

DOI: 10.18721/JEST.26305

УДК 546.32

А.Г. Морачевский, А.А. Попович

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА НА ОСНОВЕ КАЛИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

В 2019 г. Нобелевская премия по химии присуждена «За разработку литий-ионных батарей». Лауреатами премии стали John Goodenough (США), Stanley Wittengham (США), Akira Yoshino (Япония) за исследования, выполненные 35-45 лет тому назад, в 1975-1985 гг. Их работы в области обратимой интеркаляции ионов лития в слоистые структуры послужили основой для создания литий-ионных аккумуляторов, производство которых началось в 1991 г. В последующие почти тридцать лет во многих сотнях работ предлагали различные новые анодные и катодные материалы, электролиты для этого класса перезаряжаемых источников тока. В XXI веке, исходя из тех же принципов, начались широкомасштабные исследования натрий-ионных аккумуляторов. Приблизительно с 2012 г. стал проявляться устойчивый интерес к магни-ионным аккумуляторам. В 2015 г. появился ряд исследований калий-ионных аккумуляторов, число работ, им посвященных, начало стремительно расти (Китай, США, Австралия, Республика Корея и др.). Параллельно во втором десятилетии XXI века начали активно изучаться для комнатной температуры перезаряжаемые батареи, построенные по другому принципу: их основу составляли системы щелочной металл-халькоген или щелочной металл-кислород. В данном небольшом обзоре мы предприняли попытку кратко рассказать об исследованиях перезаряжаемых источников тока с участием калия, активно проводившихся в самые последние годы (2017-2019). Ввиду огромного числа экспериментальных исследований приходится, в основном, базироваться на обзорных работах этих лет.

Ключевые слова: перезаряжаемые источники тока, калий и его соединения, калий-ионные аккумуляторы, система калий-сера, система калий-кислород.

Ссылка при цитировании:

Морачевский А.Г., Попович А.А. Перезаряжаемые источники тока на основе калия и его соединений // *Материаловедение. Энергетика.* 2020. Т. 26, № 3. С. 70–79. DOI: 10.18721/JEST.26305

Эта статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

A.G. Morachevskiy, A.A. Popovich

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

RECHARGEABLE CURRENT SOURCES BASED ON POTASSIUM AND ITS COMPOUNDS

In 2019, the Nobel Prize in Chemistry was awarded for “the development of lithium-ion batteries”. John Goodenough (USA), Stanley Wittengham (USA) and Akira Yoshino (Japan) became the laureates of the prize for the research carried out 35-45 years ago, in 1975-1985. Their work in the field of reversible intercalation of lithium ions into layered structures served as the basis for the creation of lithium-ion batteries, the production of which began in 1991. In the next almost thirty years, in many hundreds of works, there were various new anode and cathode materials, electrolytes proposed for this class of rechargeable sources. In the 21st century, based

on the same principles, large-scale studies of sodium-ion batteries began. Since about 2012, there has been a steady interest in magnesium-ion batteries. In 2015, a number of studies of potassium-ion batteries appeared, the number of works devoted to them began to grow rapidly (China, USA, Australia, Republic of Korea, etc.). At the same time, in the second decade of the 21st century, rechargeable batteries for room temperature, built according to a different principle, became the focus of active studies: they were based on the alkali metal-chalcogen or alkali metal-oxygen systems. In this small review, we attempted to briefly describe the studies of rechargeable power sources involving potassium actively carried out in the most recent years (2017-2019). In view of the large number of experimental studies, the research was mainly based on the review papers of these years.

Keywords: rechargeable current sources, potassium and its compounds, potassium-ion batteries, potassium-sulfur system, potassium-oxygen system.

Citation:

A.G. Morachevskiy, A.A. Popovich, Rechargeable current sources based on potassium and its compounds, *Materials Science. Power Engineering*, 26 (03) (2020) 70–79, DOI: 10.18721/JEST.26305

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) впервые появились на рынке в 1991 г., их производство быстро росло, сами аккумуляторы совершенствовались, цены на них снижались. Если в 2010 г. в мире было выпущено ЛИА с общим энергозапасом 22 млрд. ватт-часов, то в 2015 г. энергозапас составлял уже 53 млрд. ватт-часов и в последующие годы продолжался столь же быстрый рост. История развития ЛИА, их перспективы в будущем рассмотрены в обзоре [1] (331 ссылка на оригинальные работы). Требования к аккумуляторам разнообразны и постоянно растут. Если потребности портативной электронной аппаратуры пока удовлетворяются ЛИА, то для развивающихся различных индивидуальных транспортных средств (электросамокаты, моноколеса), для электромобилей, пассажирских дронов требуются легкие, компактные аккумуляторы с высокой плотностью энергии, не содержащие дорогостоящего лития, дефицит которого может стать ощутимым уже в ближайшие десятилетия. Особые требования предъявляются к стационарным аккумуляторам – накопителям энергии [2].

