

СИСТЕМА КАЛИЙ–СЕРА: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА (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 9 мая 2020 г.
После доработки 18 мая 2020 г.
Принята к публикации 7 июля 2020 г.

В первые два десятилетия XXI века наблюдается значительный рост числа публикуемых исследований, направленных на совершенствование существующих и разработку новых химических источников тока (ХИТ) с участием щелочных металлов. В 1990–1991 гг. началось крупномасштабное производство литий-ионных аккумуляторов. С того времени во многих сотнях, может быть тысячах, работ для них предлагаются новые анодные и катодные материалы, электролиты, обладающие теми или иными полезными качествами. основополагающие исследования в этой области, выполненные в семидесяте-восьмидесятые годы прошлого века, в 2019 г. отмечены присуждением Нобелевской премии по химии. С начала XXI века большое число публикуемых работ посвящается также изучению натрий-ионных аккумуляторов, перезаряжаемых ХИТ на основе систем литий–халькоген и натрий–халькоген, пригодных для использования при комнатной температуре. Начиная с 2013 г. во все возрастающем количестве публикуются экспериментальные исследования в области калий-ионных аккумуляторов, систем калий–халькоген и калий–кислород (в 2017 г. по тематике, связанной с перезаряжаемыми калиевыми батареями, опубликовано 72 работы). В данном небольшом обзоре рассмотрены термодинамические и электрохимические исследования системы калий–сера разных лет, а также опубликованные в самые последние годы сведения о ХИТ на основе системы калий–сера.

Ключевые слова: система калий–сера; термодинамика полисульфидов калия; термодинамика жидких сплавов калий–сера; химические источники тока на основе системы калий–сера

DOI: 10.31857/S0044461820080010

Введение

Очень кратко упомянем об основных этапах развития исследований в области создания перезаряжаемых ХИТ на основе систем щелочной металл–халькоген для комнатной температуры в XXI веке.

Из числа различных обобщений, относящихся к ХИТ на основе системы литий–сера для комнатной

температуры, наиболее информативным представляется обзор [1] (University of Texas, USA, 2014). Авторы анализируют очень большое число исследований, выполненных по 2013 г. (включительно), рассматривают историю создания ХИТ на основе системы литий–сера для комнатной температуры, протекающие зарядно-разрядные процессы, катодные материалы (сера и композиты на ее основе), конструкции аккумуляторов, достигнутые технологические результаты. В обзоре почти исключительно

* Статья публикуется в авторской редакции.

используются работы XXI века, особенно много работ, опубликованных в 2010–2013 гг. Достигнутый прогресс в изучении литий-серных батарей и перспективы их дальнейшего развития обсуждаются теми же авторами в работе [2].

Состоянию исследований, связанных с применением различных анодных и катодных материалов, перспективных электролитов, включая твердые электролиты для батарей на основе системы литий-сера, посвящены также работы [3, 4]. В обзоре [5] (Singapore, USA, P. R. China, 2016) особое внимание уделено конструкционным материалам и конструированию батарей на основе систем литий-сера с высокими энергетическими показателями. Авторами рассмотрено 228 работ, преимущественно опубликованных в 2010–2016 гг. (62%).

В большом обзоре Адельгейма с соавторами [6] (Germany, 2015) сопоставляются системы Li–O₂ и Na–O₂, Li–S и Na–S. Обзор содержит 267 ссылок в значительной степени на работы предшествующих лет (75% ссылки на работы, опубликованные в 2010–2014 гг.). Авторы очень обстоятельно, в табличной форме сравнивают теоретические энергетические характеристики для разрядно-зарядных процессов в системах на основе Li–S и Na–S.

В небольшом обзоре [7] кратко рассмотрены опубликованные с 2007 по 2017 г. основные исследования в области создания аккумулятора на основе системы Na–S для комнатной температуры. В большинстве упомянутых исследований достигается удельная емкость не менее 450–500 мА·ч·г⁻¹ при стабильной циклируемости. В обзоре [8] основное внимание уделяется термодинамическим и электрохимическим исследованиям системы натрий-сера разных лет и применению этой системы в перезаряжаемых ХИТ в расплавленном состоянии с твердым электролитом и при комнатной температуре. В монографии [9] суммированы термодинамические и электрохимические исследования систем Na–S и Li–S, рассматриваются области их применения в перезаряжаемых ХИТ. Приводятся также сведения о термодинамических свойствах других систем литий-халькоген и натрий-халькоген: Li–Se, Li–Te, Na–Se, Na–Te, обсуждаются перспективы использования их в перезаряжаемых ХИТ.

В 2017 г. появилось первое обобщение исследований перезаряжаемых ХИТ с участием калия [10] (USA, Spain), в основном рассматриваются калий-ионные батареи для комнатной температуры, сопоставляются их характеристики. Калий-ионные аккумуляторы привлекают внимание благодаря низкой цене исходных материалов, надежной ионной проводимости электролита, более высокому разрядному напряжению. В обзоре [10] содержится 109 ссылок

на работы разных лет, заметную роль играют публикации 2016 (19.8%) и 2017 г. (26.6%).

Большой обзор [11] (Republic of Korea), опубликованный в 2018 г., посвящен прогрессу, достигнутому в разработке перезаряжаемых батарей с участием калия для комнатной температуры. Основное внимание уделено калий-ионным аккумуляторам, но отдельный раздел обзора содержит анализ работ, связанных с изучением ХИТ на основе системы калий-сера, обсуждаются работы, опубликованные в 2014–2018 гг.

Достоинства калий-ионных аккумуляторов, анодные, катодные материалы, электролиты, конструирование ХИТ и механизм протекающих процессов рассмотрены в обзоре [12] (Australia). Авторами обсуждается возможность допирования серой электродных материалов, приводятся ссылки на исследования перезаряжаемых источников тока на основе систем калий-сера и калий-селен. Обзоров, посвященных ХИТ непосредственно на основе системы калий-сера, нам пока не известно.

Фазовая диаграмма системы калий-сера

Диаграмма состояния системы калий-сера в области составов K₂S–S изучалась неоднократно различными методами. По уточненным данным, включенным в работы [13–15], в системе образуются шесть соединений, причем все они плавятся конгруэнтно: K₂S (т. пл. 948 ± 20°C), K₂S₂ (487°C), K₂S₃ (302°C), K₂S₄ (154°C), K₂S₅ (206°C) и K₂S₆ (189°C). По крайней мере у трех соединений, как это видно из рис. 1, пики на кривой ликвидуса проявляются очень нечетко. В сводке [13] отмечается сложность препаративного синтеза большинства полисульфидов калия. Реакция взаимодействия чистых компонентов начинается при слабом их нагревании, сопровождается большим экзотермическим эффектом и ведет к образованию только наиболее высокотемпературного

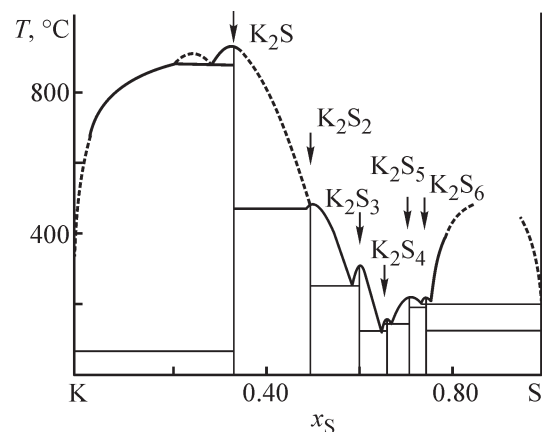


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы калий-сера.

