
研究人员利用协同调控策略打造全天候长寿命钾离子电池

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/36026.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

研究人员利用协同调控策略打造全天候长寿命钾离子电池。当前社会面对大规模储能具有迫切需求，钾离子电池由于钾资源的丰富和低成本，正逐渐成为锂离子电池的潜在替代品，特别是在大规模储能领域展现出广阔的应用前景。但其核心部件——负极材料的开发，却因钾离子半径大、循环稳定性差、低温性能不佳等难题而步履维艰。

近日，南京师范大学周小四教授团队提出了双管齐下的协同调控策略，在 KTiOPO_4 中同时引入钾空位和进行氟取代，设计了具有协同调节的 K^+ 空位和 O/F 无序的Ti基聚阴离子材料：碳包覆的 $\text{K}_{0.75}\text{TiO}_{0.75}\text{PO}_4\text{F}_{0.25}$ (KTPF/C)。实际全电池测试证实，该材料在 -40 至 60°C 的宽温度范围内表现出优异的循环稳定性、增强的倍率性能和全气候适用性。

相关成果以 K^+ Vacancies and Fluorine Substitution Synergistically Regulate KTiOPO_4 Anode for All-Climate and Long-Life Potassium-Ion Batteries为题发表在德国《应用化学》（Angewandte Chemie International Edition）期刊上，论文通讯作者是周小四教授。

作为代表性Ti基材料， KTiOPO_4 (KTP) 具有刚性的三维框架，其宽敞的空腔可以容纳大尺寸钾离子，被认为是有潜力的钾离子电池负极候选者。但是在钾化过程中，从 K_1TiOPO_4 到 K_2TiOPO_4 的相变表明KTP中的原始K位点是无效的。导致所获得的容量与石墨 (270 mAh g^{-1}) 相比仍不够有竞争力。如何激活KTP中沉睡的容量，成为研究者们面临的关键科学问题。

针对这一问题，周小四教授团队通过溶剂热法和随后的烧结过程合成了氟取代和碳包覆的KTPF/C。在这项工作中， K^+ 空位和氟取代的协同作用不仅调节了工作电压，还导致某些区域的异常电压下降。 O^{2-} 被 F^- 替换导致形成 K^+ 空位以维持电荷平衡，成功激活了额外的钾存储位点，还降低了材料的分子量。制备的KTPF/C表现出高钾存储容量，约 204.7 mAh g^{-1} 。理论计算与实验结果表明，这两种调控手段产生了显著的协同效应。经过优化的KTPF/C负极材料展现出一系列令人瞩目的性能。 F^- 诱导的结构无序导致在钾化过程中体积膨胀降低至 7.3% ，从而实现了超过20000次的超长循环寿命。同时， K^+ 空位与碳包覆之间的协同作用显著增强了钾离子和电子的传输动力学，使材料在高达 5 A g^{-1} 的电流密度下仍能保持优异的倍率能力，达到 125.1 mAh g^{-1} 。全电池测试进一步证实了该材料的优异循环稳定性、增强的倍率性能和广泛的环境适应性。该设计不仅显著提升了电池的循环寿命，更实现了在严寒环境下稳定运行，为发展低成本、高性能的全气候钾离子电池开辟了新路径。