Все это привело в XXI веке к изучению широкого круга электрохимических систем, пригодных для создания эффективных перезаряжаемых химических источников тока (ХИТ). В начале века ведущее положение продолжали занимать исследования ХИТ с участием лития [1], но во втором десятилетии появились работы, посвященные натрий-ионным, магний-ионным, алюминий-ионным, калий-ионным аккумуляторам (КИА) [3–6], изучались системы щелочной металл – халькоген, щелочной металл – кислород.

Калий входит в число восьми наиболее распространенных элементов в земной коре (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg), его природные ресурсы огромны.

Первое исследование КИА было выполнено еще в 2004 г. [6], но тогда это направление не получило дальнейшего развития. Широкомасштабные работы начали публиковаться с 2015 г., причем их развитие протекало столь интенсивно, что уже в 2017–2020 гг. по калиевой тематике появились сотни экспериментальных исследований, обобщающие работы, крупные обзоры. Наша задача – краткая информация об этом огромном потоке исследований.

В одном из первых обзоров [7] (152 ссылки), представленном в 2017 г. авторами из Австралии, подробно обсуждаются электродные материалы для КИА, пригодные для комнатной температуры. В качестве основных материалов для отрицательного электрода (анода) рассматриваются графит, графен, другие углеродные материалы, металлы (олово, сурьма), слоистое оксидное соединение $K_2Ti_8O_{17}$. На основании экспериментальных данных и расчетов авторы [7] приводят

следующие приблизительные значения удельной обратимой емкости ($\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) для анодных материалов: графит – 200, графен – 300, олово – 150, сурьма – 250, титанат – 110. В качестве материалов для положительного электрода (анода) в обзоре обсуждаются слоистые материалы: K_xMnO_2 , K_2CoO_2 , цианидные, фосфатные, органические соединения. Их удельные емкости лежат в пределах от 60 до 150 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. В обзоре приведены также краткие сведения о батареях на основе систем калий – сера и калий – кислород (воздух).

В совместной работе авторов из США и Испании [8] (109 ссылок) также отмечается прогресс в исследованиях КИА, достигнутый в 2015–2017 гг. При этом обращается внимание, что по данным компании *International Energy Outlook 2016*, мировой рост потребления энергии за период с 2012 по 2040 гг. составит 48 %. В связи с ростом энергопотребления возрастает роль стационарных систем хранения энергии (*stationary energy storage systems, ESS*). Для такого рода крупных стационарных установок важную роль играет стоимость материалов, потребных для их сооружения и эксплуатации.

В качестве анодных материалов в обзоре [8] рассматриваются графит, другие углеродные материалы, сплавы и соединения калия с различными элементами (Sn, Sb, P), интеркаляционные соединения ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, KMoS_2), органические соединения, оксиды (Co_3O_4 , Fe_2O_3). В ряде исследований анодным материалом служил графен.

Катодные материалы менее разнообразны. Преимущественно обсуждаются гексацианометаллаты и оксиды переходных металлов, имеющие слоистую структуру. Заключительная часть обзора посвящена перспективам развития КИА.

В небольшом, но содержательном обзоре [9] (156 ссылок), авторы – из Великобритании и США, наряду с КИА, кратко упоминаются исследования батарей на основе систем калий – сера и калий – кислород (воздух). Перезаряжаемые калиевые батареи классифицируются следующим образом: а) калий-ионные аккумуляторы, б) аккумуляторы с участием металлического калия – калий – сера и калий – кислород (воздух). Можно отметить, что к последней группе в дальнейшем присоединились аккумуляторы на основе системы калий – селен [10].

В зависимости от природы электролита калий-ионные аккумуляторы подразделяются на КИА с неводным и КИА с водным электролитами. Соответственно используются различные катодные материалы [9].

По тематике, относящейся к КИА, в 2017 г. опубликованы еще две обобщающие работы, но более узкие по содержанию [11, 12].

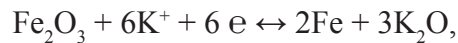
В обширном обзоре [13] (197 ссылок), авторы из Республики Корея, обсужден достигнутый к 2018 г. прогресс в исследованиях перезаряжаемых калиевых батарей (из общего числа ссылок – 65 на работы, опубликованные в 2017 г. и 18 – на работы, опубликованные в начале 2018 г.). В обзоре преимущественно рассматриваются КИА (86 % текста), однако небольшие самостоятельные разделы отводятся батареям на основе систем калий – сера и калий – кислород. В разделе, посвященном КИА, последовательно обсуждаются катодные и анодные материалы, электролиты, связующие вещества при изготовлении электродов, полностью готовые батареи (*potassium – ion full cells*).

