Q., *et al.* (2020) Novel Insoluble Organic Cathodes for Advanced Organic K-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article 2000675. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000675>
- [28] Mathew, V., Kim, S., Kang, J., *et al.* (2014) Amorphous Iron Phosphate: Potential Host for Various Charge Carrier Ions. *NPG Asia Materials*, **6**, e138. <https://doi.org/10.1038/am.2014.98>
- [29] Obrezkov, F.A., Ramezankhani, V., Zhidkov, I., *et al.* (2019) High-Energy and High-Power-Density Potassium Ion Batteries Using Dihydrophenazine-Based Polymer as Active Cathode Material. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **10**, 5440-5445. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b02039>
- [30] Han, J., Li, G. N., Liu, F., *et al.* (2017) Investigation of K₃V₂(PO₄)₃/C Nanocomposites as High-Potential Cathode Materials for Potassium-Ion Batteries. *Chemical Communications*, **53**, 1805-1808. <https://doi.org/10.1039/C6CC10065A>
- [31] Zhang, W., Huang, W. and Zhang, Q. (2021) Organic Materials as Electrodes in Potassium-Ion Batteries. *Chemistry—A European Journal*, **27**, 6131-6144. <https://doi.org/10.1002/chem.202005259>
- [32] Zhao, Q., Lu, Y. and Chen, J. (2017) Advanced Organic Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article 1601792. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601792>
- [33] Kapaev, R.R. and Troshin, P.A. (2020) Organic-Based Active Electrode Materials for Potassium Batteries: Status and Perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 17296-17325. <https://doi.org/10.1039/D0TA04741D>
- [34] Zheng, Y., Xie, H., Li, J., *et al.* (2024) Insights into the Jahn-Teller Effect in Layered Oxide Cathode Materials for Potassium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **14**, Article 2400461. <https://doi.org/10.1002/aenm.202400461>

- [35] Wang, X., Xiao, Z., Han, K., *et al.* (2023) Advances in Fine Structure Optimizations of Layered Transition-Metal Oxide Cathodes for Potassium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article 2202861. <https://doi.org/10.1002/aenm.202202861>
- [36] Nathan, M., Yu, H., Kim, G., *et al.* (2022) Recent Advances in Layered Metal-Oxide Cathodes for Application in Potassium-Ion Batteries. *Advanced Science*, **9**, Article 2105882. <https://doi.org/10.1002/advs.202105882>
- [37] Oh, S.M., Myung, S.T., Hassoun, J., *et al.* (2012) Reversible NaFePO₄ Electrode for Sodium Secondary Batteries. *Electrochemistry Communications*, **22**, 149-152. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.06.014>
- [38] Jian, Z., Yu, H. and Zhou, H. (2013) Designing High-Capacity Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Electrochemistry Communications*, **34**, 215-218. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.06.017>
- [39] Kim, H., Kwon, D., Kim, J., *et al.* (2020) Na⁺ Redistribution by Electrochemical Na⁺/K⁺ Exchange in Layered Na_xNi₂SbO₆. *Chemistry of Materials*, **32**, 4312-4323. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01152>
- [40] Shirane, T., Kanno, R., Kawamoto, Y., *et al.* (1995) Reversible NaFePO₄ Electrode for Sodium Secondary Batteries. *Solid State Ionics*, **79**, 227-233. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00066-F](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00066-F)
- [41] Sada, K., Senthilkumar, B. and Barpanda, P. (2017) Electrochemical Potassium-Ion Intercalation in Na_xCoO₂: A Novel Cathode Material for Potassium-Ion Batteries. *Chemical Communications*, **53**, 8588-8591. <https://doi.org/10.1039/C7CC02791E>
- [42] Choi, J.U., Ji, P.Y., Jo, J.H., *et al.* (2020) An Optimized Approach toward High Energy Density Cathode Material for K-Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, **27**, 342-351. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.02.025>
- [43] Hwang, J.Y., Kim, J., Yu, T.Y., *et al.* (2018) Development of P3-K_{0.69}CrO₂ as an Ultra-High-Performance Cathode Material for K-Ion Batteries. *Energy & Environmental Science*, **11**, 2821-2827. <https://doi.org/10.1039/c8ee01365a>
- [44] Naveen, N., Park, W.B., Han, S.C., *et al.* (2018) Reversible K⁺ Insertion/Deinsertion and Concomitant Na⁺ Redistribution in P³-Na_{0.52}CrO₂ for High-Performance Potassium-Ion Battery Cathodes. *Chemistry of Materials*, **30**, 2049-2057. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05329>
- [45] Sada, K., Senthilkumar, B. and Barpanda, P. (2018) Potassium-Ion Intercalation Mechanism in Layered Na₂Mn₃O₇. *ACS Applied Energy Materials*, **1**, 5410-5416. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01016>
- [46] Zhang, H., Xi, K., Jiang, K., *et al.* (2019) Enhanced K-Ion Kinetics in a Layered Cathode for Potassium Ion Batteries. *Chemical Communications*, **55**, 7910-7913. <https://doi.org/10.1039/C9CC03156A>
- [47] Nathan, M.G.T., Naveen, N., Park, W.B., *et al.* (2019) Fast Chargeable P2-K_{0.23}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ for Potassium Ion Battery Cathodes. *Journal of Power Sources*, **438**, Article 226992. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226992>
- [48] Jo, J.H., Choi, J.U., Park, Y.J., *et al.* (2020) P2-K_{0.75}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ Cathode Material for High Power and Long Life Potassium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article No. 1903605. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903605>
- [49] Bhatia, A., Pereira-Ramos, J., Emery, N., *et al.* (2020) An Exploratory Investigation of Spinel LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ as Cathode Material for Potassium-Ion Battery. *ChemElectroChem*, **7**, 3420-3428. <https://doi.org/10.1002/celec.202000462>
- [50] Sohn, W., Chae, J.S., Lim, G.H., *et al.* (2022) Ion-Exchange-Assisted Li_{0.27}K_{0.72}Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ Cathode in Potassium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **898**, Article 162904. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162904>
- [51] Nathan, M.G.T., Park, W.B., Naveen, N., *et al.* (2020) A Comparison of As-Synthesized P2-K_{0.70}[Cr_{0.85}Sb_{0.15}]O₂ and Ion-Exchanged P2-K_{0.62}Na_{0.08}[Cr_{0.85}Sb_{0.15}]O₂ Demonstrates the Superiority of the Latter as a Potassium-Ion Battery Cathode. *Journal of the Electrochemical Society*, **167**, Article 100507. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9568>
- [52] Gao, A., Li, M., Guo, N., *et al.* (2019) K-Birnessite Electrode Obtained by Ion Exchange for Potassium-Ion Batteries: Insight into the Concerted Ionic Diffusion and K Storage Mechanism. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article 1802739. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802739>