

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ КАЛИЙ–СУРЬМА (обзор)

© А. Г. Морачевский

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29

E-mail: morachevski@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 апреля 2022 г.

После доработки 13 апреля 2022 г.

Принята к публикации 13 апреля 2022 г.

В сентябре 1975 г. глава российских электрохимиков академик А. Н. Фрумкин (1895–1976) в докладе на XI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Алма-Ата) «Некоторые проблемы электрохимии», вошедшем в историю науки под названием «Слово о пользе электрохимии», отмечал, что создание новых химических источников тока (ХИТ) является одной из наиболее важных задач прикладной электрохимии. Особую перспективу для их создания он видел в широком использовании щелочных металлов и их сплавов. Относя электрохимию к числу разделов химической физики, А. Н. Фрумкин одновременно подчеркивал самую тесную связь электрохимии с химической термодинамикой, указывая, что «...при создании химических источников основной задачей является возможное снижение отклонения состояния работающей системы от условий равновесия». Исходя из этого нам представляется целесообразным в публикуемых обзорах совмещать изложение термодинамических и электрохимических исследований той или иной системы. Со времени доклада А. Н. Фрумкина прошло более 45 лет. Начиная с 1991 г. широчайшее распространение получили литий-ионные аккумуляторы. Впервые за 120 лет существования Нобелевских премий по химии в 2019 г. была присуждена премия за основополагающие исследования электрохимии лития, приведшие к созданию литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). В XXI веке опубликовано огромное число работ, направленных на их совершенствование, поиск и изучение новых анодных и катодных материалов для них. Уже в первом десятилетии XXI века начались активные исследования натрий-ионных аккумуляторов (НИА). Позднее, с 2015 г., в целом ряде стран интенсивно изучаются калий-ионные аккумуляторы (КИА). Достигнуты успехи в создании перезаряжаемых батарей на основе систем щелочной металл (Li, Na, K)–халькоген (S, Se), пригодных для эксплуатации при комнатной температуре. В число перспективных материалов для отрицательного электрода (анода) входят сурьма, ее сплавы, соединения и композиты. Данный обзор посвящен сплавам системы калий–сурьма, их термодинамическим свойствам в твердом и жидком состояниях, электрохимическому поведению в различных средах. Приведены отдельные примеры применения сурьмы и ее соединений в калий-ионных аккумуляторах. При этом преимущественно ориентировались на крупные обзоры самых последних лет (2020 и 2021 г.) и некоторые типичные экспериментальные исследования (2019–2021 гг.) в этой области.

Ключевые слова: система калий–сурьма; антимониды калия; жидкие сплавы; аноды на основе сурьмы
DOI: 10.31857/S0044461822030021, EDN: DEPDGS

Введение

Впервые сведения о термодинамических свойствах сплавов калия с различными элементами

Периодической системы в твердом и жидком состояниях были суммированы в монографии [1], опубликованной в 2000 г. К тому времени никаких попыток использовать сплавы калия в каких-либо химических

источниках тока еще не было. Лишь в предисловии к монографии, исходя из термодинамических характеристик халькогенидов калия, указывалось на перспективность использования сплавов калий–халькоген для создания на их основе систем преобразования энергии.

В начале XXI века в многочисленных работах отмечалась целесообразность использования сурьмы, ее сплавов, соединений и композитов в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах. Возобновился также интерес к использованию сплавов сурьмы в жидкометаллических источниках тока с литиевым анодом. В связи с этим был опубликован обзор [2], в основном посвященный термодинамическим свойствам и электрохимическому поведению сплавов системы литий–сурьма в твердом и жидком состояниях. Позднее возник интерес к натрий-ионным аккумуляторам и применению в них анодов, содержащих сурьму. Термодинамические основы этого направления исследований обсуждались в монографии [3] и обзоре [4].

Исследования ХИТ с участием калия (КИА), батарей на основе систем калий–сера, калий–селен, калий–кислород начались в 2015 г. [5]. Число опубликованных работ в этой области быстро росло и уже в 2020 г. в сумме превысило 400 [6]. Параллельно с ростом числа экспериментальных исследований росло число обзорных работ, основные из которых мы кратко отметим в последующем изложении.

Фазовая диаграмма системы калий–сурьма

Фазовая диаграмма системы K–Sb описана и анализируется в работе Сангстера и Пелтона [7], монографиях [1, 3], рассчитана на основании термодинамических данных Лиу с соавторами [8]. В системе образуются плавящиеся конгруэнтно соединения K_3Sb , KSb , KSb_2 и соединение K_5Sb_4 , которое плавится инконгруэнтно. По данным [7] температуры плавления плавящихся конгруэнтно соединений соответственно равны $813 \pm 25^\circ C$, $610^\circ C$ и $411^\circ C$. Область составов K– K_3Sb изучена недостаточно (рис. 1). Температура плавления соединения K_3Sb во всех источниках приводится с заметной погрешностью. В работе [8] указывается более низкая температура плавления соединения KSb_2 по сравнению с другими сводками ($398^\circ C$).

Имеются сведения о плотности интерметаллических соединений калия с сурьмой [3]:

Соединение	K_3Sb	K_5Sb_4	KSb	KSb_2
Плотность, г·см ⁻³ :				
рентгеновская	2.35	—	3.53	—
пикнометрическая	—	3.16	3.52	4.30

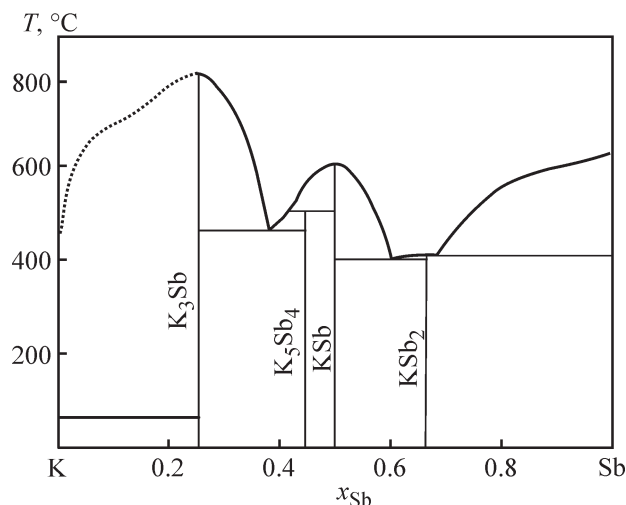


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы калий–сурьма.