Среди катодных материалов в обзоре [13] первое место отводится слоистым оксидным системам K_xCoO_2 , $\text{K}_x\text{Na}_y\text{CrO}_2$. Обсуждаются также фосфатные системы на основе FePO_4 , соединения с участием ванадия, например, $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, аналоги соединения *prussian blue* $\text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$. Результаты исследований катодных материалов представлены в виде большого числа таблиц и графиков. Обсуждение очень детальное.

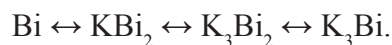
Анодные материалы в обзоре [13] подразделяются на интеркаляционные (*intercalation anodes*), конверсионные (*conversion anodes*) и сплавообразующие (*alloying anodes*). В большинстве рассмотренных в обзоре [13] экспериментальных исследований применялись интеркаляционные аноды, электродная реакция в которых сводится к внедрению ионов калия в кристаллическую решетку

анодного материала. В число таких анодных материалов входят различные сорта углерода, преимущественно пористого, графит, графен, в ряде работ допированный различными элементами. К этой же группе анодных материалов относятся ряд титанатов ($K_2Ti_4O_9$, $K_2Ti_8O_{17}$), карбид титана (Ti_3C_2), сульфид молибдена (MoS_2).

Примером конверсионного анодного материала может служить гибридный композит $Co_3O_4 - Fe_2O_3 - C$, электрохимические процессы протекают по следующим схемам:



Анодные процессы, связанные со сплавообразованием, изучались для электродов из германия, олова, сурьмы, висмута, свинца, фосфора [13]. В системе $K - Sn$ образуется целый ряд соединений: K_2Sn , KSn , K_2Sn_3 , KSn_2 и K_4Sn_{23} . Если конечным продуктом в процессе сплавообразования будет соединение KSn , то расчетная удельная емкость составит $226 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. В случае использования композита $Sn - C$, удельная емкость снижается до $170 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. В системе $K - Sb$ образуются четыре фазы: KSb_2 , KSb , K_5Sb_4 , K_3Sb , которые имеют теоретическую удельную емкость: 110, 220, 275, и $600 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. В обзоре [13] приводятся сведения об экспериментальных исследованиях КИА с анодами из перечисленных выше элементов и их композитов с углеродными материалами. Особенно подробно на основании имеющихся в литературе сведений описан процесс сплавообразования (*Alloy*) и обратный процесс (*De - Alloy*) для висмутного анода. Процесс имеет следующие стадии:



Переход от висмута к соединению K_3Bi сопровождается четырехкратным увеличением объема (406 %).

Как уже отмечалось, в обзоре [13] отдельные разделы посвящены калиевым батареям на основе систем $K - S$ и $K - O_2$.

В 2018 г., кроме обзора [13], опубликованы еще три обобщающих работы, относящихся к КИА, но существенно меньшие по объему, чем обзор [13], в них рассматриваются частные проблемы [14–16].

Достижениям в изучении высокоэффективных КИА, перспективам инженерных решений для их дальнейшего развития посвящен небольшой обзор авторов из Австралии [17] (100 ссылок), опубликованный в мае 2019 г.

Отмечаются положительные качества (высокая плотность энергии, хорошая циклируемость) КИА, их перспективы в будущем.

Согласно приводимым в обзоре [17] оценкам гравиметрическая плотность энергии КИА лежит в пределах от 120 до $160 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$, волюметрическая плотность энергии – от 250 до $450 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$. Уступая ЛИА по первому показателю, КИА не уступают по второму.

Ионы калия имеют наименьший по сравнению с ионами Li^+ и Na^+ ионный радиус в пропиленкарбонате, наиболее распространенном апротонном растворителе.

В обзоре [17] по данным *Google Scholar* по состоянию на январь 2019 г. указывается доленое участие различных стран в публикации работ в области КИА: Китай 46 %, США 20 %, Австралия 15,2 %, Европа 2,5 %, Корея + Япония + Индия 8,8 %, прочие страны 7,5 %. В России работ по такой тематике не велось.

Крупный обзор, полностью посвященный КИА, опубликован (принят к печати в июле 2019 г.) японскими авторами [18] (477 ссылок). Из этого числа 397 ссылок на работы XXI века. Работы

прошлого века (80 ссылок) преимущественно посвящены общим вопросам интеркаляции ионов щелочных металлов, включая калий, в слоистые структуры. Из рассматриваемых работ, опубликованных в XXI веке, 64 относится к 2017 г., 100 к 2018 , 66 – к первой половине 2019 г. Описание материалов для отрицательного и положительного электродов очень подробное, но по охвату конкретных объектов существенно не отличается от обзоров предыдущих лет. Авторы подчеркивают, что в самые последние годы (2017-2019) КИА уделяется значительное внимание, и они рассматриваются как реальная альтернатива ЛИА. Проведенные широкомасштабные исследования КИА в указанные выше годы более четко выявили ряд их преимуществ. К ним, в частности, относится более высокое по сравнению с другими щелочными металлами, разрядное напряжение, более высокая скорость перемещения ионов калия в применяемых электролитах. Однако главным преимуществом по сравнению с ЛИА остаются широкое распространение калия в природе и соответственно более низкая стоимость металла и его важнейших солей.