из полисульфидов — K_2S . Наиболее детально синтез полисульфидов калия со ссылками на первоисточники рассмотрен в монографии [14].

Термические свойства полисульфидов калия в интервале составов от 45 до 82 мас% серы ($0.50 \leq x_S \leq 0.85$) при их плавлении и вблизи температуры плавления (предплавление) изучались методом дифференциальной сканирующей калориметрии [16]. Авторы отмечают выраженную склонность полисульфидов калия к переохлаждению, что затрудняет точное определение их температур плавления. Вероятная погрешность указанных выше величин составляет $\pm 5^\circ C$. Авторами подтверждено наличие области расслоения в богатой калием части системы калий–сера. Границы обширной области расслоения в богатой серой области составов надежно не установлены (рис. 1).

Термодинамические свойства полисульфидов калия в твердом состоянии

Сведения о стандартных термодинамических свойствах полисульфидов калия суммированы в работах [13–16]. В табл. 1 данные приводятся исходя из оригинальных работ и сопоставляются с величинами, рекомендуемыми в справочнике [17]. В работе [18] энтальпии образования полисульфидов калия определены из величин тепловых эффектов их взаимодействия с 0.1 н. раствором H_2SO_4 при $25^\circ C$. В спра-

вочнике [17] эти величины были лишь пересчитаны с учетом более новых данных о термодинамических свойствах веществ, участвующих в рассматриваемом процессе. Энтальпия образования в работе [19] получена методом фторной калориметрии.

Значения стандартных энтропий для соединений K_2S , K_2S_3 , K_2S_4 в справочнике [17] оценивали методом Латимера [20, 21]. Для K_2S стандартная энтропия рассчитана также методом, предложенным Ворониным [22]. Расчет величины S_{298}° методом Келли [21] приводит к близкому результату: $117 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Для соединения K_2S_5 величина S_{298}° вычислена на основании экспериментального определения теплоемкости C_p° в интервале температур 10–298 К [23]. Расчет методом Латимера дает значение S_{298}° , равное $248.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. На рис. 2 приведена зависимость стандартной энтропии полисульфидов калия от числа атомов серы в молекуле полисульфида. Из графика путем экстраполяции получено значение S_{298}° для K_2S_6 , включенное в табл. 1 [15].

Теплоемкость полисульфидов калия в твердом состоянии по данным работы [18] приведена в табл. 2.

Экспериментально определенные значения теплоемкости заметно выше рассчитываемых по правилу аддитивности исходя из значений теплоемкости чистых компонентов в соответствующем агрегатном состоянии.

В упоминавшейся монографии [14] со ссылками на предшествующие справочные издания для эн-

Таблица 1

Термодинамические характеристики полисульфидов калия по данным различных исследований

K_2S_x	$\Delta H_{298}^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$S_{298}^\circ, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta H_{пл}^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
K_2S	-381.0 ± 3.8 [18]	113.6 ± 12.6 [17]	16.1 [16]
	-406.2 ± 2.9 [19]	113.0 [22]	
	-387.0 ± 3.8 [17]		
	-377.0 [15]		
K_2S_2	-431.0 ± 2.9 [18]	146.4 ± 20.9 [17]	11.2 [23]
	-436.8 ± 2.9 [17]		18.3 [16]
K_2S_3	-467.8 ± 2.1 [18]	179.9 ± 20.9 [17]	16.2 [23]
	-473.6 ± 5.0 [17]		14.6 [23]
K_2S	-465.7 ± 2.1 [18]	213.4 ± 20.9 [17]	8.31 [23]
	-472.0 ± 2.1 [17]		14.2 [23]
K_2S_5	-496.0 ± 2.1 [18]	256.8 ± 2.5 [24]	11.6 [16]
	-475.3 ± 1.7 [17]		7.2 [23]
			25.1 [23]
K_2S_6	-468.2 ± 2.9 [18]	285 ± 5 [15]	27.0 [16]
	-474.5 ± 2.9 [17]		25.9 [23]
			26.4 [23]
			27.6 [16]

Таблица 2
Теплоемкость полисульфидов калия в твердом состоянии

Соединение	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ , при T , К				
	333	373	423	473	523
K ₂ S ₂	114.35	116.94	120.16	123.39	126.62
K ₂ S ₃	138.95	133.54	135.25	146.144	167.03
K ₂ S ₄	172.42	189.45	—	—	—
K ₂ S ₅	192.88	203.80	217.57	—	—
K ₂ S ₆	210.71	227.82	249.20	—	—

тапии образования K₂S из чистых компонентов в стандартных условиях ΔH_{298}° приводится значение -377 кДж·моль⁻¹. Каких-либо сведений о величинах стандартной энергии Гиббса ΔG_T° в работе [13] не содержится. Для расчета ΔG_{298}° реакции



использовались следующие значения энтропии участников реакции (S_{298}° , Дж·моль⁻¹·К⁻¹): для калия 64.67, для серы 32.05, для K₂S 113.6. В результате для реакции (1) в соответствии с уравнением

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$$

для $T = 298$ К получаем $\Delta G_{298}^\circ = -362.8$ кДж·моль⁻¹. Соответственно для формулы K_{0.667}S_{0.333} $\Delta G_{298}^\circ = -120.9$ кДж·моль⁻¹.

Расчет для реакции



для температуры 598 К с учетом значений $H_{598}^\circ - H_{298}^\circ$ для каждого из участников реакции (2) приводит к величине $\Delta G_{298}^\circ = -341$ кДж·моль⁻¹. Соответственно для моля K_{0.667}S_{0.333} эта величина равна -113.7 кДж·моль⁻¹.

Расчет этой же величины без учета теплоемкостей компонентов реакции по уравнению

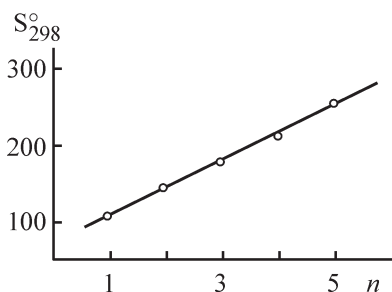
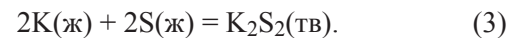


Рис. 2. Зависимость стандартной энтропии S_{298}° (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) полисульфидов калия от числа атомов серы n в молекуле полисульфида.