Термодинамические свойства интерметаллических соединений в системе калий–сурьма

Термодинамические свойства твердых фаз в системе K–Sb изучались неоднократно различными методами. Результаты исследований с той или иной степенью полноты суммированы и обсуждались в работах [1, 3, 8–10].

Температурную зависимость давления насыщенного пара калия над твердыми сплавами системы K–Sb изучали Воронин с соавторами [11–13]. Из их измерений были рассчитаны термодинамические характеристики образования соединений калия с сурьмой по реакциям



где x — атомная доля сурьмы в исследуемом сплаве.

В работах [12, 13] приводятся следующие значения изменений энтальпии (ΔH°_{600} , кДж·моль⁻¹) и энтропии (ΔS°_{600} , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при образовании соединений из жидкого калия и твердой сурьмы (600 К):

Соединение	x_{Sb}	ΔH°_{600}	ΔS°_{600}
1/4 K_3Sb	0.250	-49.8 ± 1.3	-17.6 ± 2.1
1/9 K_5Sb_4	0.444	-47.3 ± 1.7	-12.1 ± 2.9
1/2 KSb	0.500	-46.9 ± 1.7	-11.3 ± 2.9
1/3 KSb_2	0.667	-36.4 ± 1.7	-14.6 ± 2.5

Там же [12, 13] приводятся результаты расчета величин стандартных энтальпии образования ΔH°_{298} (кДж·моль⁻¹) и энтропии S°_{298} (Дж·моль⁻¹·К⁻¹), однако надо иметь в виду, что при этом авторами допускалось применение закона Коппа–Неймана для оценки

теплоемкости соединений в интервале температур 298–600 К:

Соединение	ΔH°_{298}	S°_{298}
1/4K ₃ Sb	-48.1 ± 2.5	47.3 ± 5.0
1/9K ₅ Sb ₄	-46.0 ± 2.9	47.7 ± 5.9
1/2KSb	-45.6 ± 2.9	47.3 ± 5.9
1/3KSb ₂	-35.6 ± 2.9	39.7 ± 5.4

Как известно, тонкие пленки соединений калия с сурьмой обладают fotocувствительными полупроводниковыми свойствами. В работе [14] для определения фазового состава пленок измерялась ЭДС соответствующих цепей с использованием стеклообразного твердого электролита, содержащего K₂O. К сожалению, в работе не указывается охватываемый интервал температур. Автору удалось зафиксировать три фазовые области: Sb + KSb, KSb + K₅Sb₄, K₅Sb₄ + K₃Sb.

Соединение KSb₂ в условиях эксперимента не было зафиксировано. При 490 К в работе [14] получены следующие значения ΔG°_{490} : для 1/4K₃Sb -49.0 ± 0.4, для 1/9K₅Sb₄ -47.7 ± 0.4, для 1/2KSb -47.3 ± 0.4 кДж·моль⁻¹. Энтальпия образования ΔH°_{490} соответственно равна -52.7 ± 1.7, -48.5 ± 0.8 и -47.7 ± 0.8 кДж·моль⁻¹.

В работах [15, 16] в различных относительно легкоплавких электролитах, включая полисульфиды калия, изучалась катодная поляризация твердой сурьмы с целью извлечения термодинамической информации. Опыты проводились при 240°C (513 К). Поляризационные кривые снимали в импульсном гальваностатическом режиме. Теория метода и техника измерений описаны в монографии [17]. Записывались также кривые выключения после поляризации сурьмяного электрода током определенной плотности. Во всех электролитах, независимо от их природы, четко фиксировались четыре фазовые области (рис. 2, табл. 1).

Поляризация сурьмы в трех электролитах, указанных первыми в табл. 1, описана в работе [15], а

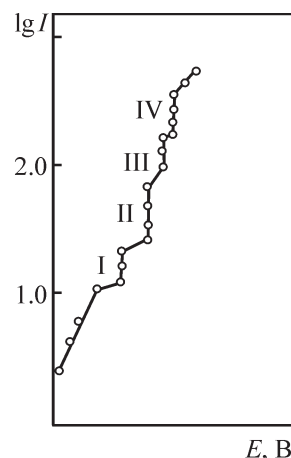


Рис. 2. Типичная поляризационная кривая для сурьмы в расплавленном солевом электролите, содержащем ионы калия при 513 К (I в А·м⁻²).

Потенциал E относительно калия (табл. 1).

поляризация в полисульфидном расплаве — в работе [16]. В табл. 2 суммированы все имеющиеся данные об изменении энергии Гиббса при образовании антимонидов калия из чистых компонентов. Включены также расчетные величины, полученные в работе [8] с использованием известной модели CALPHAD.

Графически зависимость ΔG°_{513} от состава сплава по данным работы [15] представлена на рис. 3.

Термодинамические свойства жидких сплавов системы калий–сурьма

Термодинамические свойства жидких сплавов калия с сурьмой ($0.128 \leq x_{\text{K}} \leq 0.637$, от $T_{\text{лик}}$ до 903 К) впервые были изучены в 1972 г. методом ЭДС с применением в качестве твердого электролита промышленного сорта стекла (ЗС-5, 4–5 мас% K₂O) [18]. Полученные значения ЭДС и рассчитанные из них активности калия и сурьмы, парциальные молярные энергия Гиббса и энтальпия калия представлены в работе [18] в табличной форме и воспроизводятся в мо-

Таблица 1

Потенциалы двухфазных областей при катодной поляризации сурьмы в различных расплавленных средах (513 К)

Электролит	E , В			
	Sb + KSb ₂	KSb ₂ + KSb	KSb + K ₅ Sb ₄	K ₅ Sb ₄ + K ₃ Sb
KNO ₂ –KOH	1.10 ± 0.03	0.78 ± 0.03	0.63 ± 0.03	0.57 ± 0.03
KNO ₂ –KNO ₃ –KOH	1.08 ± 0.03	0.79 ± 0.03	0.66 ± 0.03	0.57 ± 0.03
KNO ₂ –KNO ₃ –CsNO ₃	1.08 ± 0.03	0.81 ± 0.03	0.65 ± 0.03	0.56 ± 0.03
K ₂ S ₄	1.01 ± 0.02	0.86 ± 0.02	0.59 ± 0.01	0.48 ± 0.01

Таблица 2

Величины изменения энергии Гиббса при образовании соединений в системе К–Sb при температуре 513 К из жидкого калия и твердой кристаллической сурьмы по данным различных исследований (ΔG_{513}° , кДж·моль⁻¹)