该项研究不仅成功开发出一种高性能钾离子电池负极材料，更重要的是提供了一种普适性的材料

设计思路：通过多种缺陷工程的协同作用，可以从电子、离子和结构多个层面同时优化材料性能。这种协同调控策略对于设计其他新型能源存储与转换材料具有重要的借鉴意义。

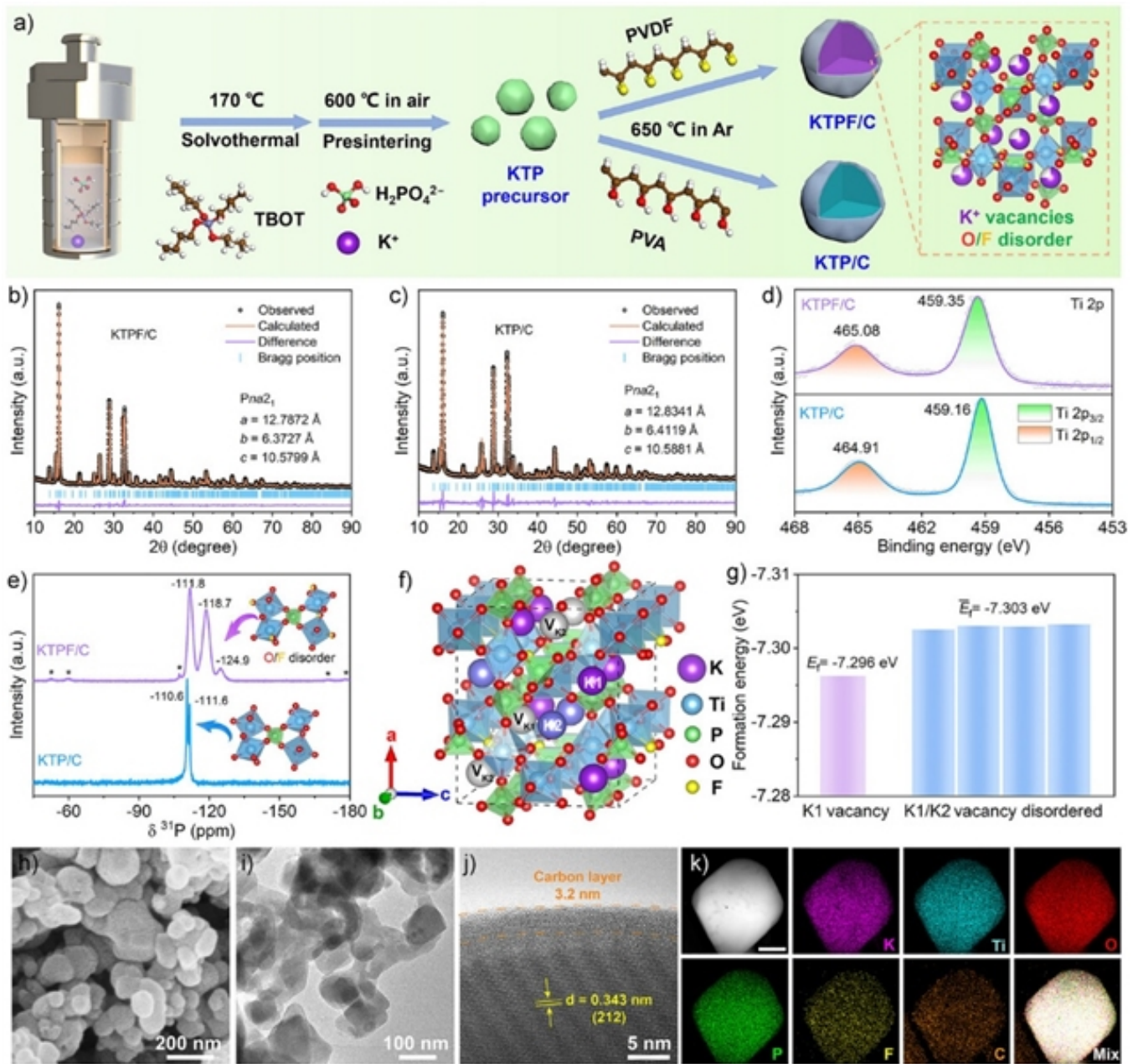


图1 KTPF/C和KTP/C的结构形貌表征。a) KTPF/C和KTP/C的合成示意图。b) KTPF/C和c) KTP/C的XRD图谱的Rietveld精修。d) Ti 2p XPS光谱和e) ³¹P 固态NMR光谱。f) 具有无序K₁/K₂空位分布的K_{0.75}TiO_{0.75}PO₄F_{0.25}结构模型和g) 计算的生成能。KTPF/C的h) SEM图像, i) TEM 图像, j) HRTEM 图像, 以及k)的元素映射图像 (标尺: 20 nm)。