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_T^\circ$$

приводит к следующему результату: $\Delta G_{598}^\circ = -346$ кДж для реакции (2), что близко к полученной выше величине (-341 кДж).

С помощью последнего из приведенных уравнений была оценена [15] величина ΔG_{598}° для реакции



Получены следующие величины: для K₂S₂ величина ΔG_{598}° равна -406.1 кДж·моль⁻¹. Для моля K_{0.5}S_{0.5} — -101.5 кДж·моль⁻¹.

Термодинамические свойства жидких сплавов системы калий–серы

Впервые активность калия в жидких сплавах с серой изучалась в 1977 г. методом ЭДС с применением в качестве твердого электролита промышленных сортов стекол с содержанием 3.8–5.0 мас% K₂O [25]. Наличие в стеклах Na₂O не сказывалось на результатах измерений. Исследовалась бедная калием часть системы: $0.023 \leq x_K \leq 0.293$ (13 составов, 350–450°C). В области составов $x_K \leq 0.245$ при 450°C ЭДС цепи сохраняла практически постоянное значение 2.339 ± 0.005 В (10 составов), что указывало на наличие двухфазной области. Активность калия в жидких сплавах с серой лежала в зависимости от температуры в пределах $(4.3\text{--}5.6) \cdot 10^{-17}$. За границами области расслоения в работе [25] получены такие значения ЭДС и термодинамических функций (450°C, ΔG_K , кДж·моль⁻¹):

x_K	E , В	ΔG_K	a_K
0.269	2.182	-210.6	$6.2 \cdot 10^{-16}$
0.280	2.170	-209.4	$7.4 \cdot 10^{-16}$
0.293	2.128	-205.3	$1.5 \cdot 10^{-16}$

Оценка парциальных молярных энтропии и энтропии компонентов в области расслоения всегда затруднительна, с термодинамической точки зрения это детально рассмотрено в монографии [26]. В случае системы К–S производная $dx_{гр}/dT$ со стороны калия не равна нулю даже в относительно небольшом интервале температур ($x_{гр}$ — содержание одного из компонентов на границе раздела фаз). В системе К–S температурный коэффициент ЭДС (dE/dT) отрицателен при всех составах, с понижением температуры величина ЭДС растет, что характерно для систем с весьма сильным взаимодействием компонентов в жидком состоянии. Зависимость ЭДС от состава в изученном интервале при температуре 450°C по данным работы [25] приведена на рис. 3.

Позднее, в работе [27] система К–S также изучалась методом ЭДС с применением в качестве твердого электролита с проводимостью по ионам калия β -глинозема, что позволило охватить более широкий интервал температур: 225–325°C. Изучалась богатая серой часть системы $x_K \leq 0.412$.

В последней, третьей из известных нам работ по изучению термодинамических свойств сплавов калия с серой ($0.065 \leq x_K \leq 0.412$, 230–330°C) применялись как стеклообразный, так и керамический электролиты [28]. Поскольку промышленные сорта стекол содержат относительно мало K_2O и обладают сравнительно высоким электрическим сопротивлением при температуре ниже 400°C, было синтезировано стекло с высоким содержанием оксида калия следующего состава (мас%): K_2O — 31–34, SiO_2 — 56–58, V_2O_5 — 9–11. Керамический твердый электролит, калиевый β -глинозем, получали путем замены ионов натрия в кристаллической структуре полиалюмината натрия ионами калия [28]. ЭДС цепи

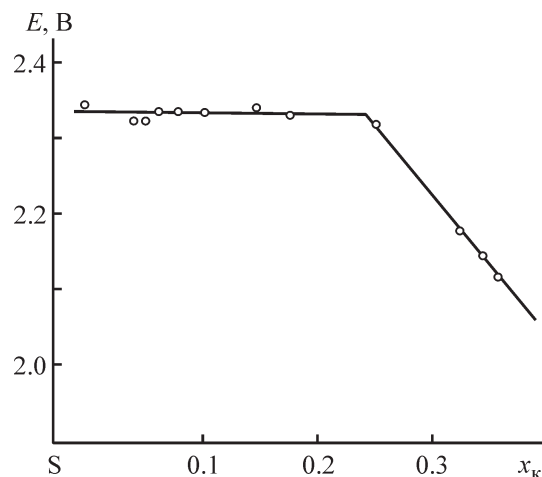


Рис. 3. Зависимость ЭДС цепи (–) К|твердый электролит|К, S(+)
от состава сплава при температуре 450°C по данным работы [25].

(–) К|Твердый электролит|К, S (+)

независимо от природы твердого электролита при нагреве и охлаждении ячейки совпадала, но наблюдалось небольшое систематическое расхождение результатов, полученных со стеклообразным и керамическим электролитами [28]. Расхождение достигало 2.5% в зоне расслоения и было значительно меньше в гомогенной области.

На основании анализа и сопоставления результатов экспериментальных исследований [25, 27, 28] в работе [15] для жидких сплавов системы калий–сера рекомендуются приводимые в табл. 3 величины.

На основании экспериментальных данных для богатой серой области составов ($x_S \geq 0.60$) и выполненных расчетов в работе [15] построена зависимость парциальной молярной энергии Гиббса калия ΔG_K

Таблица 3

Термодинамические характеристики расплавов системы калий–сера при 325°C

x_K	a_K	ΔG_K	ΔH_K	ΔG	ΔH
		кДж·моль ⁻¹			
0.05	$8.68 \cdot 10^{-21}$	-229.7	-231.9	-11.3	-11.6
0.10	$8.68 \cdot 10^{-21}$	-229.7	-232.0	-22.8	-23.1
0.15	$8.68 \cdot 10^{-21}$	-229.7	-232.2	-34.3	-34.6
0.20	$8.68 \cdot 10^{-21}$	-229.7	-232.7	-45.7	-46.3
0.25	$1.33 \cdot 10^{-20}$	-227.6	-232.8	-57.2	-57.9
0.30	$8.25 \cdot 10^{-20}$	-218.5	-227.7	-68.2	-69.4
0.35	$1.11 \cdot 10^{-18}$	-205.5	-219.4	-78.4	-80.4
0.40	$7.25 \cdot 10^{-17}$	-189.3	-208.9	-87.5	-90.7

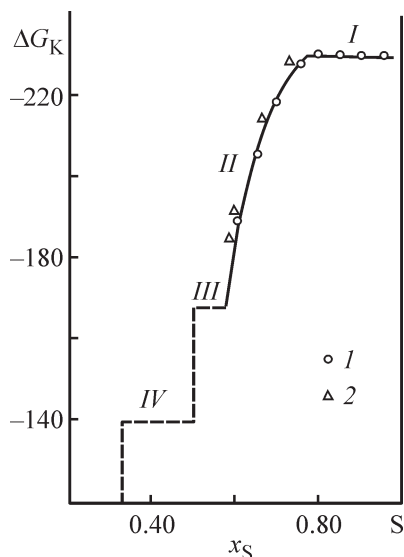


Рис. 4. Парциальная молярная энергия Гиббса калия ΔG_K (кДж·моль⁻¹) при 325°C в разных фазовых областях.