Соединение	Литературный источник				
	[12, 13]	[15]	[16]	[14]	[8]
1/4K ₃ Sb	-40.8	-50.5	-46.5	-49.2	-50.8
1/9K ₅ Sb ₄	-41.1	-47.1	-46.3	-48.1	-43.9
1/2KSb	-41.1	-45.3	-45.1	-47.5	-41.6
1/3KSb ₂	-28.9	-34.9	-32.4	—	-28.9

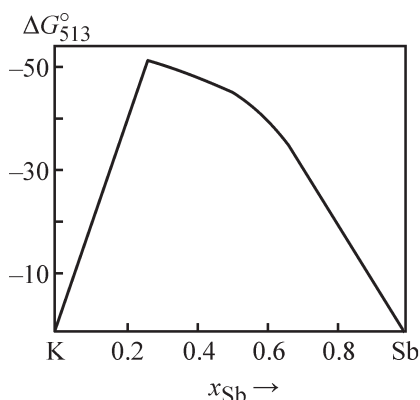


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса образования сплавов калия с сурьмой при 513 К по данным работы [15] (ΔG в кДж·моль⁻¹ сплава K_{1-x}Sb_x).

нографии [3]. Для всех изученных составов сплавов в указанном выше интервале температур наблюдалась линейная зависимость ЭДС от температуры.

В 1988 г. исследование термодинамических свойств жидких сплавов системы К–Sb было повторено в США (Argonne National Laboratory) [19]. Применялся также метод ЭДС, но измеряемая цепь



имела ряд особенностей. В этой цепи левый электрод служит в качестве электрода сравнения, и потенциал его относительно чистого калия был точно известен. Жидкий сплав калия со свинцом служит источником калия для изменения состава сплава калия с сурьмой методом электрохимического (кулонометрического) титрования. Принятая методика позволила очень точно изменять состав сплава, не прибегая к его анализу. В интервале $0.0 \leq x_{\text{K}} \leq 0.65$ в работе [19] изучены сплавы 46 составов, но только при одной температуре (921 К), конструкция ячейки исключала возможность надежного определения температурного коэффициента ЭДС. В качестве твердого электролита применялся калиевый β-глинозем.

По-видимому, авторам работы [19] более раннее исследование этой системы методом ЭДС в сопоставимой области составов при различных температурах [18] было не известно, ни ссылки на него, ни сравнения результатов нет. В то же время значения ЭДС, полученные в работах [18] и [19], совпадают практически полностью (рис. 4). Очень хорошо совпадают также значения интегральных полной и избыточной энергии Гиббса (табл. 3). Данные работы [18] экстраполировались на температуру 921 К (с 900 К) и сопоставлялись с результатами расчета ΔG и $\Delta G_{\text{изб}}$ из данных [19] путем интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема [9].

В уже упоминавшейся работе Лиу с соавторами [8] наряду с фазовой диаграммой и термодинамическими свойствами антимонидов калия в твердом состоянии оцениваются термодинамические свойства жидких сплавов системы К–Sb. На приведенных рисунках, основанных на данных работ [8] и [18], сопоставлены экспериментальные и расчетные значения интеграль-

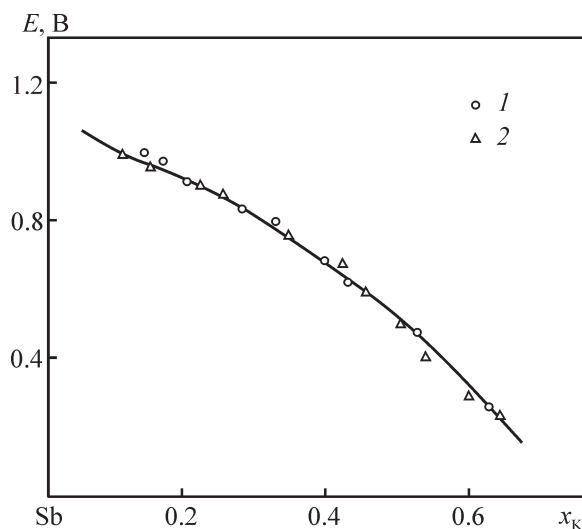


Рис. 4. Зависимость ЭДС (E , В) цепи К | твердый электрод | К, Sb от состава жидкого сплава при температуре 921 К по данным работ [18] (1) и [19] (2).

Таблица 3

Интегральные термодинамические характеристики жидких сплавов системы калий–сурьма при 921 К

x_K	По данным [18]				По данным [19]	
	$-\Delta G$	$-\Delta G^{\text{изб}}$	$-\Delta H$	ΔS , дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta G$	$-\Delta G^{\text{изб}}$
	кДж·моль ⁻¹				кДж·моль ⁻¹	
0.10	10.63	8.15	10.18	0.50	10.54	8.06
0.20	19.91	16.08	20.98	-1.16	19.59	15.76
0.30	28.06	23.38	31.66	-3.92	27.78	23.10
0.40	34.64	29.49	41.34	-7.27	34.79	29.64
0.50	39.01	33.70	48.69	-10.5	39.24	33.93
0.60	40.37	35.22	52.37	-13.03	39.77	34.62

ных молярных энергии Гиббса (рис. 5, *a*) и энтальпии смешения (рис. 5, *б*) при образовании жидкого сплава из чистых компонентов при температуре 900 К. Согласие между экспериментальными и расчетными величинами очень хорошее.

Сведения о структурных особенностях жидких сплавов на основании термодинамических данных содержатся в работах [9, 19]. Приводимые в табл. 3 величины интегральной энтропии смешения не могут быть объяснены конфигурационными эффектами, а указывают на уменьшение колебательного и электронного вкладов, т. е. на изменение характера связи при сплавообразовании.