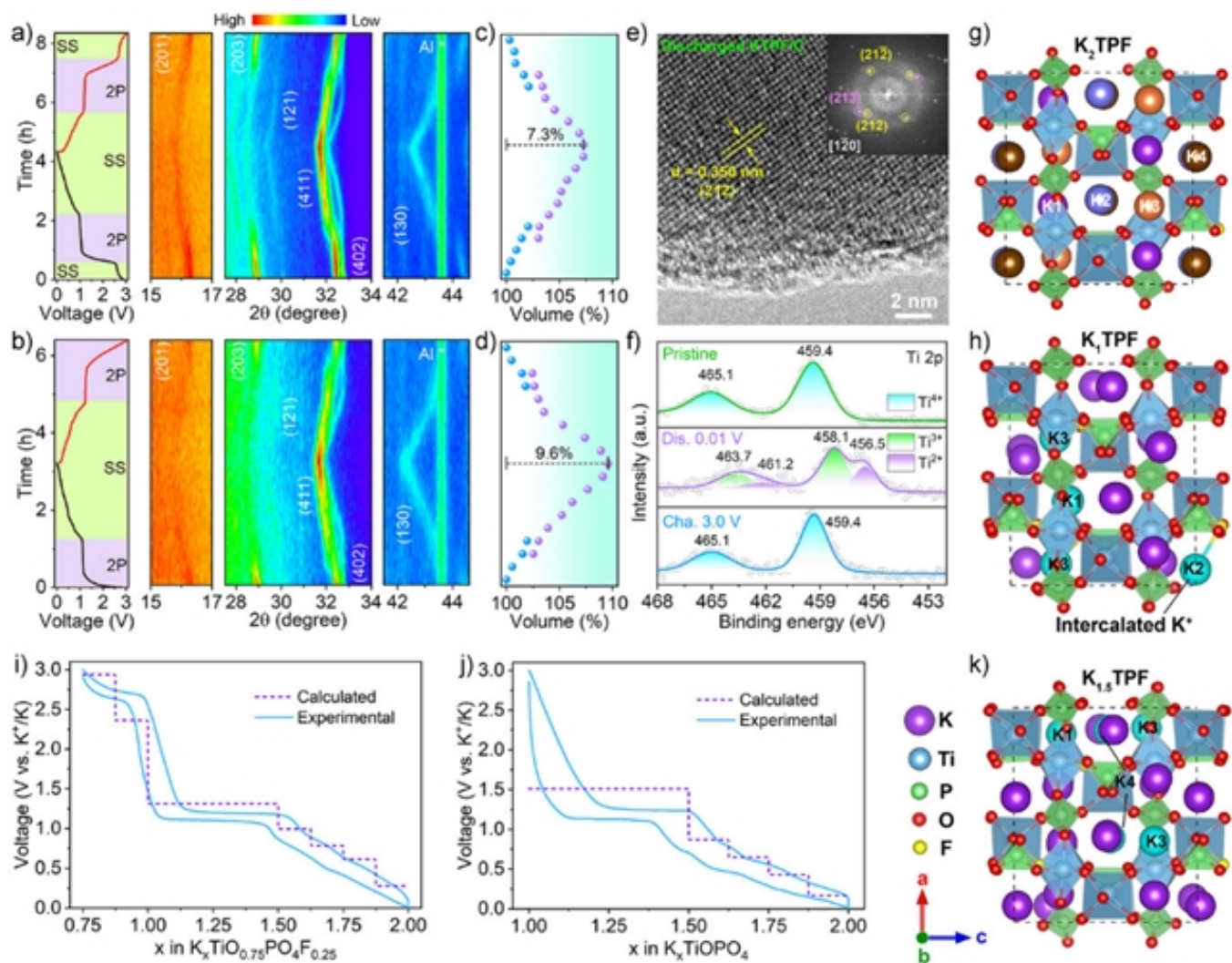


图2 KTPF/C和KTP/C的钾存储机制。a) KTPF/C和 b) KTP/C第二循环的电压曲线和相应的原位XRD二维轮廓图。c) KTPF/C和d) KTP/C基于原位XRD计算的电池体积变化。e) KTPF/C在完全放电状态下的HRTEM图像。f) KTPF/C在不同放电/充电状态下的Ti 2p XPS光谱。K_xTPF 在不同钾化状态下的模拟结构模型：g) K₂TPF，h) K₁TPF，和k) K_{1.5}TPF。计算电压曲线与实验获得的i) KTPF/C和j) KTP/C的放电/充电曲线比较。