I — две жидкие фазы, *II* — жидкая фаза, *III* — K_2S_5 (тв) + жидкая фаза, *IV* — K_2S_5 (тв) + K_2S_5 (тв).

Данные работы: *1* — [15], *2* — [27].

(рис. 4) и соответствующей интегральной величины ΔG (рис. 5) от состава сплава при 325°C. По данным работы [27] для ряда составов системы калий–сера при 325°C величины ΔG_K таковы:

Полисульфид калия	Молярная доля серы x_S	ΔG_K , кДж·моль ⁻¹
$K_2S_{5.3}$	0.726	-228.4
K_2S_4	0.666	-215.1
K_2S_3	0.600	-190.8
$K_2S_{2.86}$	0.588	-186.2

Как видно из рис. 4, величины ΔG_K , указанные выше, хорошо согласуются с рекомендуемыми значениями (табл. 3).

Катодные процессы в полисульфидных расплавах

В литературе имеются сведения об электрической проводимости расплавленных полисульфидов калия. Полученные в работе [29] экспериментальные данные подробно обсуждаются в монографии [14]. Величина электропроводимости (k , Ом⁻¹·см⁻¹) сильно зависит от температуры: для K_2S_3 при повышении температуры на 100°, с 570 до 670 К, величина k возрастает с 0.199 до 0.548 Ом⁻¹·см⁻¹, повышение температуры с 560 до 660 К для K_2S_4 ведет к увеличению k с 0.153

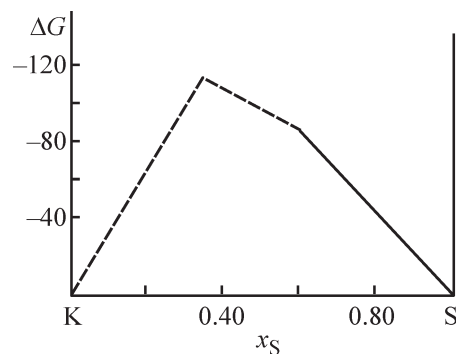


Рис. 5. Зависимость интегральной молярной энергии Гиббса ΔG (кДж·моль⁻¹) от состава сплава при 325°C по данным работы [15].

до 0.390. Для K_2S_5 при 570 К $k = 0.133$, а при 670 К — 0.334 Ом⁻¹·см⁻¹. При этом для всех полисульфидов калия зависимость $\ln k = f(T^{-1})$ нелинейна.

Для подтверждения полной аналогии в электрохимическом поведении расплавленных полисульфидов калия и других ионных жидкостей, содержащих соли калия, в работе [30] была изучена катодная поляризация сурьмы в расплавленном полисульфиде калия K_2S_4 при 240°C. Ранее аналогичные измерения проводились с рядом солевых систем, содержащих соли калия [31]. Поляризационные кривые снимались импульсным гальваностатическим методом. На исследуемый электрод последовательно налагались импульсы тока с нарастающей амплитудой и регистрацией потенциала в момент отключения. Теория метода изложена в монографии [32]. Записывались также кривые выключения после поляризации электрода током определенной плотности. Электродом сравнения служил жидкий калий при температуре эксперимента.

Калий с сурьмой образует ряд соединений: KSb_2 , KSb , K_5Sb_4 , K_3Sb [14, 33–36]. Все они не имеют видимой области гомогенности. На катодной поляризационной кривой (рис. 6) четко фиксируются четыре участка *III–VI*, где потенциал остается постоянным, и два начальных участка *I, II*, где он незначительно изменяется. Потенциал на участке *I* соответствует потенциалу индифферентного стеклоглеродного электрода в полисульфидном расплаве данного состава: (2.25 ± 0.01) В [27] (относительно калиевого электрода). Повышение плотности тока ведет к концентрационным изменениям у поверхности электрода и незначительному сдвигу потенциала в сторону меньших значений. При этом на поверхности электрода самопроизвольно формируется слой сульфида сурьмы Sb_2S_3 . Потенциал участка *II* связывается нами с разрядом ионов калия при одновременном

взаимодействии с сульфидом сурьмы, образующийся полисульфид калия растворяется в полисульфидном расплаве. Термодинамические расчеты показывают, что при 513 К (240°C) стандартный потенциал этого процесса равен (1.84 ± 0.1) В, что близко к величине потенциала участка II. Строго вертикальные участки поляризационной кривой III–VI обусловлены существованием на поверхности электрода двухфазных областей, в пределах каждой из которых активность калия остается постоянной. В соответствии с указанными выше соединениями последовательно реализуются на поверхности электрода двухфазные области: $\text{Sb} + \text{KSb}_2$, $\text{KSb}_2 + \text{KSb}$, $\text{KSb} + \text{K}_5\text{Sb}_4$, $\text{K}_5\text{Sb}_4 + \text{K}_3\text{Sb}$. Их потенциалы соответственно равны (В): 1.01 ± 0.02 , 0.86 ± 0.02 , 0.59 ± 0.01 , 0.48 ± 0.01 . Снятие поляризационных кривых аналогичным методом с применением в качестве электролита солевых смесей $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$, $\text{KNO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH}$, $\text{KNO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{CsNO}_3$ привело к весьма близким результатам, показав, что электрохимическое поведение полисульфидных расплавов не отличается от обычных легкоплавких солевых систем [30, 34] (в кДж · моль⁻¹):

Соединение	x_{K} , мол. доля К	ΔG_{513} [30]	ΔG_{513} [34]
$1/3\text{KSb}_2$	0.333	-32.4	-34.9
$1/2\text{KSb}$	0.500	-45.1	-45.3
$1/9\text{K}_5\text{Sb}_4$	0.556	-46.3	-47.1
$1/4\text{K}_3\text{Sb}$	0.750	-46.5	-50.5

Применение системы калий–сера в перезаряжаемых ХИТ для комнатной температуры

Исследования перезаряжаемых источников тока для комнатной температуры на основе систем щелочной металл–сера (Li–S, Na–S, K–S) в достаточно широких масштабах относятся к XXI веку и проводились вслед за изучением соответственно литий-ионных, натрий-ионных и калий-ионных аккумуляторов.