Наряду с измерениями ЭДС в работе [19] калориметрическим методом определена теплоемкость жидкого сплава калия с сурьмой эквиатомного состава $K_{0.5}Sb_{0.5}$, оценивались его энтальпия и энтропия плавления. Экспериментально определялась зависимость $(H_T - H_{298}) = f(T)$. Математически она описывалась в виде полинома. Соответственно теплоемкость жид-

кого сплава представляла собой первую производную от этой зависимости по температуре. Для жидкого сплава $K_{0.5}Sb_{0.5}$ величина C_p (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) была равна 45.57 (900 К), 42.62 (1000 К), 39.68 (1100 К). Располагая значениями теплоемкости для чистых компонентов — калия и сурьмы при соответствующих температурах, можно вычислить изменение теплоемкости при сплавообразовании (избыточную теплоемкость) ΔC_p :

$$\Delta C_p = C_p(K_{0.5}Sb_{0.5}) - 0.5C_p(K_{ж}) - 0.5C_p(Sb_{ж}).$$

В работе [19] получены следующие значения ΔC_p ($\Delta C_p^{\text{изб}}$) (Дж·моль⁻¹·К⁻¹): 14.91(900 К), 11.75 (1000 К), 8.48 (1100 К). Положительные отклонения от аддитивных значений (правило Коппа–Неймана) характерны для жидких металлических систем, в которых имеются интерметаллические соединения в твердой фазе [20]. Положительные значения ΔC_p указывают на структурную неоднородность жидкой

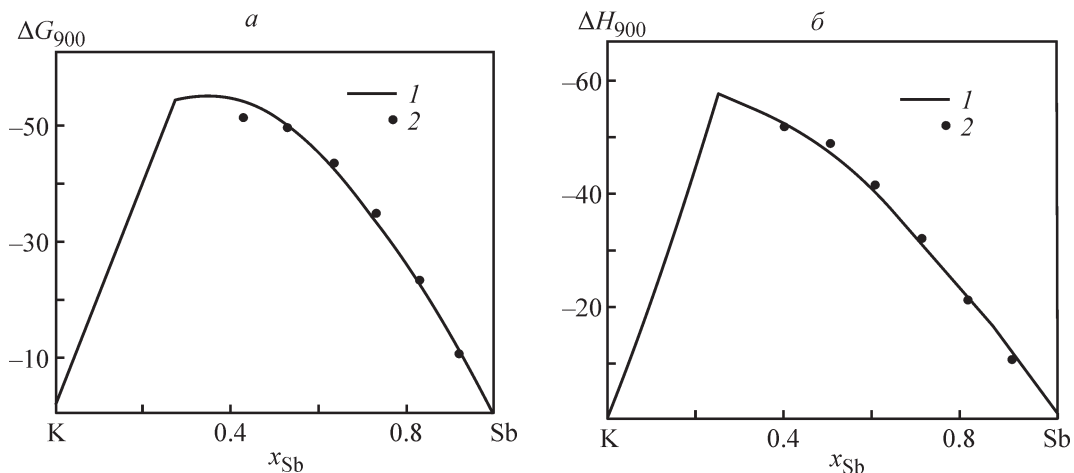


Рис. 5. Сопоставление расчетных [8] (1) и экспериментальных [18] (2) значений изменения энергии Гиббса ΔG (кДж·моль⁻¹) (а) и энтальпии ΔH (кДж·моль⁻¹) (б) при образовании жидкого сплава системы К–Sb при 900 К.

фазы, наличие структурных группировок (ассоциатов). С ростом температуры происходит постепенный распад ассоциатов и величина ΔC_p уменьшается. В работе [20] эти процессы подробно рассмотрены на примере жидких сплавов щелочных металлов со свинцом.

В работе [19] энтальпия плавления соединения $K_{25}Sb_{75}$ указывается равной $11.35 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а энтропия плавления — $12.93 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (температура плавления соединения принимается равной $887 \pm 2 \text{ К}$).

На наличие ассоциатов в жидкой фазе указывает и концентрационная зависимость функции избыточной стабильности ($\Delta F_{\text{изб}}$, кДж), предложенной Даркеном (Darken, 1967), которая может быть рассчитана для конкретных состава и температуры по уравнению

$$\Delta F_{\text{изб}} = \frac{RT}{1 - x_K} \left(\frac{\partial \ln \gamma_K}{\partial x_K} \right).$$

Зависимость $\Delta F_{\text{изб}} = f(x_K)$ по данным работы [19] приведена на рис. 6, максимум кривой лежит приблизительно при $x_K = 0.53$, т. е. в области образования соединения $K_{25}Sb_{75}$. Данных о термодинамических свойствах жидких сплавов при $x_K > 0.65$ не имеется. Однако можно ожидать, что на кривой зависимости избыточной стабильности от состава жидкого сплава будет другой максимум, вблизи состава соединения $K_{3}Sb_{77}$, еще больший по величине.

Результаты исследования локальной упорядоченности в жидких сплавах системы $K-Sb$ методом нейтронографии в широком интервале составов изложены и обсуждаются в работе [21].

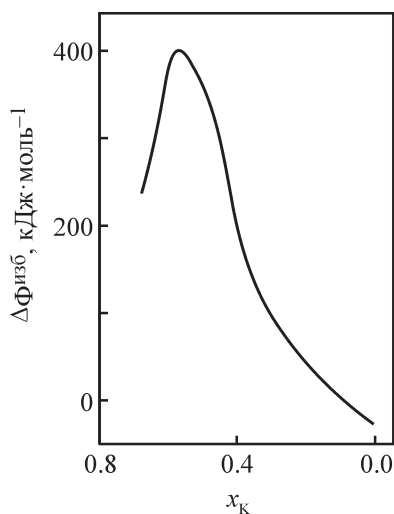


Рис. 6. Зависимость избыточной стабильности жидких сплавов системы калий–сурьма (921 К) от состава по данным работы [19].

Анодные материалы на основе сурьмы для перезаряжаемых ХИТ с участием калия

Как уже отмечалось в начале обзора [1–5], сурьма, ее композиты с углеродом в различной форме, соединения с другими элементами, сплавы с целым рядом металлов представляют собой перспективный материал для отрицательных электродов (анодов) литий-ионных, натрий-ионных и калий-ионных аккумуляторов, перезаряжаемых ХИТ на основе систем щелочной металл–халькоген. В связи с относительно большим числом не только экспериментальных исследований, но и обобщающих работ, касающихся применения сурьмы в КИА, как уже отмечалось, мы ограничимся краткой характеристикой обзоров, опубликованных в 2020 и 2021 г. [22–29], а также результатами небольшого числа экспериментальных исследований последних лет [30–39].

Весьма информативным представляется обзор японских авторов [22]. На всем его протяжении (108 с.) обсуждаются конкурентные возможности K -ионных батарей по сравнению с Li -ионными и Na -ионными. По нашей оценке, из имеющихся в обзоре [22] 477 ссылок на оригинальные исследования 188 работ непосредственно касаются КИА, опубликованы в период с 2015 по 2019 г. включительно. В разделе обзора, посвященном материалам для отрицательного электрода (анода), наряду с очень подробным обсуждением интеркаляции ионов щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+) в графит и другие формы углерода обсуждается применение Al , Ge , Sn , Pb , Sb , Bi , а также кремния и фосфора в качестве анодных материалов. В виде графиков сопоставляются величины их теоретической удельной энергии (весовые и объемные) для трех щелочных металлов и перечисленных анодных материалов. В графической форме приводятся также зависимости напряжения и изменения объема при сплавообразовании для всех рассматриваемых анодных материалов.