Обзор авторов из Китая и Сингапура [19] (155 ссылок) имеет более узкую направленность, чем [18], но отражает интерес к изучению КИА: 105 ссылок (67,2 %) относятся к статьям, опубликованным в 2017-2019 гг. Обзор суммирует исследования КИА с электродами, содержащими в том или ином виде фосфор. В основе катодных материалов лежат фосфаты, начиная с FePO_4 , различной сложности (KVF_2O_7 , KVOPO_4 и др.). Катоды из FePO_4 имеют разрядную емкость $156 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, но после 50 циклов сохраняют только 70 % ее. Введение в состав катодного материала ванадия значительно улучшает сохранение исходной емкости при циклировании. В качестве анодных фосфорсодержащих материалов изучалось применение композитов фосфор-углерод, фосфидов олова $\text{Sn}_4\text{P}_3 - \text{C}$, германия GeP_5 , ряда других соединений. Авторы отмечают перспективность применения фосфорсодержащих соединений в качестве электродных материалов в КИА.

В большом обзоре китайских авторов [20] (213 ссылок) обсуждается прогресс в развитии исследований КИА в последние годы, 62 % цитированных работ относится к периоду 2017-2019 гг. В обзоре подробно рассмотрены структура, свойства, электрохимические характеристики анодных и катодных материалов практически тех же, что и в предшествующих обзорах, но с учетом более поздних исследований. В табличной форме приводятся сведения о 34 анодных и 23 катодных материалах: их исходная обратимая емкость ($\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) средняя величина напряжения (В), емкость при определенной плотности тока ($\text{mA} \cdot \text{г}^{-1}$), потеря исходной емкости после указанного числа циклов. При составлении таблицы преимущественно использованы экспериментальные исследования последних лет.

В обзорах [7, 9, 13, 18] сообщаются некоторые сведения о ХИТ на основе системы $\text{K} - \text{S}$, им посвящено большое число экспериментальных исследований в последние годы. Сера широко распространена в природе, является побочным продуктом ряда металлургических и нефтехимических производств. Благодаря низкой цене, высокой теоретической удельной энергии она является привлекательным катодным материалом для ХИТ с участием щелочных металлов. Успехи материаловедения, наноматериалы, графен, углеродные материалы различной пористости позволили в XXI веке конструировать и испытывать ХИТ на основе щелочной металл-сера для комнатной температуры. В работе [21], вероятно, впервые изучалась батарея на основе системы $\text{K} - \text{S}$ для комнатной температуры. Анодом служил металлический калий, катод – композит серы и углерода. Конечным продуктом разряда был сульфид K_2S_3 . Исходная емкость составляла $512,7 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, однако после 50 циклов при плотности тока $50 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ емкость значительно уменьшалась. В дальнейшем в ряде работ, опубликованных в 2017-2019 гг., принимались меры для повышения эффективности батарей на основе системы $\text{K} - \text{S}$ которые сводились, в частности, к замене в качестве анодного материала калиевого электрода в твердом состоянии жидким сплавом калий-натрий, к разряду с конечным продуктом K_2S_2 , K_2S .

Обзоров, специально посвященных ХИТ на основе системы $\text{K} - \text{S}$, пока нет. Мы очень кратко рассмотрим несколько исследований в этой области, опубликованных в 2019 г. [22–26]. При-

чиной относительно невысоких удельной обратимой емкости и напряжения батарей на основе системы К – S является образование в качестве продукта разряда K_2S_3 . В работе [22] показана возможность значительно повысить энергетические показатели путем применения эффективного катализатора, ускоряющего образование при разряде K_2S . Это позволяет достичь удельной емкости $922 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (в расчете на серу), повысить напряжение с 1,5В до 1,9В. Достижимая удельная энергия составляет $1779 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ (в расчете на серу). Авторами также выполнен комплекс структурных исследований. В работе [23], чтобы избежать образования дендритов в батарее на основе системы К – S при комнатной температуре применялся жидкий сплав К – Na. Его состав варьировался в пределах от 41,8 до 90,8 мас. % К. Катодом служил наноккомпозит, содержащий серу и полиакрилонитрил. Батарея имела емкость $513 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, после циклирования (100 циклов) при плотности тока $35 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ сохранялась емкость $490 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (95,5 % от исходной).