Как уже упоминалось во введении, начало активных исследований перезаряжаемых ХИТ на основе системы калий–сера следует относить к 2013–2014 гг. Ввиду относительно небольшого числа исследований, мы кратко рассмотрим их в хронологическом порядке. В одной из первых работ, посвященных непосредственно созданию аккумуляторов на основе системы калий–сера, были получены обнадеживающие результаты [37] (P. R. China). Анодом служил металлический калий, катод — композиты S + C. Конечным продуктом разряда был сульфид калия

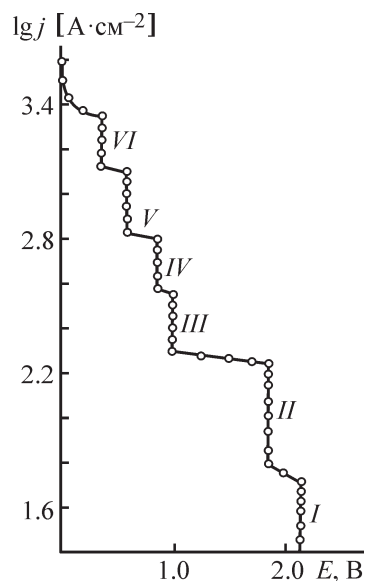


Рис. 6. Катодная поляризационная кривая, полученная на сурьмяном электроде в расплавленном полисульфиде калия при 240°C по данным работы [30].

K_2S_3 . Исходная удельная емкость ХИТ составляла $512.7 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, после 50 циклов разряда при плотности тока $50 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ емкость была $202.3 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

В работе [38] (USA) изучалась возможность использования твердого электролита с проводимостью по ионам калия $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (β -глинозем), его структура и свойства подробно описаны в монографии [14]. Однако в этом случае процессы заряда и разряда следует проводить при достаточно высоких температурах, в работе [38] исследования выполнялись при температурах 100, 150, 200, 240°C.

В работе [39] (University of Texas, USA), вероятно, впервые предложено в качестве анода применять жидкий сплав K–Na, чтобы избежать образования дендритов при выделении калия в твердом состоянии (т. пл. калия 63.55°C), температура плавления эвтектической смеси в системе K–Na довольно низкая (-12.6°C). Авторы в качестве анодного материала изучали сплавы в интервале составов от 9.2 до 58.2 мас% Na, при 25°C в этом интервале составов сплавы были жидкими. Теоретическая удельная емкость сплавов в жидкой зоне лежала в пределах от 579 для чистого калия до $629 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ для жидкого натрия. Анодный сплав находился в пористой углеродной матрице и отделялся от электролита гибкой пористой мембраной. Катодным материалом служило соединение $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$, в которое обратимо внедрялись как ионы калия, так и ионы натрия. Батарея стабильно циклировалась (400 циклов).

Цианоперовскит $\text{K}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$ ($0 \leq x \leq 2$) в качестве катодного материала, пригодного для обрати-

мого внедрения ионов калия, подробно изучался в работе [40] (USA), отмечается его низкая стоимость и достаточно высокие энергетические показатели. Рассматриваемый катодный материал пригоден также для обратимого внедрения ионов Li^+ и Na^+ .

Лиу с соавторами [41] (P. R. China) применили для ХИТ на основе системы K-S при комнатной температуре в качестве катодного материала нанокompозит, включающий серу и продукты пиролиза полиакрилонитрила. Нанокompозит обладает обратимой емкостью $270 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ($710 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в расчете на чистую серу). Отмечаются высокие эксплуатационные качества катодного материала, стабильная циклируемость. Изученный катодный материал может быть использован как в батареях на основе системы K-S , так и в калий-ионных аккумуляторах.

Хвангом и другими авторами из Республики Корея [42] изучена батарея на основе системы K-S , в которой используется католит из полисульфидов калия и анод, не содержащий свободного металла (калия). Батарея характеризуется высокой степенью безопасности при эксплуатации. В другой работе тех же корейских авторов [43] демонстрируются высокие показатели при циклировании при комнатной температуре батареи на основе системы K-S с катодом из композита, включающего сульфуризованный полиакрилонитрил (sulfurized polyacrylonitril, SPAN).

Работа [44] (University of Texas, USA) представляет собой обстоятельное исследование зарядно-разрядных процессов в элементе на основе системы K-S при комнатной температуре электрохимическими и спектроскопическими методами. Авторы подробно описывают все материалы, используемые при конструировании ячейки, методы исследования. Катодный композит отделялся от электролита сепаратором, в состав электролита входило соединение KCF_3SO_3 (1.0 M). Авторы особо отмечают высокую степень использования серы в зарядно-разрядных процессах.

Проблеме наиболее полного использования серы, условиям достижения наиболее высокой удельной емкости батареи на основе системы K-S посвящена также работа [45] (P. R. China, USA). Авторами описан синтез полисульфидов K_2S_2 и K_2S_3 , изучено их электрохимическое поведение, получены спектроскопические характеристики ионов. Работа существенно дополняет имеющиеся сведения о механизме процессов в аккумуляторах на основе системы K-S .

Причины достигаемых в батареях на основе системы K-S довольно малой величины удельной емкости (около $560 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в расчете на серу) и низкого разрядного напряжения (около 1.5 В) заключаются в образовании при разряде полисульфида с высоким содержанием серы (K_2S_3) и замедленной кинетической

дальнейшего восстановительного процесса. В работе [46] (Hong Kong) предлагается эффективный катализатор (1-methylimidazole solvated-copper), ускоряющий процесс образования K_2S . Это повышает величину обратимой емкости в расчете на серу до $922 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и величину разрядного напряжения до 1.93 В. Достижимая удельная энергия равна $1779 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ (в расчете на серу). Авторами выполнен комплекс структурных исследований.

По данным работы [47] (P. R. China), применение при комнатной температуре и карбонатном электролите в качестве катодного материала допированного иодом сульфуризованного полиакрилонитрила (iodine doped sulfurized polyacrylonitrile) позволяет получить для батареи на основе системы K-S высокие энергетические показатели при стабильном циклировании.

В работе китайских авторов [48], как и в ранее рассмотренном исследовании [39], чтобы избежать образования дендритов в батарее на основе системы K-S при комнатной температуре, применялся жидкий сплав K-Na . Его состав варьировался в пределах от 41.8 до 90.8 мас% калия. Катодом служил нанокompозит SPAN. 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 $490 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

Группой авторов из Китая и США [49] сообщается об использовании в батарее на основе системы K-S при комнатной температуре в качестве катодного материала микропористого углерода, пропитанного серой. При этом по данным авторов молекулы серы не S_8 , как это обычно считают, а S_n ($n \leq 3$). В таком случае обратимая емкость достигает $1198.3 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и после 150 циклов составляет $869.9 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ (72% от исходной). Проведенное исследование должно оказать влияние на последующую разработку ХИТ на основе системы K-S . Обсуждается возможность образования K_2S в качестве финального продукта разрядного процесса.

В работе [50] (P. R. China) показана возможность значительного повышения энергетических характеристик батареи на основе системы K-S путем применения высококонцентрированных электролитов (до 5 M). Процесс разряда описывается последовательными стадиями: $\text{S}_8 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{S}_5 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{S}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{S}_3$. Высокая концентрация основного компонента в электролите способствует уменьшению самопроизвольного растворения полисульфидов в электролите, позволяет приблизить достигаемые энергетические характеристики на каждой из стадий к теоретическим значениям, повысить суммарные показатели батареи. Авторами [50] выполнен большой комплекс электрохимических и спектроскопических исследований. Работа способствует углублению понимания

процессов, происходящих при разряде батарей на основе системы K–S, подтверждает их перспективность.