Теоретическая гравиметрическая удельная емкость сурьмы в КИА $660 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, она практически такая же, как в ЛИА и НИА. В то же время волюмометрическая удельная емкость сильно зависит от природы щелочного металла (в $\text{А}\cdot\text{ч}\cdot\text{л}^{-1}$): для ЛИА 1890, для НИА 1120, для КИА 760 [22].

В обзоре китайских авторов [23] (213 ссылок) отмечается значительный прогресс в исследованиях КИА, достигнутый в 2017–2019 гг. Из указанного числа ссылок 133 (62%) относятся непосредственно к изучению КИА в этот период. При описании анодных материалов особое внимание авторы уделяют соединению Sb_2S_3 , допированному серой, азотом,

графеном (G): Sb_2S_3 -S, N, G. Первоначальная емкость превышает $550 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, наблюдается хорошая циклируемость.

В заключительной части обзора [23] в табличной форме приводятся сведения о 23 катодных и 34 анодных материалах для КИА, указываются их исходная обратимая емкость ($\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), средняя величина напряжения (В), емкость при определенной указываемой плотности тока ($\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), потеря исходной емкости после определенного числа циклов. Таблица составлена на основании экспериментальных данных последних лет, приводятся ссылки на соответствующие исследования. Для анодных материалов с участием сурьмы включены данные для композита $Sb-C$ и уже упоминавшегося соединения на основе Sb_2S_3 .

Обзоры [22] и [23] в сумме дают по существу полное представление о состоянии исследований КИА к середине 2020 г. Тем не менее остановимся еще на нескольких обобщающих работах.

В относительно небольшом обзоре авторов из Индии [24] из имеющихся 114 ссылок 68 непосредственно относятся к КИА, все эти статьи опубликованы в период с 2015 г. до середины 2020 г. Авторами приводится диаграмма, иллюстрирующая рост числа исследований, путем подсчета в статьях ключевых слов «*Potassium ion batteries*».

Структура обзора [24] аналогична другим обзорам [22, 23]: введение, катодные материалы, анодные материалы, электролиты, связывающие вещества. В вводной части авторы подчеркивают, что содержание лития в земной коре только 0.0017% (по другим данным, 0.0065% [6]), что может вызвать «*Lithium crisis*». Большое внимание уделяется во введении сопоставлению показателей разрабатываемых аккумуляторов, основанных на процессах интеркаляции ионов. Из числа катодных материалов для КИА в работе [24] описаны: «*Potassium blue*» (ферроцианиды с участием различных металлов), слоистые металлические оксиды. Из числа анодных материалов на первом месте, как и в других обзорах, углерод и углеродсодержащие композиты.

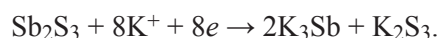
Обсуждается также применение олова, его соединения с фосфором, органические материалы. В заключительной части обзора [24] авторы весьма положительно оценивают перспективы использования КИА.

Относительно небольшой обзор китайских авторов [25] (102 ссылки, 43 из них на работы, опубликованные в 2018–2020 гг.) посвящен частному вопросу — исследованиям анодных процессов в КИА, сопровождающихся сплавообразованием.

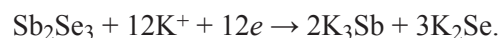
Рассмотрены анодные материалы на основе фосфора, кремния, олова, сурьмы, висмута. Результаты исследований суммированы в таблице. Для сурьмы обсуждаются работы с применением нанопористой сурьмы, композитов $Sb-C$, $Sb-C, N, S$.

В разделе обзора [25], посвященном сурьме, графически представлена зависимость между потенциалом электрода (относительно калия) и теоретическим значением удельной емкости (рис. 7). При конечном разряде до K_3Sb теоретическая удельная емкость составляет $660 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Эта же величина указывается и в других работах.

Обзор, в котором рассматриваются исследования, связанные с применением в КИА анодных материалов на основе сурьмы, представлен группой авторов из Австралии и Китая [26] (105 ссылок, из них 70 опубликовано в 2018–2020 гг.). В вводной части сопоставлены теоретические значения удельной емкости ряда калийсодержащих соединений при составах, соответствующих разряду (рис. 8). В обзоре рассмотрены металлические сурьмяные аноды, наноструктурированная сурьма, ее гибридизация, сплавы на основе сурьмы ($SnSb$, $BiSb$), халькогениды сурьмы Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 . Для сульфида сурьмы процесс разряда описывается уравнением



Для селенида сурьмы аналогичное уравнение имеет вид



В связи с изменением объема при протекании этих электродных процессов целесообразно в обоих случаях применять их композиты с углеродом: $Sb_2S_3 + C$ и $Sb_2Se_3 + C$. В обзоре [26] рассмотрены электрод-

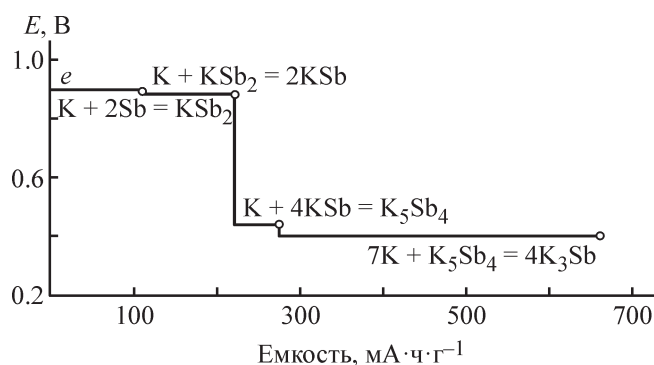


Рис. 7. Зависимость между потенциалом электрода (относительно калия) и теоретическим значением удельной емкости.

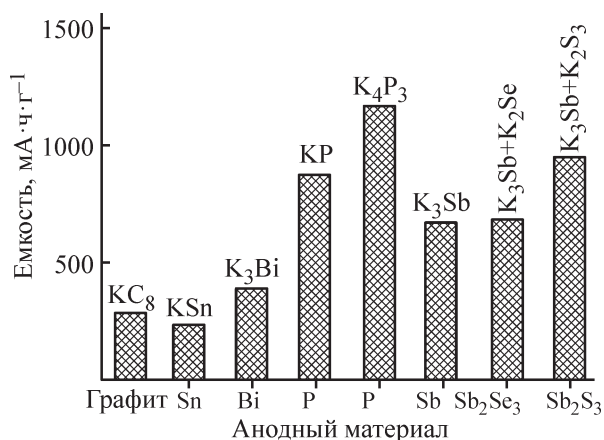
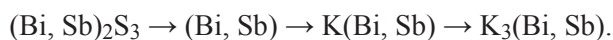


Рис. 8. Теоретические значения калийсодержащих анодных материалов при составах, соответствующих разряду.