В работе [24] описан оригинальный метод приготовления серного катода (*Confined and covalent sulfur, CCS*) путем длительного высокотемпературного ($350\text{--}500^\circ\text{C}$, 10 ч) синтеза из изополиакрилонитрила и серы. При его циклировании (300 циклов) сохраняется 86,3 % исходной емкости. В работе [25] показана возможность значительного повышения энергетических характеристик батареи на основе системы К – S используя электролит с высокой концентрацией сложных калийсодержащих органических солей (до 5 М). Процесс разряда в общем случае описывается рядом последовательных стадий: $S_8 \leftrightarrow K_2S_6 \leftrightarrow K_2S_5 \leftrightarrow K_2S_4 \leftrightarrow K_2S_3$. Высокая концентрация основного компонента в электролите способствует уменьшению самопроизвольного растворения полисульфидов калия в электролите, позволяет достигаемые на каждой стадии энергетические характеристики приблизить к теоретическим значениям, повысить суммарные показатели батареи.

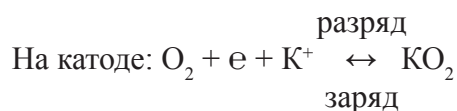
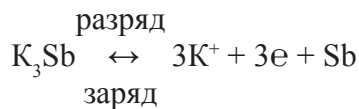
Большой интерес представляет применение в батареях на основе системы калий – сера в качестве катодного материала микропористого углерода, пропитанного серой [26]. Молекула серы при этом становится не S_8 , как обычно, а S_n ($n \leq 3$). Обратимая емкость достигать $1200 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и после 150 циклов составлять $870 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (72 % от исходной емкости). Обсуждается возможность образования K_2S в качестве конечного продукта разрядного процесса.

Работ, посвященных ХИТ на основе системы К – O_2 относительно немного. Как уже упоминалось, краткие сведения об этой электрохимической системе приводятся в обзорах [7, 9, 13, 18]. Укажем в качестве примера ряд экспериментальных исследований [27–32]. Во всех исследованиях ХИТ на основе системы К – O_2 конечным продуктом разряда было стабильное соединение KO_2 (супероксид, надпероксид калия). Подробные сведения о термодинамических и других свойствах супероксида калия содержатся в монографии [33]. Стандартное изменение энергии Гиббса при образовании KO_2 из элементов $\Delta G_{298} = -239,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Соответственно, $E^\circ = 2,48 \text{ В}$, теоретическая плотность энергии $915 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$. Жидкий калий начинает взаимодействовать с KO_2 только при температуре выше 115°C , при температуре 180°C реакция приводит к взрыву.

Из числа оксидов калия наиболее взрывоопасен K_2O_2 (пероксид калия), самопроизвольно образующийся на поверхности металла с прослойкой из стабильного K_2O (оксид, монооксид калия). Непосредственный контакт калия с пероксидом (например, при разрезании окисленного металла) ведет к сильному взрыву.

Первые исследования ХИТ на основе системы К – O_2 были опубликованы в 2013–2015 гг., работы выполнялись в США [27–29]. Тогда же было установлено, что конечным продуктом разряда является KO_2 . В ячейке анодом служил металлический калий, отделенный от электролита тонкой диафрагмой из твердого электролита с проводимостью по ионам калия (*nafion* – K^+). Электролитом служил 0,5 М раствор KPF_6 в органическом растворителе. Основа катода – пористый углерод. Весь процесс сводится к реакции $K + O_2 \leftrightarrow KO_2$. Наличие супероксида калия как продукта реакции подтверждено дифракционным методом и с помощью Раман – спектроскопии. Однако нельзя исключить промежуточного образования K_2O_2 , что представляется опасным.

Как уже выше упоминалось, сурьма хорошо циклируется в электролитах, содержащих ионы калия, входит в число относительно дешевых материалов. В работе [29] были получены хорошие результаты при изучении батареи $K_3Sb - O_2$. На аноде протекают процессы:



Механизм, кинетика, кристаллообразование KO_2 в батареях на основе системы $K - O_2$ изучены и описаны в работе [32]. В качестве растворителя служил диметилсульфоксид (DMSO). Коэффициент диффузии кислорода (O_2) в нем $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