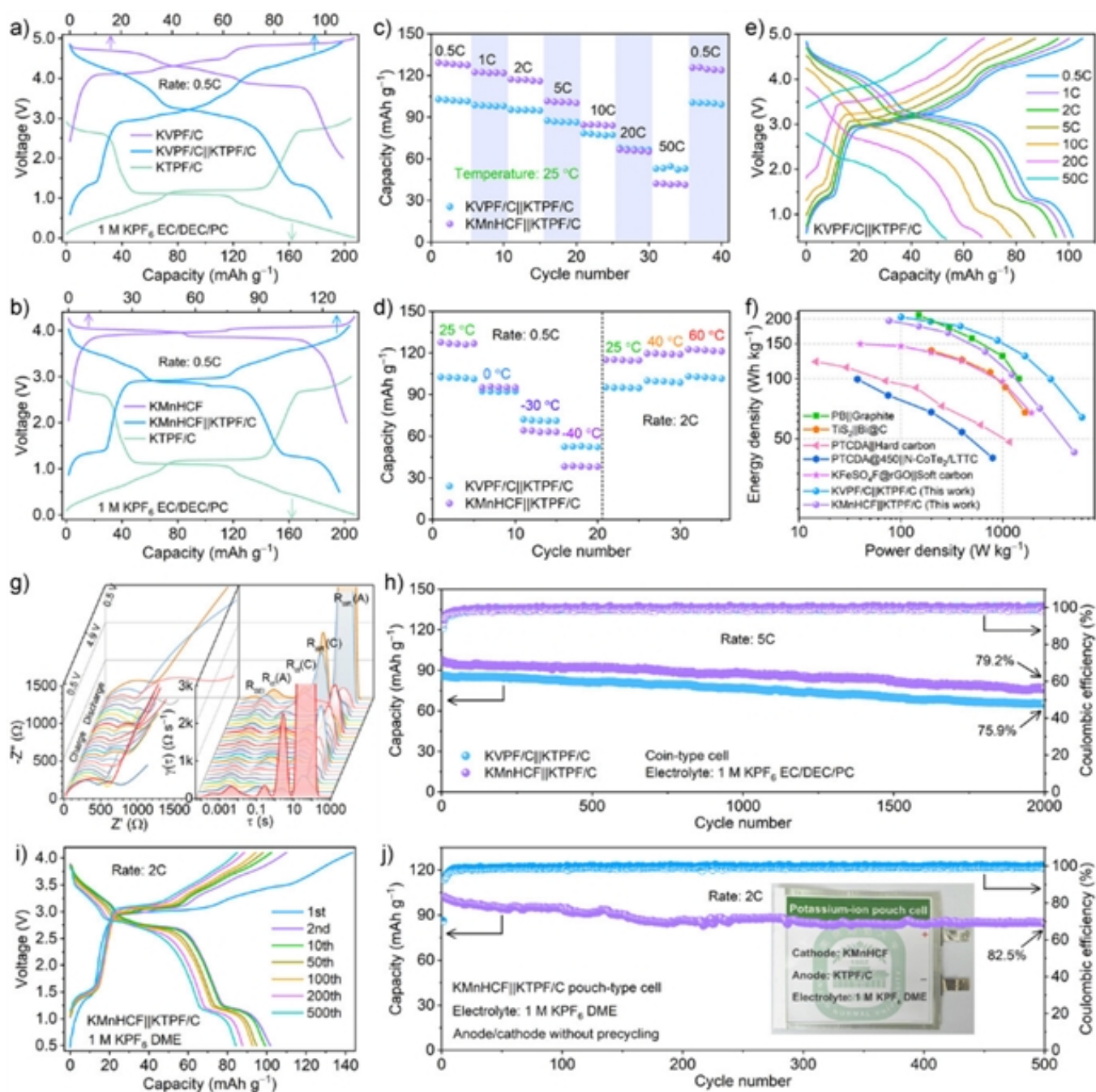


图3 全电池的电化学性能。a) KVPF/CKTPF/C和b) KMnHCFKTPF/C纽扣式全电池的典型充放电曲线。纽扣式全电池在c)不同倍率和d)不同温度下的比容量。e) KVPF/CKTPF/C纽扣式全电池在不同电流密度下的充放电曲线。f) 与不同钾离子全电池相比，KVPF/CKTPF/C和KMnHCFKTPF/C纽扣式全电池的Ragone图。g) KVPF/CKTPF/C纽扣式全电池的原位EIS谱和DRT分析。h) 5C下纽扣式全电池的循环稳定性比较。KMnHCFKTPF/C软包型全电池i) 在不同圈数的充放电曲线和j) 在2C下的循环性能。j) 的插图：KMnHCFKTPF/C软包电池照片。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202516467>

作者：周小四等 来源：《应用化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发