ные реакции для более сложного сульфида $(\text{BiSb})_2\text{S}_3$. Процесс разряда протекает по стадиям:



В большой сводной таблице в обзоре [26] сопоставлены результаты 22 исследований КИА с анодами на основе сурьмы.

Еще один обзор, посвященный процессам с применением анодов на основе сурьмы в натрий-ионных и калий-ионных батареях, опубликован китайскими авторами в 2021 г. (июль 2021 г., 157 ссылок на оригинальные работы, из них 87 ссылок на статьи, опубликованные в 2018–2021 гг.) [27]. На протяжении всего обзора сопоставляются в графической и табличной формах результаты применения анодов на основе сурьмы в НИА и в КИА. Отмечая положительные стороны в применении сурьмы, ее сплавов и композитов в качестве анодного материала, авторы указывают и на отрицательную сторону — увеличение объема в разрядном процессе. Целый ряд экспериментальных исследований, направленных на устранение этого недостатка, обсуждается авторами обзора [27].

В относящейся к КИА части обзора [27] выделяются такие группы анодных материалов: индивидуальная сурьма, включая ее наноструктурную форму, оксиды сурьмы, сульфида и селенида сурьмы, сплав сурьмы с различными металлами. Эти материалы служат основой различных композитов. В заключительной части обзора в табличной форме суммированы электрохимические показатели двадцати экспериментальных исследований КИА с анодным материалом на основе сурьмы. Из числа включенных в таблицу результатов работ 3 опубликованы в 2019 г., 14 — в 2020 и 3 — в 2021 г.

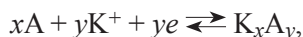
Современному состоянию и перспективам развития перезаряжаемых источников тока с участием калия посвящена работа [28] (Китай, Сингапур, Австралия, 160 ссылок). В раздел «Анодные материалы» включены сведения об анодных процессах с участием кремния, олова, фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута. Для сурьмы указываются те же характеристики: теоретическая емкость $660 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, изменение объема 400%. Путем применения наноструктурированного и допированного композита на основе сурьмы удастся достичь таких результатов: обратимая емкость $225 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 2000 циклов (ток $1 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$).

В очень содержательном обзоре [29] (497 ссылок), представленном большим коллективом авторов из Великобритании и Китая, анализируется состояние исследований калий-ионных аккумуляторов и обсуждаются дальнейшие перспективы работ в этом направлении. В обзор включены следующие разделы: введение, катодные материалы, анодные материалы, методы синтеза электродных материалов, характеристики полных КИА (*Full cell PIBs*), заключение с анализом перспектив применения КИА. Во введении, в частности, приводится график роста числа публикаций, в которых изучались КИА, за период с 2015 г. до декабря 2020 г. по данным *Web of Science*. Общее число публикаций за указанный период около 420. Во введении также приводятся оригинальные диаграммы, наглядно иллюстрирующие имеющиеся в распоряжении электродные материалы и электролиты.

Из числа катодных материалов в обзоре прежде всего рассмотрены *Prussian blue* и его аналоги, слоистые оксиды переходных металлов, полианионные соединения, органические материалы. Для всех видов катодных материалов обсуждаются возможность их оптимизации, перспективы применения. По ориентировочной оценке, в разделе, посвященном катодным материалам, рассмотрено около ста исследований, причем свыше половины из них опубликовано в 2019 и 2020 г.

Большое внимание в обзоре [29] уделено анодным материалам. Обсуждаются интеркаляционные аноды, аноды конверсионного типа, аноды со сплавообразованием. Весьма информативной представляется сводная таблица, в которой суммированы сведения об анодных материалах для КИА. Она составлена на основании экспериментальных данных 140 исследований, причем свыше 90 из них опубликованы в 2019 и 2020 г. Для каждого включенного в таблицу анодного материала указаны присущая ему анодная реакция (*Insertion, Conversion, Alloying*), удельная

емкость ($\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), интервал потенциалов (В), другие показатели процесса. Образование сплава описывается реакцией



где А — исходный компонент, образующий сплав с калием; K_xA_y — конечный продукт реакции.

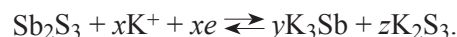
В обзоре [29] в качестве анодных материалов в процессах сплавообразования обсуждаются олово, сурьма, висмут, фосфор, сплавы и композиты на их основе. В разделе «*Antimony anode*» в качестве примеров рассмотрены исследования последних лет, приводятся достигнутые результаты, прогнозируется перспективность применения сурьмы в качестве основы анодов, важная роль отводится наноструктурам.

Рассмотрим ряд экспериментальных исследований с анодами на основе сурьмы, в которых достигнуты для КИА высокие эксплуатационные характеристики в последние годы (2019–2021). В работах [30–34] приведены результаты применения сурьмы и ее композитов с углеродом преимущественно в виде наноструктур. Так, например, в работе [31] показано положительное влияние введения фосфора в нанокompозит Sb–S, обеспечивающее стабильную емкость при циклировании. Применение в работе [32] нанокompозита Sb–C уже с рядом добавок позволило удерживать обратимую емкость $225 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 2000 циклов при токе $1 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$. Очень высокие результаты достигнуты при использовании в качестве анодного материала сурьяно-графитового композита [33]: обратимая емкость $524 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе $50 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ сохранялась на 96.8% в течение 100 циклов. При токе $1000 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ емкость составляла $340 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Высокие показатели при применении анодов на основе сурьмы достигнуты в работе, представленной большим коллективом авторов (Китай, Саудовская Аравия, Южная Корея) [34]. При токе $100 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ емкость $628 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, при $1000 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ $305 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Емкость остается стабильной в течение 200 циклов.

В работе [35] рассмотрен механизм электрохимических процессов при использовании в качестве анодного материала сплава Sn–Sb, в КИА достигается удельная емкость выше $300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. В другом исследовании [36] рассмотрены зарядно-разрядные процессы с участием сплава Bi–Sb. При заряде: $(\text{Bi}, \text{Sb}) \rightarrow \text{K}(\text{Bi}, \text{Sb}) \rightarrow \text{K}_3(\text{Bi}, \text{Sb})$, и обратная последовательность при разряде. Отмечаются особо высокие показатели: разрядная емкость $611 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе $100 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ и $300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при $1000 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$.