Благодаря широкому распространению калия в природе калий-ионные аккумуляторы, вероятно, могут конкурировать с литий-ионными батареями, однако преимущества КИА перед натрий-ионными аккумуляторами не столь уж очевидны. Калий значительно дороже натрия, а соответственно дороже и его соли. При сопоставлении систем, в которых в качестве анода щелочной металл, следует учитывать не только сложность производства калия [33] по сравнению с натрием [34], но и значительно более высокую взрыво- и пожароопасность калия и его оксидов по сравнению с литием и натрием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Шиппер Ф., Аурбах Д. Прошлое, настоящее и будущее литий-ионных аккумуляторов // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 12. С. 1229–1258.
- [2] Dunn B., Kamath H., Tarascon J.-M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices // Science. 2011. V. 334. P. 928–934.
- [3] Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K. Sodium-ion batteries: present and future // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3529–3614.
- [4] Kuang C., Zeng W., Li Y. A review of electrode for rechargeable magnesium-ion batteries // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2019. V. 19. P. 12–25.
- [5] Das S.K., Mahapatra S., Lahan H. Aluminium-ion batteries: developments and challenges // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 6347–6367.
- [6] Eftekhari A. Potassium secondary cell based on prussian blue cathode // J. Power. Sources. 2004. V. 126. P. 221–228.
- [7] Pramudita J.C., Sehwat D., Goonetilleke D., Sharma N. An imital review of the status of electrode materials for potassium-ion batteries // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 1602911.
- [8] Kim H., Kim J.C., Bianchini M., Seo D.-H., Rodrigues-Garcia J., Coder G. Recent progress and perspective in electrode materials for K-ion batteries // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 1702384.
- [9] Eftekhari A., Jian Z., Ji X. Potassium secondary batteries // ASC Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 4404–4419.
- [10] Liu Y., Tai Z., Zhang Q., Wang H., Pang W.K., Liu H.K., Konstantinov K., Guo Z. A new energy storage system: rechargeable potassium-selenium battery // Nano Energy. 2017. V. 35. P. 36–43.
- [11] Zou X., Xiong P., Zhao J., Hu J., Liu Z., Xu Y. Recent research progress in nonaqueous potassium-ion batteries // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 26495–25606.

- [12] **Wu X., Leonard D.P., Ji X.** Emerging non-aqueous potassium-ion batteries: challenges and optimization // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 5031–5042.
- [13] **Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K.** Recent progress in rechargeable potassium batteries // *Adv. Mater.* 2018. V. 28. 1802938. P. 1–45.
- [14] **Vaalma C., Buchholz D., Passerini S.** Non-aqueous potassium-ion batteries: A review // *Curr. Opin. Electrochem.* 2018. V. 9. P. 41–48.
- [15] **Zhu Y.-H., Yang X., Sun T., Wang S., Zhao Y.-L., Yan J.-M., Zhang X.-B.** Recent progresses and prospects of cathode materials for non-aqueous potassium-ion batteries // *Electrochem. Energy. Rev.* 2018. V. 1. P. 548–566.
- [16] **Zhang Q., Wang Z., Zhang S., Zhou T., Mao J., Guo Z.** Cathode materials potassium-ion batteries: current status and perspective // *Electrochem. Energy. Rev.* 2018. V. 1. P. 625–658.
- [17] **Zhang W., Liu Y., Guo Z.** Approaching high-performance potassium-ion batteries via advanced design strategies and engineering // *Sci Adv.* V. 5. eaav 7412 [1 of 13].
- [18] **Hosaka T., Kubota K., Hameed A.S., Komaba S.** Research development on K-ion batteries // DOI: 10. 1021 / acs. chemrev. 9b 00463 (*ACS Chem. Rev.*, 2019).
- [19] **Yang D., Liu C., Rui X., Yuan Q.** Embracing high performance potassium-ion battery with phosphorus-based electrodes: A review // DOI : 10. 1039 / C9NPO5588F (*Nanoscale*, 2019).
- [20] **Rajagopalan R., Tang Y., Ji X., Jia C., Wang H.** Advancements and challenges in potassium ion batteries: a comprehensive review // *Adv. Funct. Mater.* 2020. № 1909486. [1 of 35].
- [21] **Zhao Q., Hu Y., Zhang K., Chen J.** Potassium-sulfur batteries: A new member of room-temperature rechargeable metal-sulfur batteries // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 9000–9005.
- [22] **Lai N.-C., Cong G., Lu Y.-C.** A high-energy potassium-sulfur battery enabled by facile and effective imidazole-solvated copper catalysts // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. № 36. P. 20584–20589.
- [23] **Zhang Lou J., Shuai Y., Chen K., He X., Wang Y., Li N., Zhang Z., Gan F.** A novel rechargeable potassium-sulfur battery based of liquid alloy anode // *Matter. Letters.* 2019. V. 242. P. 5–8.
- [24] **Ma R., Fan D., Wang J., Lu B.** Confined and covalent sulfur for stable room temperature potassium-sulfur battery // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 293. P. 191–198.
- [25] **Wang L., Bao J., Liu Q., Sun C.-F.** Concentrated electrolytes unlock the full energy potential of potassium-sulfur battery chemistry // *Energy Storage Mater.* 2019. V. 18. P. 470–475.
- [26] **Xiong P., Han X., Zhao X., Bai P., Liu Y., Sun J., Xu Y.** Room-temperature potassium-sulfur batteries enabled by microporous carbon stabilized small-molecule sulfur cathodes // *ACS Nano.* 2019. V. 13. P. 2536–2543.
- [27] **Ren X., Wu Y.** Low-overpotential potassium-oxygen battery based on potassium superoxide // *J. Amer. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 2923–2926.
- [28] **Ren X., Lau K.C., Yu M., Bi X., Kreidler E., Curtiss L.A., Wu Y.** Understanding side reactions in K – O₂ batteries for improved cycle life // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. P. 19299–19307.
- [29] **McCulloch W.D., Ren X., Yu M., Huang Z., Wu Y.** Potassium-ion-oxygen battery based on a high capacity antimony anode // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. P. 26158–26166.
- [30] **Yu W., Lau K.C., Lei Y., Liu R., Qin L., Yang W., Li B., Curtiss L.A., Zhai D., Kang F.** Dendrite-free potassium-oxygen battery based on a liquid alloy anode // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. P. 31871–31878.
- [31] **Xiao N., Ren X., McCulloch W.D., Gourdin G., Wu Y.** Potassium superoxide: A unique alternative for metal-air batteries // *Acc. Chem. Res.* 2018. V. 51. P. 2335–2343.
- [32] **Wang W., Loi N.-C., Liang Z., Wang Y., Lu Y.-C.** Superoxide stabilization and a universal KO₂ growth mechanism in potassium-oxygen batteries // *Angew. Chem.* 2018. Bd. 130. S. 5136–5140.
- [33] **Морачевский А.Г., Белоглазов И.Н., Касымбеков Б.А., Калий.** Свойства, производство, применение. М. : Руда и металлы, 2000. 192 с.