Китайскими авторами [51] описаны приготовление серного катода (confined and covalent sulfur, CCS) и его применение в элементе калий–сера при комнатной температуре. При циклировании (300 циклов) в интервале 0.8–3.0 В сохраняется 88.3% исходной емкости. Следует также отметить, что в работе [51] приводится довольно обширный библиографический список исследований ХИТ на основе систем щелочной металл (Li, Na, K–сера, 66 ссылок, 86% относится к работам, опубликованным в 2015–2018 гг.).

Заключение

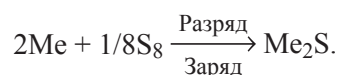
Данный обзор посвящен прежде всего термодинамическому описанию сплавов системы калий–сера в твердом и жидком состояниях. Он продолжает цикл обобщающих работ термодинамической направленности, ранее опубликованных в Журнале прикладной химии (Russ. J. Appl. Chem.) в 2015–2020 гг. (указаны год и номер журнала): Li–Si (2015, № 4), Li–Sn (2015, № 7), Li–Sb (2015, № 11), Li–Se и Na–Se (2016, № 7), Li–Ge (2016, № 10), Na–S (2017, № 5), Na–Te (2017, № 10), Na–Sn (2018, № 11), Na–Sb (2019, № 3), Li–Te (2020, № 3). В этих работах с максимальной полнотой учтены и анализируются опубликованные когда-либо исследования термодинамических свойств указанных систем и приводятся примеры их применения в ХИТ без попыток полноты охвата работ в этой области. Такой же подход относится и к данному обзору.

В самые последние годы (2017–2019) перезаряжаемые батареи для комнатной температуры с участием калия (калий-ионные аккумуляторы, ХИТ на основе систем калий–сера, калий–кислород) привлекают довольно большое внимание, появились не только экспериментальные исследования, но и ряд обобщающих работ. Кроме уже упоминавшихся во введении обзоров [10, 11] к их числу относятся обзоры, в которых основное внимание уделяется сопоставлению энергетических характеристик гибких батарей (flexible batteries) на основе серы и различных щелочных металлов (Li,

Na, K) при комнатной температуре [52] (368 ссылок, преимущественно на работы, опубликованные в 2015–2017 гг., 61%). В другой работе в общем плане рассматриваются энергетические характеристики систем металл (Li, Na, K, Mg)–сера, возможности применения их в устройствах для хранения энергии [53] (101 ссылка). К числу обобщений в этой же области можно отнести работу [54] (mini-review).

В работе [55] проведен термодинамический анализ широкого круга электрохимических систем, в которых в качестве анодного материала используются Li, Na, Mg, Zn, в число катодных материалов включена сера. Работа опубликована в 2011 г., когда системы с калием еще не рассматривались. Мы упоминаем эту работу ввиду содержащейся в ней полезной информации об энергетических возможностях систем, конкурирующих с калиевыми системами.

Сопоставим энергетические характеристики процессов заряда и разряда для систем щелочной металл (Li, Na, K)–сера по данным работы [53], приняв для всех трех металлов (Me) одну и ту же схему:



В табл. 4 приведены стандартная энергия Гиббса (ΔG° , кДж·моль⁻¹), теоретическое значение напряжения (E° , В), величины удельной энергии для единицы массы и объема ($W_{\text{теор}}$, В·ч·кг⁻¹ и В·ч·л⁻¹), величины удельной емкости ($q_{\text{теор}}$, мА·ч·г⁻¹ и мА·ч·см⁻³ в расчете на металл).

Как уже отмечалось во введении, благодаря широкой распространенности, низкой цене, высокой теоретической удельной емкости сера является весьма привлекательным компонентом для ХИТ с участием щелочных металлов — лития, натрия или калия. В настоящее время из числа систем щелочной металл–сера коммерциализированы в ограниченном объеме только перезаряжаемые ХИТ на основе системы Na–S для использования при температуре выше 300°C. Их основное назначение — стационарные батареи для аккумуляции энергии, выравнивания графика нагрузок [7–9, 56–58]. При разработке

Таблица 4

Энергетические характеристики разрядно-зарядного процесса для систем щелочной металл–сера (пояснения в тексте)

Me	ΔG°	E°	$W_{\text{теор}}$		$q_{\text{теор}}$	
			мас.	объем	мас.	объем
Li	–432.6	2.24	2615	4289	3861	2062
Na	–357.8	1.85	1273	2363	1166	1128
K	–362.7	1.88	914	1590	686	587

аккумуляторов Na–S в «среднетемпературном» варианте в семидесятые–восьмидесятые годы прошлого века предполагалось их широкое применение для транспортных средств и в аэрокосмической технике, однако в дальнейшем основным объектом применения стали считать только стационарные батареи для аккумулирования энергии [7–9]. Центральной задачей в направлении совершенствования такого типа аккумуляторов является подбор твердого электролита на неорганической или органической основе, совместимого с расплавленными натрием и его полисульфидами и обладающего высокой ионной проводимостью [56–58]. Начиная приблизительно с 2013 г. появилось большее число исследований, показавших возможность применения системы натрий–сера для создания перезаряжаемых ХИТ, пригодных для работы при комнатной температуре. Был устранен основной недостаток — необходимость работы при относительно высокой температуре и сохранено главное достоинство — дешевые исходные материалы, природные запасы которых практически не ограничены. Подробно это рассмотрено в работах [8, 9], содержащих большое число ссылок на оригинальные исследования, выполненные преимущественно в Китае и Японии. Технология производства натрия высокой чистоты, пригодного для применения в качестве теплоносителя в атомных реакторах, хорошо известна [59]. Наряду с уже упомянутыми обобщениями [1–5, 9] аккумуляторам на основе системы литий–сера посвящен отдельный раздел в большом обзоре [60], обзоры [61, 62].

Высокие значения удельной емкости системы Li–S (в расчете на серу) $1675 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и удельной энергии $2300 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ в расчете на серный катод и литиевый анод [60] делают эту систему весьма перспективной, однако имеется целый ряд проблем с конструированием прежде всего серного катода. Одна из них заключается в довольно высокой растворимости высших полисульфидов лития (Li_2S_n , $n > 4$) в обычно применяемых растворах электролитов. Большое число исследований, рассмотренных в обзоре [60], посвящено изучению серного катода. Эта проблема имеет решения. Главная проблема, связанная с литиевыми батареями, заключается в высоких ценах на литий и его соли, ограниченности природных запасов лития.