Авторами работы [37] всесторонне изучен механизм электрохимических процессов для композита

Sb_2S_3 –восстановленный оксид графена (Sb_2S_3 –rGO), получены высокие значения обратимой емкости. Зарядно-разрядный процесс для сульфида сурьмы в первом приближении может быть описан следующим уравнением:



Предположительно: $x = 8, y = 2, z = 1$. Такой механизм приводит к расчетной величине удельной емкости $630 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Многочисленные опыты с указанным выше композитом привели к более высоким значениям обратимой емкости. Все это подробно анализируется в работе [37].

Интересные результаты получены в работе [38], в которой в качестве анодного материала применялся сложный гетероструктурный капсулированный композит, включающий сурьму, сульфид молибдена (MoS_2), допированный азотом графен (MS@C). Была зафиксирована обратимая емкость $359.5 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе $0.05 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ и весьма высокая степень стабильности при циклировании: потеря емкости составляла 0.027% за один цикл при длительном циклировании (1000 циклов, ток $2 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$).

В работе [39] подробно излагаются результаты применения в качестве анодного материала сложного композита на основе селенида сурьмы (Sb_2Se_3) в наноструктурной форме. Анодный материал включал также допированные азотом слои углерода и графен. Анодный процесс слагался из конверсионного и сплавообразующего механизмов. Обратимая удельная емкость составляла около $590 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и оставалась достаточно стабильной свыше 350 циклов.

Заключение

В данном обзоре, как уже упоминалось, основное внимание уделяется термодинамическим свойствам системы калий–сурьма в твердом и жидком состояниях, электрохимическому поведению сурьмы при ее катодной поляризации в различных средах.

Приводимые нами сведения о термодинамических свойствах твердых фаз дополняют обобщения в этой области Сангстера и Пелтона [7], Шлезингера [10]. Полученные в нашей работе данные о термодинамических свойствах жидких сплавов калия с сурьмой [18] и аналогичные на 15 лет позднее результаты исследования Сабунги с соавторами [19] полностью согласуются между собой и соответствуют расчетным величинам [8]. Жидкие сплавы системы K–Sb характеризуются значительными отрицательными отклонениями от идеального поведения.

Ввиду большого интереса к тематике, связанной с применением калия в системах преобразования энергии, за очень короткий промежуток времени был опубликован целый ряд обзоров [5]. Мы ограничились краткой информацией только об обзорах, опубликованных в 2020 и 2021 г. и содержащих какие-либо сведения о применении в КИА в качестве анодного материала сурьмы, ее сплавов, соединений, композитов сложного состава на основе сурьмы.

В ряде рассмотренных экспериментальных исследований сурьмасодержащих анодных материалов для КИА показана возможность сочетания высоких энергетических характеристик с длительным циклированием при минимальных потерях емкости.

Конфликт интересов

А. Г. Морачевский заявляет, что он является членом редколлегии Журнала прикладной химии.

Информация об авторах

Морачевский Андрей Георгиевич, д.т.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7122-9932>

Список литературы

- [1] Морачевский А. Г., Белоглазов И. Н., Касымбеков Б. А. Калий. Свойства, производство, применение. М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2000. 192 с.
- [2] Морачевский А. Г. Сплавы системы литий–сурьма: фазовая диаграмма, термодинамические свойства, электрохимическое поведение в расплавленных и неводных электролитах, применение в литий-ионных аккумуляторах (обзор) // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 11. С. 1521–1533 [Morachevskii A. G. Lithium-antimony alloys: Phase diagram, thermodynamic properties, electrochemical behavior in molten and nonaqueous electrolytes and use in lithium-ion batteries // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 11. P. 1617–1649].
- [3] Морачевский А. Г., Демидов А. И. Термодинамика и электрохимия сплавов сурьмы со щелочными металлами. СПб: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2018. 146 с.
- [4] Морачевский А. Г. Термодинамические и электрохимические исследования сплавов системы натрий–сурьма (обзор) // ЖПХ. 2019. Т. 91. № 3. С. 275–285 [Morachevskii A. G. Thermodynamic and electrochemical studies of sodium-antimony alloys // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 91. N 3. P. 321–331. https://doi.org/10.1134/S_0044461819030010].
- [5] Морачевский А. Г., Попович А. А. Перезаряжаемые источники тока на основе калия и его соединений. // Материаловедение. Энергетика. 2020. Т. 26. № 3. С. 70–79. <https://doi.org/10.18721/JEST.26305>
- [6] Морачевский А. Г., Попович А. А. Прогресс в исследованиях калий-ионных аккумуляторов // Материаловедение. Энергетика. 2021. Т. 27. № 1. С. 41–50. <https://doi.org/10.18721/JEST.27104>
- [7] Sangster J., Pelton A. D. The K-Sb (Potassium-antimony) system // J. Phase Equilib. 1993. V. 14. N 4. P. 510–514.
- [8] Liu Y., Xu J., Kang Z., Wang J. Thermodynamic descriptions and phase diagrams for Sb-Na and Sb-K binary systems // Thermochim. Acta. 2013. V. 569. P. 119–126. <https://doi.org/10.1016/jtca.2013.07.009>
- [9] Морачевский А. Г., Бочагина Е. В. Термодинамический анализ процессов сплавообразования в системе калий–сурьма // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 11. С. 1790–1794.
- [10] Schlesinger M. E. Thermodynamic properties of solid binary antimonides // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 8066–8092. <https://doi.org/10.1021/cr400050e>
- [11] Воронин Г. Ф., Шюу Н. Т., Мухамеджанова Н. М., Герасимов Я. И. Термодинамические свойства соединений калия с сурьмой // ЖФХ. 1967. Т. 41. № 11. С. 2978–2981.
- [12] Gerasimov J. I., Voronin G. F., Shiu N. T. Thermodynamic properties A (I) + B (V) intermetallic compounds // J. Chem. Thermodyn. 1969. V. 1. N 5. P. 425–434.
- [13] Герасимов Я. И., Воронин Г. Ф., Шюу Нгуен Тхак. Термодинамические свойства интерметаллических соединений A^IB^V // Герасимов Я. И. Избранные труды. Общие вопросы физической химии и термодинамики. Термодинамические основы материаловедения. М.: Наука, 1988. С. 204–213.
- [14] Бородкина Н. К. Термодинамические исследования фоточувствительных соединений калия с сурьмой // Работы по термодинамике и кинетике химических процессов. Л., 1974. С. 144–147.
- [15] Клебанов Е. Б., Шестеркина И. И., Морачевский А. Г. Термодинамические свойства соединений калия с сурьмой // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1987. № 4. С. 35–37.
- [16] Морачевский А. Г., Клебанов Е. Б., Шаривкер Е. С., Ерофеева Г. И. Катодная поляризация твердой сурьмы в расплавленном полисульфиде калия // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 10. С. 1392–1393.
- [17] Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценко И. Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике сплавов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 334 с.
- [18] Быкова М. А., Морачевский А. Г. Термодинамические свойства жидких сплавов системы калий–сурьма // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1972. № 1. С. 79–80.
- [19] Saboungi M.-L., Ellefson J., Johnson G. K., Freyland W. Liquid potassium-antimony alloys: Investigation of some thermodynamic properties // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 9. P. 5812–5817.