[34] Морачевский А.Г., Шестеркин И.А., Буссе-Мачукас В.Б., Клебанов Е.Б., Козин Л.Ф. / Под ред. А.Г. Морачевского. Натрий. Свойства, производство, применение. СПб. : Химия, 1992. 312 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МОРАЧЕВСКИЙ Андрей Георгиевич – профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: morachevski@mail.ru

ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич – директор ИММиТ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: popovicha@mail.ru

Дата поступления статьи в редакцию: 16.06.2020

REFERENCES

- [1] **F. Shipper, D. Aurbakh**, Proshloye, nastoyashcheye i budushcheye lityi-ionnykh akkumulyatorov // *Elektrokhimiya*. 2016. T. 52. № 12. S. 1229–1258.
- [2] **B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon**, Electrical energy storage for the grid: a battery of choices // *Science*. 2011. V. 334. P. 928–934.
- [3] **J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun**, Sodium-ion batteries: present and future // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 3529–3614.
- [4] **C. Kuang, W. Zeng, Y. Li**, A review of electrode for rechargeable magnesium-ion batteries // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2019. V. 19. P. 12–25.
- [5] **S.K. Das, S. Mahapatra, H. Lahan**, Aluminium-ion batteries: developments and challenges // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. P. 6347–6367.
- [6] **A. Eftekhari**, Potassium secondary cell based on prussian blue cathode // *J. Power. Sources*. 2004. V. 126. P. 221–228.
- [7] **J.C. Pramudita, D. Sehwat, D. Goonetilleke, N. Sharma**, An imital review of the status of electrode materials for potassium-ion batteries // *Adv. Energy Mater.* 2017. V. 7. № 1602911.
- [8] **H. Kim, J.C. Kim, M. Bianchini, D.-H. Seo, J. Rodrigues-Garcia, G. Coder**, Recent progress and perspective in electrode materials for K-ion batteries // *Adv. Energy Mater.* 2017. V. 7. № 1702384.
- [9] **A. Eftekhari, Z. Jian, X. Ji**, Potassium secondary batteries // *ASC Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. P. 4404–4419.
- [10] **Y. Liu, Z. Tai, Q. Zhang, H. Wang, W.K. Pang, H.K. Liu, K. Konstantinov, Z. Guo**, A new energy storage system: rechargeable potassium-selenium battery // *Nano Energy*. 2017. V. 35. P. 36–43.
- [11] **X. Zou, P. Xiong, J. Zhao, J. Hu, Z. Liu, Y. Xu**, Recent research progress in nonaqueous potassium-ion batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 26495–25606.
- [12] **X. Wu, D.P. Leonard, X. Ji**, Emerging non-aqueous potassium-ion batteries: challenges and optimization // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 5031–5042.
- [13] **J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun**, Recent progress in rechargeable potassium batteries // *Adv. Mater.* 2018. V. 28. 1802938. P. 1–45.
- [14] **C. Vaalma, D. Buchholz, S. Passerini**, Non-aqueous potassium-ion batteries: A review // *Curr. Opin. Electrochem.* 2018. V. 9. P. 41–48.
- [15] **Y.-H. Zhu, X. Yang, T. Sun, S. Wang, Y.-L. Zhao, J.-M. Yan, X.-B. Zhang**, Recent progresses and prospects of cathode materials for non-aqueous potassium-ion batteries // *Electrochem. Energy. Rev.* 2018. V. 1. P. 548–566.
- [16] **Q. Zhang, Z. Wang, S. Zhang, T. Zhou, J. Mao, Z. Guo**, Cathode materials potassium-ion batteries: current status and perspective // *Electrochem. Energy. Rev.* 2018. V. 1. P. 625–658.