Сделаем небольшое отступление. Свинец, запасы которого в природе не беспредельны (по приводимым в справочнике [63] данным, содержание свинца в земной коре $4\cdot 10^{-3}$, лития — $6.5\cdot 10^{-3}$ мас%), в широчайших масштабах более ста лет используется для производства свинцовых аккумуляторов. В цивилизованных странах благодаря хорошо поставленным сбору выработавших свой ресурс аккумуляторов и их

утилизации свинец многократно включается в сферу материального производства, относительно мало теряется в процессе промышленного использования [64, 65]. Сбор и переработка литиевых ХИТ представляются достаточно проблематичными.

Анализ состояния исследований ХИТ на основе систем литий–сера и натрий–сера позволяет предположить, что в обозримом будущем замена литиевых ХИТ на аналогичные по классу натриевые ХИТ хотя бы частично, вероятно, возможна. ХИТ на основе системы Na–S имеют больше шансов для коммерциализации, чем ХИТ на основе литий–сера.

В то же время коммерциализация калиевых ХИТ на основе систем K–S и K–O₂ даже для узкого круга стационарных объектов, несмотря на ценовые и некоторые энергетические преимущества, представляется маловероятной. Батареи с использованием металлического калия или его сплавов с натрием в жидком состоянии всегда будут более взрыво- и пожароопасны, чем натриевые или литиевые ХИТ. Да и промышленное производство калия существенно сложнее, чем натрия [14, 59].

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Морачевский Андрей Георгиевич, д.т.н., проф., главный научный сотрудник СПбГУ, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7122-9932>

Список литературы

- [1] Manthiram A., Fu Y., Chung S.-H., Zu C., Su Y.-S. Rechargeable lithium-sulfur batteries // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 11751–11787.
- [2] Manthiram A., Chung S.-H., Zu C. Lithium-sulfur batteries: Progress and prospects // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 1980–2006.
- [3] Nagao M., Imade Y., Narisawa H., Kobayashi T., Watanabe R., Yokoi T., Tatsumi T., Kanno R. // All-solid-state Li-sulfur batteries with mesoporous electrode and thio-LISICON solid electrolyte // *J. Power Sources.* 2013. V. 222. P. 237–242.
- [4] Rosenman A., Markevich E., Salitra G., Aurbach D., Garuch A., Chesnau F. F. Review on Li-sulfur battery systems: An integral perspective // *Adv. Energy Mater.* 2015. V. 5. Article N 1500212. P. 1–21.
- [5] Seh Z. W., Sun Y., Zhang Q., Cui Y. Designing high-energy lithium-sulfur batteries // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 5605–5634.

- [6] *Adelheim P., Hartmann P., Bender C.L., Busche M., Eufinger C., Janek J.* From lithium to sodium: Cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. V. 6. P. 1016–1055.
- [7] *Морачевский А. Г., Попович А. А., Демидов А. И.* Натрий–серный аккумулятор: новые направления развития // *Науч.-техн. ведомости СПбПУ.* 2017. Т. 23. № 4. С. 110–117.
- [8] *Морачевский А. Г., Демидов А. И.* Система натрий–сера: фазовая диаграмма, термодинамические свойства, электрохимические исследования, применение в химических источниках тока в расплавленном и твердом состояниях // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 5. С. 521–536 [*Morachevskii A. G., Demidov A. I.* Sodium-sulfur system: Phase diagram, thermodynamic properties, electrochemical studies und use in chemical current sources in the molten and solid states // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 5. P. 651–675].
- [9] *Морачевский А. Г., Демидов А. И.* Термодинамика и электрохимия систем литий–халькоген и натрий–халькоген. СПб: Лань, 2019. 204 с.
- [10] *Kim H., Kim J. C., Bianchini M., Seo D.-H., Rodriguez-Garcia J., Ceder G.* Recent progress and perspective in electrode materials for K-ion batteries // *Adv. Energy Mater.* 2017. Article N 1702384. P. 1–15.
- [11] *Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K.* Recent progress in rechargeable potassium batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2018. Article N 1802938. P. 1–45.
- [12] *Zhang W., Liu Y., Guo Z.* Approaching high-performance potassium-ion batteries via advanced design strategies and engineering // *Sci. Advances.* 2019. V. 5. eaav 7412. P. 1–13.
- [13] *Sangster J., Pelton A. D.* The K-S (potassium-sulfur) system // *J. Phase Equilib.* 1997. V. 18. N 1. P. 82–88.
- [14] *Морачевский А. Г., Белоглазов И. Н. Касымбаев Б. А.* Калий: свойства, производство, применение. М.: Руда и металлы, 2000. 192 с.
- [15] *Морачевский А. Г. Майорова Е. А.* Термодинамический анализ взаимодействия компонентов в системе калий–сера // *ЖПХ.* 2002. Т. 75. № 10. С. 1615–1619.
- [16] *Janz G. J., Rogers D. J.* Melting and premelting properties for a series of K polysulfides // *J. Chem. Eng. Data.* 1983. V. 28. N 3. P. 331–335.
- [17] *Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко. Вып. 10. Ч. 2. М.: ВИНТИ АН СССР, 1981. 441 с.*
- [18] *Letoffe J.-M., Joly R. D., Thoureu J., Perachon G., Bousquet J.* Determination of the enthalpies formation of K polysulfides // *J. Chim. Phys.* 1974. T. 71. N 3. P. 427–430.
- [19] *Johnson G. K., Steele W. V.* The standart enthalpy of formation of K₂S by fluorine bomb calorimetry // *J. Chem. Thermodyn.* 1981. V. 13. N 10. P. 985–990.
- [20] *Латимер В. М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954. 397 с.
- [21] *Морачевский А. Г., Сладков И. Б., Фирсова Е. Г.* Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб: Лань, 2018. 208 с.
- [22] *Воронин Г. Ф.* Оценка стандартной энтропии химических соединений // *ЖФХ.* 1970. Т. 44. № 12. С. 3013–3017.
- [23] *Bousquet J., Letoffe J.-M., Diot M.* Study of the thermal properties for K polysulfides between 298 and 700 K // *J. Chim. Phys.* 1974. T. 71. N 9. P. 1180–1184.
- [24] *Diot M., Letoffe J.-M., Prost M., Bousquet J.* Contribution to the study of K₂S₅ // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972. N 12. P. 4490–4493.
- [25] *Майорова Е. А.* Термодинамические свойства разбавленных растворов натрия или калия в различных жидких металлах и халькогенах: Автореф. канд. дис. Л., 1977. 15 с.
- [26] *Герасимов Я. И., Гейдерих В. А.* Термодинамика растворов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. 184 с.
- [27] *Crosbie G. M.* Thermodynamic and physical properties of molten K polysulfides from open-circuit voltage measurements // *J. Electrochem. Soc.* 1982. V. 129. N 12. P. 2707–2711.
- [28] *Морачевский А. Г., Шаривкер В. С., Клебанов Е. Б., Майорова Е. А.* Термодинамика взаимодействия калия с серой в расплавленном состоянии // *ЖПХ.* 1988. Т. 61. № 1. С. 2311–2314 [*Morachevskii A. G., Sharivker V. S., Klebanov E. B., Maïorova E. A.* Thermodynamics of potassium with sulfur in the molten state // *J. Appl. Chem. USSR.* 1988. V. 61. N 10. P. 2117–2119].
- [29] *Cleaver B., Davies A. J., Hames M. D.* The electrical conductivity of fused sodium and potassium polysulfides // *Electrochim. Acta.* 1973. V. 18. N 10. P. 719–726.
- [30] *Морачевский А. Г., Клебанов Е. Б., Шаривкер В. С., Ерофеева Г. И.* Катодная поляризация твердой сурьмы в расплавленном полисульфиде калия // *Электрохимия.* 1989. Т. 25. № 10. С. 1392–1393.
- [31] *Клебанов Е. Б., Шибаловская И. И., Морачевский А. Г.* Термодинамические свойства соединений калия с сурьмой // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* 1987. № 4. С. 35–37.
- [32] *Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценко И. Б.* Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 334 с.
- [33] *Sangster J., Pelton A. D.* The K-Sb (Potassium-Antimony) system // *J. Phase Equilib.* 1993. V. 14. N 4. P. 510–514.
- [34] *Морачевский А. Г., Бочагина Е. В.* Термодинамический анализ процессов сплавообразования в системе калий–сурьма // *ЖПХ.* 2000. Т. 73. № 11. С. 1790–1794.
- [35] *Морачевский А. Г., Демидов А. И.* Термодинамика и электрохимия сплавов сурьмы со щелочными металлами. СПб: Политех-пресс, 2018. 146 с.