- [20] Морачевский А. Г., Фурсова Е. Г. Термодинамика жидких металлов и сплавов. СПб: Изд-во «Лань», 2016. 240 с.
- [21] Bergman C., Seifert-Lorenz K., Coulet M. V., Ceolin R., Belissent R., Hafner J. Local order in liquid potassium-antimony studied by neutron scattering and ab initio molecular dynamics // *Europhys. Lett.* 1998. V. 43. N 5. P. 539–545.
- [22] Hosaka T., Kubota K., Hameed A. S., Komaba S. Research development on K-ion batteries // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. P. 6358–6466. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00463>
- [23] Rajagopalan R., Tang Y., Ji X., Jia C., Wang H. Advancements and challenges in potassium ion batteries: A comprehensive review // *Adv. Funct. Mater.* 2020. N 1909486 (1 of 35). <https://doi.org/10.1002/adfm.201909486>
- [24] Anoopkumar V., Bibin J., Merry T. D. Potassium ion batteries: Key to future large scale energy storage? // *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. V. 3. N 10. P. 9478–9492. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01574>
- [25] Lei K.-X., Wang J., Chen C., Li S.-Y., Wang S.-W., Zheng S.-J., Li F.-J. Recent progresses on alloy-based anodes for potassium-ion batteries // *Rare Metals* (online 29 June 2020). <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01463-9>
- [26] Gao H., Guo X., Wang S., Zhang F., Liu H. Antimony-based nanomaterials for high-performance potassium-ion batteries. <https://doi.org/10.1002/eom2.12027> (*EkoMat.* 2020. 1–19).
- [27] Chen B., Liang M., Wu G., Zhu S., Zhao N., He C. Recent development of antimony-based for sodium and potassium-ion batteries // *Trans. Tianjin Univ.* (online 24 July 2021). <https://doi.org/10.1007/s12209-021-00304-9>
- [28] Xu J., Dou S., Cui X., Liu W., Zhang Z., Deng Y., Hu W., Chen Y. Potassium-based electrochemical energy storage devices: Development status and future prospect // *Energy Storage Mater.* 2021. V. 34. P. 85–106. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.09.001>
- [29] Min X., Xiao J., Fang M., Wang W., Zhao Y., Liu Y., Abdelkader A. M., Xi K., Kumar R. V., Huang Z. Potassium-ion batteries: Outlook on present and future technologies // *Energy Environ. Sci.* 2021. V. 14. P. 2186–2243. <https://doi.org/10.1039/d0ee02917c>
- [30] Zheng J., Yang Y., Fan X., Ji G., Ji X., Wang H., Hou S., Zachariah M. R., Wang C. Super stable antimony-carbon composite anodes for potassium-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 615–623. <https://doi.org/10.1039/C8EE028368>
- [31] Sultana I., Rahman M. M., Liu J., Sharma N., Ellis A. V., Chen Y., Glushenkov A. M. Antimony-carbon nanocomposites for potassium-ion batteries: Insight into the failure mechanism in electrodes and possible avenues to improve cyclic stability // *J. Power Sources.* 2019. V. 413. P. 476–484. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.017>
- [32] Ge X., Qiao M., Du Y., Li Y., Bao J., Zhou X. Enabling superior electrochemical properties for highly efficient potassium storage via impregnating ultrafine Sb nanocrystals within nanochannel-containing carbon nanofibers // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 14578–14583. <https://doi.org/10.1002/anie.201908918>
- [33] Liu Q., Fan L., Chen S., Su S., Ma R., Han X., Lu B. Antimony-graphite composites for a high-performance potassium-ion battery // *Energy Technol.* 2019. V. 7. N 1900634 (1 of 7). <https://doi.org/10.1002/ente.201900634>
- [34] Zhou L., Cao Z., Zhang J., Cheng H., Liu G., Park G.-T., Cavallo L., Alshareef H. N., Sun Y.-K., Ming J. Electrolyte-mediated stabilization of high-capacity micro-sized antimony anodes for potassium-ion batteries // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. N 2005993 (1 of 10). <https://doi.org/10.1002/adma.202005993>
- [35] Gabaudan V., Berthelot R., Sougrati M. T., Lippens P.-E., Monconduit L., Stievano L. SnSb vs Sn: Improving the performance of Sn-based anodes for K-ion batteries by synergetic alloys with Sb // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. P. 15262–15270. <https://doi.org/10.1039/c9ta03760h>
- [36] Wang J., Fan L., Liu Z., Chen S., Zhang Q., Wang L., Yang H., Yu X., Lu B. In situ alloying strategy for exceptional potassium-ion batteries // *ACS Nano.* 2019. V. 13. P. 3703–3713. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00634>
- [37] Lakshmi V., Mikhaylov A. A., Medvedev A. G., Zhang C., Ramireddy T., Rahman M., Cizek P., Golberg D., Chen Y., Lev O., Prikhodchenko P. V., Glushenkov A. M. Probing electrochemical reactivity in an Sb₂S₃ — containing potassium-ion battery anode: Observation of an increased capacity // *J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. P. 11424–11434. <https://doi.org/10.1039/D0TA03555F>
- [38] Cao L., Zhang B., Xia H., Wang C., Luo B., Fan X., Zhang J., Ou X. Hierarchical chrysanthemum-like MoS₂/Sb heterostructure encapsulated into N-doped graphene framework for superior potassium-ion storage // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 387. N 124060. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124060>
- [39] Wang S., Xiong P., Cuo X., Zhang J., Gao X., Zhang F., Tang X., Notten P., Wang G. A stable conversion and alloying anode for potassium-ion batteries: A combined strategy of encapsulation and confinement // *Adv. Funct. Mater.* 2020. N 2001588 (1 of 10). <https://doi.org/10.1002/adfm.202001588>