- [17] **Z. Zhang, Y. Liu, Z. Guo**, Approaching high-performance potassium-ion batteries via advanced design strategies and engineering // *Sci Adv.* V. 5. eaav 7412 [1 of 13].
- [18] **T. Hosaka, K. Kubota, A.S. Hameed, S. Komaba**, Research development on K-ion batteries // DOI: 10. 1021 / acs. chemrev. 9b 00463 (*ACS Chem. Rev.*, 2019).
- [19] **D. Yang, C. Liu, X. Rui, Q. Yuan**, Embracing high performance potassium-ion battery with phosphorus-based electrodes: A review // DOI: 10. 1039 / C9NPO5588F (*Nanoscale*, 2019).
- [20] **R. Rajagopalan, Y. Tang, X. Ji, C. Jia, H. Wang**, Advancements and challenges in potassium ion batteries: a comprehensive review // *Adv. Funct. Mater.* 2020. № 1909486. [1 of 35].
- [21] **Q. Zhao, Y. Hu, K. Zhang, J. Chen**, Potassium-sulfur batteries: A new member of room-temperature rechargeable metal-sulfur batteries // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 9000–9005.
- [22] **N.-C. Lai, G. Cong, Y.-C. Lu**, A high-energy potassium-sulfur battery enabled by facile and effective imidazole-solvated copper catalysts // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. № 36. P. 20584–20589.
- [23] **J. Zhang Lou, Y. Shuai, K. Chen, X. He, Y. Wang, N. Li, Z. Zhang, F. Gan**, A novel rechargeable potassium-sulfur battery based of liquid alloy anode // *Matter. Letters.* 2019. V. 242. P. 5–8.
- [24] **R. Ma, D. Fan, J. Wang, B. Lu**, Confined and covalent sulfur for stable room temperature potassium-sulfur battery // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 293. P. 191–198.
- [25] **L. Wang, J. Bao, Q. Liu, C.-F. Sun**, Concentrated electrolytes unlock the full energy potential of potassium-sulfur battery chemistry // *Energy Storage Mater.* 2019. V. 18. P. 470–475.
- [26] **P. Xiong, X. Han, X. Zhao, P. Bai, Y. Liu, J. Sun, Y. Xu**, Room-temperature potassium-sulfur batteries enabled by microporous carbon stabilized small-molecule sulfur cathodes // *ACS Nano.* 2019. V. 13. P. 2536–2543.
- [27] **X. Ren, Y. Wu**, Low-overpotential potassium-oxygen battery based on potassium superoxide // *J. Amer. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 2923–2926.
- [28] **X. Ren, K.C. Lau, M. Yu, X. Bi, E. Kreidler, L.A. Curtiss, Y. Wu**, Understanding side reactions in K – O₂ batteries for improved cycle life // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. P. 19299–19307.
- [29] **W.D. McCulloch, X. Ren, M. Yu, Z. Huang, Y. Wu**, Potassium-ion-oxygen battery based on a high capacity antimony anode // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. P. 26158–26166.
- [30] **W. Yu, K.C. Lau, Y. Lei, R. Liu, L. Qin, W. Yang, B. Li, L.A. Curtiss, D. Zhai, F. Kang**, Dendrite-free potassium-oxygen battery based on a liquid alloy anode // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. P. 31871–31878.
- [31] **N. Xiao, X. Ren, W.D. McCulloch, G. Gourdin, Y. Wu**, Potassium superoxide: A unique alternative for metal-air batteries // *Acc. Chem. Res.* 2018. V. 51. P. 2335–2343.
- [32] **W. Wang, N.-C. Loi, Z. Liang, Y. Wang, Y.-C. Lu**, Superoxide stabilization and a universal KO₂ growth mechanism in potassium-oxygen batteries // *Angew. Chem.* 2018. Bd. 130. S. 5136–5140.
- [33] **A.G. Morachevskiy, I.N. Beloglazov, B.A. Kasymbekov, Kaliy**, *Svoystva, proizvodstvo, primeneniye.* M.: Ruda i metally, 2000. 192 s.
- [34] **A.G. Morachevskiy, I.A. Shesterkin, V.B. Busse-Machukas, Ye.B. Klebanov, L.F. Kozin** / Pod red. A.G. Morachevskogo. *Natriy. Svoystva, proizvodstvo, primeneniye.* SPb. : Khimiya, 1992. 312 s.

THE AUTHORS

MORACHEVSKIY Andrei G. — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: morachevski@mail.ru

POPOVICH Anatoly A. — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: popovicha@mail.ru

Received: 16.06.2020