- [36] *Schlesinger M. E.* Thermodynamic properties of solid binary antimonides // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 8066–8092.
- [37] *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.
- [38] *Lu X., Bowden M. E., Sprenkle V. L., Liu J.* A low cost, high energy density, and long cycle life potassium-sulfur battery for grid-scale energy storage // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 5915–5922.
- [39] *Xue L., Gao H., Zhou W., Xin S., Park K., Li Y., Goodenough J.* Liquid K-Na alloy enables dendrite-free potassium batteries // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 9608–9612.
- [40] *Xue L., Li Y., Gao H., Zhou W., Lü X., Kaveevivitchai A., Manthiram A., Goodenough J. B.* Low cost high energy potassium cathode // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 2164–2167.
- [41] *Liu Y., Wang W., Wang J., Zhang Y., Zhu Y., Chen Y., Fu L., Wu Y.* Sulfur nanocomposite as a positive electrode material for rechargeable potassium-sulfur batteries // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. P. 2288–2291.
- [42] *Hwang J.-Y., Kim H. M., Yoon C. S., Sun Y.-K.* Toward high-safety potassium-sulfur batteries using a potassium polysulfides catholite and metal-free anode // *ACS Energy Lett.* 2018. V. 3. N 3. P. 540–541.
- [43] *Hwang J.-Y., Kim H. M., Sun Y.-K.* High performance potassium-sulfur batteries based on a sulfurized polyacrylonitrile cathodes and polyacrylic acid binder // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. N 30. P. 14587–14593.
- [44] *Yu X., Manthiram A.* A reversible nonaqueous room-temperature potassium-sulfur chemistry for electrochemical energy storage // *Energy Storage Mater.* 2018. V. 15. P. 368–373.
- [45] *Gu S., Xiao N., Wu F., Bai Y., Wu C., Wu Y.* Chemical synthesis of K_2S_2 and K_2S_3 for probing electrochemical mechanisms in K-S batteries // *ACS Energy Lett.* 2018. V. 3. P. 2858–2864.
- [46] *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. N 36. P. 20584–20589.
- [47] *Ma S., Zuo P., Zhang H., Yu Z., Cui C., He M., Yin G.* Iodine-doped sulfurized polyacrylonitrile with enhanced electrochemical performance for room-temperature sodium-potassium sulfur batteries // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 5267–5270.
- [48] *Zhang Y., Lou J., Shuai Y., Chen K., He X., Wang Y., Li N., Zhang Z., Gan F.* A novel rechargeable potassium sulfur battery based on liquid alloy anode // *Mater. Lett.* 2019. V. 242. P. 5–8.
- [49] *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.
- [50] *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.
- [51] *Ma R., Fan L., Wang J., Lu B.* Confined and covalent sulfur for stable room temperature potassium-sulfur battery // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 293. P. 191–198.
- [52] *Peng H.-J., Huang J.-Q., Zhang Q.* // A review of flexible lithium-sulfur and analogous alkali metal-chalcogen rechargeable batteries // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 5237–5288.
- [53] *Medenbach L., Adelheim P.* Cell concepts of metal-sulfur batteries (Metal = Li, Na, K, Mg): Strategies for using sulfur in energy storage applications // *Top. Curr. Chem. (Z).* 2017. 375:81. P. 1–25.
- [54] *Eftekhari A., Jian Z., Ji X.* Potassium secondary batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. P. 4404–4419.
- [55] *Zu C.-X., Li H.* Thermodynamic analysis on energy densities of batteries // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 2614–2624.
- [56] *Hueso K. B., Armand M., Rojo T.* High temperature sodium batteries: Status, challenges and future trends // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 734–749.
- [57] *Kim H., Jeong G., Kim Y. U., Kim J. U., Park C. M., Sohn H. J.* Metallic anodes for next generation secondary batteries // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. N 23. P. 9011–9034.
- [58] *Kumar D., Kumar Rajouria S., Kuhar S. B., Kanchan D. K.* Progress and prospects of sodium batteries: A review // *Solid State Ionics.* 2017. V. 312. P. 8–16.
- [59] *Морачевский А. Г., Шестеркин И. А., Буссе-Мачукас В. Б., Клебанов Е. Б., Козин Л. Ф.* Натрий. Свойства, производство, применение / Под ред. А. Г. Морачевского. СПб: Химия, 1992. 312 с.
- [60] *Шиппер Ф., Аурбах Д.* Прошлое, настоящее и будущее литий-ионных аккумуляторов: краткий обзор // *Электрохимия.* 2016. Т. 52. № 12. С. 1220–1258.
- [61] *Yin Y.-X., Xin S., Guo Y.-G., Wan L.-J.* Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials, and prospects // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. N 23. P. 13186–13200.
- [62] *Lin Z., Liang C.* Lithium-sulfur batteries: From liquid to solid cells // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 936–958.
- [63] *Свойства элементов: Справ. изд. В 2 кн. Кн. 1 / Под ред. М. Е. Дрица. М.: Металлургия, 1997. 432 с.*
- [64] *Морачевский А. Г.* Физико-химия рециклинга свинца. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. 209 с.
- [65] *Морачевский А. Г.* Отработанные свинцовые аккумуляторы — важнейший источник вторичного свинца // *Науч.-техн. ведомости СПбГПУ.* 2014. № 4. С. 127–137.